

Non-Equilibrium Thermodynamics Kinetics

Prof. Dr. Frank Spahn

Lecture in summer semester 2018
and fall semester 2009-10, 2012-13, 2013-14

University Potsdam

Contents

1	”‘Pr”aambel”	7
2	Mathematische Vorbetrachtungen	9
2.1	Kompakte Schreibweise:	
	Vektoren & Tensoren	9
2.1.1	Vektoren & Dyaden	9
2.1.2	Das Nabla-Kalk”ul	10
2.1.3	Nacheinanderausf”uhrung von Differenzialoperationen	10
2.1.4	Krummlinige Koordinaten & Nabla-Kalk”ul	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
3	Phenomenology of Non-Equilibrium (NoEq)	39
3.1	Repetition: Phenomenology - Equilibrium	39
3.2	Non-Equilibrium Thermodynamics (NoEq - TD)	42
3.2.1	Irreversibility: homogeneous Systems	42
3.2.2	Irreversibility: inhomogeneous Systems	47
3.2.3	Balances – Inhomogeneous Systems	48
3.2.4	Entropy-Production & Onsager-coefficients	52
3.2.5	Navier-Stokes-Gleichung	60
3.2.6	Energy-balance	60
4	Statistical Description	61
4.1	BBGKY-Hierarchy	61
4.1.1	The Liouville Equation	61
4.1.2	BBGKY-Hierarchy	63
4.2	General kinetic concept	68
4.2.1	Restitution – The Boltzmann-Equation	71
4.3	The Cross-Section	74
4.3.1	Collision Dynamics	74
4.3.2	Sketch of Cross-Section/Quantum	77
4.3.3	Chapman-Enskog-Factor - Dense Systems	79
4.3.4	Inelastic Collisions	80
4.3.5	Particle Spins & tangential Restitution	81
4.4	Hydrodynamical Approximation	
	The H - Theorem	82

4.4.1	Collisional Averages	85
4.4.2	Solutions of the Nonlinear Boltzmann-Equation	88
4.5	Lineare Boltzmann-Gleichung	94
5	Stochastische Prozesse	99
5.1	Master Gleichung	99
5.2	Die Langevin Gleichung	100
5.3	Die Fokker-Planck Gleichung	100
6	Anhang	103

Literature

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.

Chapter 1

”‘Pr’aambel’”

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 herzuleiten. 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 müssen.

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, Hurrikans 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

Änderungen 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_α (ZG: Energie/Temperatur, Impuls, Masse, Ladung etc.) charakterisiert, die von sogenannten *thermodynamischen Kräften* X_α (Abhängigkeiten der Entropie von den ZG's Z_β) 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* η, ζ die den Impulsstromtensor $\hat{J}_{\vec{p}}$ in einer Gas oder Flüssigkeitströmung kennzeichnen – oder auch die *Wärmekapazität* κ , 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.

Chapter 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)

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

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

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

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

in ganz bestimmter Weise transformieren:

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

Relation (2.4) könnte man in einer Übung zeigen.

Doppelt Skalares Produkt

Das doppelt skalare Produkt ($:$) ist die Verknüpfung zweier Tensoren, die schließlich ein Skalar liefert. Zwei beliebige Tensoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ 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 Merkgel zur Erstellung der Kronecker-Symbole gilt: Es wirken zunächst die am dichtesten beieinander stehenden Einheitsvektoren aufeinander. An dieser Stelle entsteht dadurch δ_{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 größten 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

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

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

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

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

aus dem Induktionsgesetz der *Maxwellschen* Gleichungen. ε_{ijk} ist der vollständig antisymmetrische 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 Poissonsgleichung 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 $\vec{u}(\vec{r}, t)$ begeben. 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

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

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

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

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

in diesem Fall die Volumen”anderungsleistung in einem Gas oder Fluid mit dem Druck p .

2.1.4 Krummlinige Koordinaten & Nabla-Kalk”ul

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

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

wechselse.

Die Einheitsvektoren $\vec{e}_{q_\nu}$ und die Skalenfaktoren g_ν f”ur 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-Kalk”ul ist dann mit

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

gegeben, was in einer **”Ubungsaufgabe** nachvollzogen werden sollte [**Gleiches gilt f”ur die folgenden Ausdr”ucke** – man beachte, dass nach Gln. (??)-(2.26) die Einheitsvektoren *mit abgeleitet werden m”ussen*]. 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 Nacheinanderausf”uhrung zun”achst 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 n”otigen Differentialausdr”ucke ”uber Anwendung des Nabla-Kalk”uls in speziellen krummlinigen Koordinaten aufstellen.

Der Vorteil des Nabla-Kalk"uls besteht in seiner Unabh"angigkeit von der Wahl der Koordinaten.

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

Einschub – krummlinige Koordinaten.

Felder

Skalare Felder: $\Phi(x, y, z)$ ordnen jedem Raumpunkt (x, y, z) ein Skalar Φ 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 gr"o"sten Steigung an.

Die Divergenz eines Vektor-Feldes ist ein Ma"s f"ur den Fluss der Vektorgri"o"se in jedem Raumpunkt, d.h. die Divergenz mi"st die Quell- bzw. Senkenst"arke eines Vektorfeldes ($\text{div } \vec{A} > 0 \rightarrow \text{Quelle}$, $\text{div } \vec{A} < 0 \rightarrow \text{Senke}$).

Die Rotation eines Vektor-Feldes ist ein Ma"s f"ur die Wirbelst"arke eines Vektorfeldes.

Einige n"utzliche Formeln:

$$\nabla * (A + B) = \nabla * A + \nabla * B \quad (2.30)$$

$$(2.31)$$

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

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

Mehrfachanwendung des Nabla-Operators und Laplace-Operator

Laplace-Operator (Skalar)

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

Weitere Mehrfachausf"uhrungen des Nabla-Operators sind:

$$\text{div}(\text{grad } \Phi) = \nabla \cdot (\nabla \Phi) = \Delta \Phi = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Phi + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Phi \Rightarrow \text{(Skalar)}$$

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

$$\text{rot}(\text{rot } \vec{A}) = \nabla \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \Delta \vec{A} \Rightarrow \text{(Vektor)}$$

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

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

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

Zylinderkoordinaten

Definitionen der Koordinaten, Einheitsvektoren und des Nabla-Kalk"uls:

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

Gradient, Divergenz und Rotation

$$\text{grad } \Phi = \nabla \Phi = \frac{\partial}{\partial r} \Phi \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi \vec{e}_\phi + \frac{\partial}{\partial z} \Phi \vec{e}_z$$

$$\text{div } \vec{A} = \nabla \cdot \vec{A} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r A_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} A_\phi + \frac{\partial}{\partial z} A_z$$

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

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:

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

– Ausdrücke, die ebenfalls in der Hydrodynamik bzw. Kontinuumsmechanik 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 unabh"angige ZG: x_1, x_2 und die davon abh"angigen Variablen y_1, y_2 . Des Weiteren soll es sich um ZG's handeln, also deren "Anderungen 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 (4.52)-(2.52) lauten in kompakter Form

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

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

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:

$\Rightarrow$ schreiben die Darstellungen (4.52) & (2.52) in vektorieller Form im Zustandsraum der unabh"angigen ZG's ($\Rightarrow$ **fakultative "Ubung:** Beispiel krummliniger Polar- bzw. Kugelkoordinaten).

Ein exakter differenzialgeometrischer Beweis kann in Monographien der Differenzialgeometrie 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

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

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

$$\text{relativen H\"aufigkeiten:} \quad p(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{N_A}{N} \right)$$

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** f"ur Elementarereignisse!!
 $\Rightarrow$ wichtige Voraussetzung bei der statistischen Mechanik.

W"urfel: Elementarereignisse $p(1) = \dots = p(6) = 1/6$ (weil 6 identische Seitenfl"achen)

2. Wurf er"offnet wieder 6 M"oglichkeiten $p = 6^{-1} \times 6^{-1} = 1/36$, weil der Wurf von 2 W"urfeln 36 m"ogliche Ausg"ange hat $\Leftrightarrow$ vorausgesetzt es handelt sich um **unkorrelierte Ereignisse = Elementarereignisse**.

Unabh"angige 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 gem"a's

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

d.h. jeder gegenw"artige Zustand ($n \rightarrow x_n, t_n$) wird nur durch den direkten Vorg"angerzustand ($n-1 \rightarrow x_{n-1}, t_{n-1}$) bestimmt. M. a. W. die gesamte Vorgeschichte ist bis auf diesen letzten Ist-Zustand ohne Bedeutung f"ur 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 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 Γ , 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:

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

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) Phasenraumvolumenelement (klassische Statistik): z.B. $\Delta \vec{\Gamma} = h^f$, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ist, f benennt Freiheitsgrade eines Grundelements (Atom, Molekül) des Systems $\Rightarrow$

Punktmasse: $f = 3$, Hantelmolek"ul $f = 5$ etc.; (**fakultative "Ubung:** wieviel Freiheitsgrade hat eine homogene (starre) Kugel als Modell f"ur ein Atom?). Des weiteren ist auch noch n"otig, dass die Ergodenhypothese erf"ullt ist, die besagt, dass das System auch jedem beliebigen Punkt im Phasenraum (PR) im Laufe der Zeit beliebig nahekommt.

Sind diese Voraussetzungen nicht erf"ullt – z.B. das System h"alt sich in dem f"ur ihn zug"anglichen 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 eingef"uhrt werden. Dann sind die o.g. Definitionen die folgenden Stieltjes-Integrale bzgl. des WK-Ma"sses $d^n\mu$. Oft kommt man mit Renormierungen weiter. Die Verteilungsfunktion und deren Momente sind dann mit (der Einfachheit halber w"ahlen wir im Folgenden 1D) folgenden Ausdr"ucken 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:

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

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

F"ur unsere Zwecke – der statistischen Thermodynamik des GGW's und des NGGW's – bei der es sich meistens um die Bewegung von Molek"ulen, Atomen oder anderen konservativ wechselwirkenden Teilchen handelt, ist meistens eine WK-Dichte formulierbar, so dass komplexe mathematische Methoden nicht angewendet werden m"ussen. M.a.W. im Folgenden gehen wir stets davon aus, dass immer eine Dichte ρ 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 f"ur viele Berechnungen im Rahmen der statistischen Physik sehr von Nutzen sind.

Existiert eine Funktion $y = f(x)$, dann kann man f"ur 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 "uber die Jacobi-Determinante wissen, kann man Gl. (2.91) f"ur 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 Gr"o"sen als Erwartungswerte von Verteilungen dargestellt werden k"onnen.

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, Molek"ule etc.) abh"angen und wie die gesuchten Verteilungen von solchen Schwankungen beeinflusst werden. Um das Ergebnis vorweg zu nehmen – die Aussagen werden um so genauer, desto gr"o"ser die Zahl der Freiheitsgrade ist. In der Grenze erh"alt man eine nahezu unver"anderliche Gau"s-Verteilungen der Mikrozust"ande. Als wichtig wird sich erweisen, dass die schon "ofter erw"ahnten *a priori* WK's vorab physikalisch begr"undet werden k"onnen – also bekannt sind. Daraus k"onnen dann die Wk-Dichte und daraus folgende Mittelwerte, Varianzen etc. f"ur einige wenige makroskopische td-Variablen bestimmt werden. Das ist der Schl"ussel f"ur die mikroskopische Beschreibung von td-Systemen. Das folgende simple Beispiel ist deshalb von besonderer Bedeutung f"ur 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 Molek"ulen – befinden m"oge. 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 da f"ur, 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 vern"unftig 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 ρ , wie z.B. die Eigenwerte des Dichteoperators). Damit dr"angen 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 zuf"alligen Plazieren eines Teilchens das Volumen V_1 zu treffen. Komplement"ar 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 $p_g = p + q = 1$.

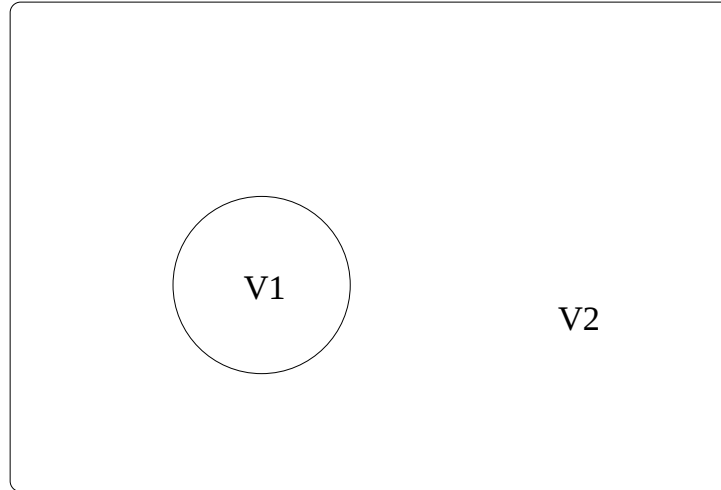


Figure 2.1: Gesamtsystem inklusive des Teilsystems unseres Interesses.

Nach den eingangs genannten Gesetzen der WK Rechnung ist das zuf"allige/unabh"angige Plazieren von N -Teilchen, wobei davon n in V_1 und $N - n$ in V_2 zu liegen kommen sollen, mit der Wahrscheinlichkeit

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

gegeben. Das w"urde z.B. auf ein ideales Gas zutreffen, bei die Molek"ule nicht miteinander wechselwirken.

Als Normierung muss nat"urlich 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 f"uhrt

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

der die Zahl angibt n Teilchen aus einem Satz von N zu ziehen (die dann dem Volumen V_1 zugerechnet werden). Damit wird Normierung

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

wie es sein muss ("Ubung: Binominalsatz).

Damit ist mit den Annahmen f"ur die *a priori* WK's eine WK-Dichte physikalisch vern"unftig konstruiert worden, womit wir nun die Momente $\langle n \rangle$ und $\langle \Delta n^2 \rangle$ berechnen k"onnen. Dazu bedienen wir uns eines Tricks, der deren Berechnung stark vereinfacht, es ist n"amlich

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

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, erh"alt 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 f"ur gro"se Teilchenzahlen sehr scharf sind.

Im Folgenden wollen wir die Binomial-Verteilung $\rho(n)$ f"ur sehr gro"se N, Np n"ahern. Dazu bedienen wir uns der Stirlingschen Formel

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

Man kann diese N"aherung herleiten, indem man die Summe $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N$ als Integral n"ahert $\sum \Delta x \ln x \rightarrow \int_0^N dx \ln x = N(\ln N - 1)$ (hier wurde $\Delta x = 1$ gesetzt).

Damit wird f"ur 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. Daf"ur ben"otigen 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 Teilsystemen 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 gro"ser Allgemeinheit f"ur die Beschreibung einfacher NGGW-Zust"ande und zudem relativ einleuchtend zu begründen.

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

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

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

Die Gr"o"se $\mathcal{W}(b|a)$ bezeichnet die "Ubergangs-WK f"ur Teilchenspr"unge von a nach b . Damit dr"uckt die Integralgleichung nichts anderes aus, als eine Ratengleichung f"ur 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 n"achsten Kapitel zeigen werden, entspricht dieser Zustand dem Maximum der Entropie.

Wir nehmen nun an, dass wesentliche Spr"unge nur in der N"ahe von x (also $y = 0$) zu erwarten sind, also, dass die "Ubergangs-WK's nur vom Abstand zum betrachteten Punkt y abh"angen, 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 m"ussen, 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 erh"alt

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

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 "uber die gesamte y -Achse ebenfalls zu Null wird.

Es verbleibt das 1. Integral ergibt sich zu

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

Diese Beziehung in Gl. (2.114) eingesetzt ergibt die ph"anomenologische Diffusionsgleichung (2.111) f"ur 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)-Zust"ande wobei die Zustandsgr"o"se 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 ν 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 "Ubergangs-Wk'n W_{nm} der Zust"ande f"ur $m \rightarrow n$. Entscheidend ist die Symmetrie $W_{nm} = W_{mn}$, die aus der Invarianz der Mikro-Dynamik (Hamilton / Schr"odinger) bzgl. zeitlicher Inversion $t \rightarrow -t$ folgt. Gleichung (2.116) stellt simpel die Bilanz

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

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. Stationarit"at – woraus unmittelbar

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

die Konstanz der Verteilung ablesbar ist, d.h. die Verteilung "andert 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 Gr"o"se 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 Gr"o"se

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

und bilden deren zeitliche "Anderung 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 "Ubergangswahrscheinlichkeiten $W_{kl} = W_{lk}$ kann man daf"ur 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 f"ur 2 F"alle:*

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

Man erh"alt f"ur a) $A > B \Rightarrow f(A, B) \leq 0$ aber ebenso f"ur 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

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

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

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

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 $\langle E \rangle \leq H \leq \langle E \rangle + AE$ (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 bezieht 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 groß) 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 ΔF_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 müssen 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 δn_i variiert werden. Zudem wird die Bedingung (2.123) variiert und mit einer Lagrange-Multiplikator λ 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 ω_i werden als konstant angesehen $\Rightarrow$ Partitionierung der Hyperfläche in gleich große Flächenelemente) 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

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

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 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 Gauß-Verteilung (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:

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

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. F"ur letztere formulieren wir zun"achst die Kraft pro Fl"ache, die die Molekel des idealen Gases auf eine Au"senwand des Beh"altnisses, in dem das Gas eingeschlossen sein m"oge, aus"uben:

$$p = \left| \frac{d\vec{F}}{d\vec{A}} \right| = \frac{\text{Zahl} \times \text{Impuls"anderung}}{\text{Zeit} \times \text{Fl"ache}} . \quad (2.129)$$

Die Kraft wird durch die Impuls"anderung jener Teilchen auf eine Seitenwand hervorgerufen, die in der Zeit δt auch diese erreichen (siehe Abb. 2.1). Somit erzeugen alle Teilchen, die auf mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ auf die Fl"ache dA_x auftreffen den Kraftsto"s

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

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

Der Faktor dV/V beziffert die Teilchen, die mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ innerhalb der Zeit δt die Fl"ache dA_x erreichen werden. Wiederum ist die Zahl der Teilchen im Geschwindigkeitsvolumen $d^3\vec{v}$ um die Geschwindigkeit $\vec{v}$ durch die Gau"s-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, "uber 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 f"ur Gau"s in "Ubung 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 f"ur die Zustandsgleichung des idealen Gases den Ausdruck

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

erhalten.

In "ahnlicher Weise verfahren wir bez"uglich der kalorischen Zustandsgleichung, bei der wir den Wert der mittleren kinetischen Energie f"ur alle N Teilchen bestimmen m"ussen

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

Diese Ergebnisse zusammenfassend, k"onnen wir also f"ur die thermische und kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases die bekannten Beziehungen

$$\boxed{p V = N k T ; \quad U = \frac{3}{2} N k T \quad ,} \tag{2.137}$$

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

Chapter 3

Phenomenology of Non-Equilibrium (NoEq)

3.1 Repetition: Phenomenology - Equilibrium

An dieser Stelle sollen nochmal die grundlegenden Gleichungen der phänomenologischen GGW-TD wiederholt werden. Allen voran sind insbesondere die thermodynamischen Potenziale 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):

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

$$dU \leq T dS - p dV . \quad (3.2)$$

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

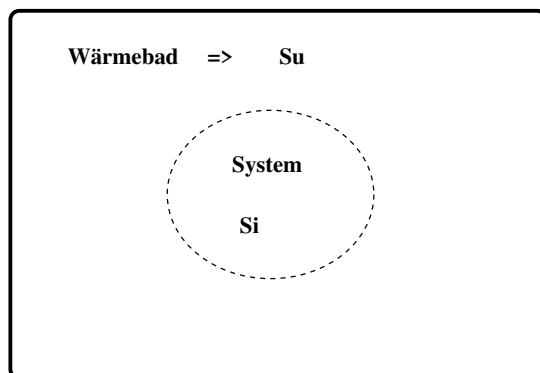


Figure 3.1:

Die enorm wichtige Beziehung $dS \geq 0$ f"ur 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 W"armerbad (Entropie S_u) besteht (siehe Abb. 3.1). Im W"armerbad sollen nur reversible Prozesse, $dS_u = 0$, ablaufen k"onnen, im System seien aber auch irreversible Zustands"anderungen gestattet: isolierte man es von der Umgebung, g"alte $dS \geq 0$ – 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 f"ur das wir schreiben k"onnen:

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

Das Untersystem kann mit der Umgebung (W"armerbad) Energie, Arbeit usw. austauschen. Z.B. verrichten wir Arbeit δA oder geben W"arme δQ reversibel an die Umgebung ab, d. h. womit gilt $-\delta Q = \delta Q_u$ an die Umgebung reversibel "zugef"uhrte" – d.h. vom System abgegebene – W"arme. Diese W"armeenergiebetrag f"uhrt zur Entropiezunahme in der Umgebung

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

Die Gesamtentropiezunahme gem"a"s 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 Zustands"anderung f"ur 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 Irreversibilit"at zu $\delta Q < T dS$ kann nach Clausius f"ur die Arbeitsleistung formuliert werden

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

Das bedeutet, dass bei irreversiblen Vorg"angen ein h"oherer Arbeitsaufwand betrieben werden muss. Das Motto "wer gut schmirt, der gut f"ahrt" meint nichts anderes, als die Minimierung irreversibler/dissipativer Prozesse, so dass nahezu aller Energieaufwand (W"arme, chemische Energie) z.B. in Bewegung statt in W"arme umgewandelt werden kann.

Doch leider heizen wir mit unseren Verbrennungskraftmaschinen (Flugzeuge, Fahrzeuge aller Art) mehr den Planeten, als dass wir den gew"unschten Effekt – n"amlich 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 – grüßlich zu überdenken haben!

Zurück zu den 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 St-Bedingungen über Legendre-Transformationen für dazugehörige Potentiale abgeleitet werden, die da lauten:

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

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 Physikern Bei Guten Taten

Der lose Spruch hilft folgende totale Differenziale für die Potenzialänderungen abzuleiten

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

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

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 μ gültig – sonst sind noch Terme μdN 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):

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

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

3.2 Non-Equilibrium Thermodynamics (NoEq - TD)

Non-Equilibrium systems are characterized by energy-, heat-, and mass transports or also transformations. Usually these system are nomore homogeneous in space and time. Sometime one may recognize stationary systems which may be achieved by balancing non-equilibrium fluxes of the crucial extensive (entropy) state-variables Z_i and additional investment of either energy or matter.

Attention: A stationary state is NOT necessarily an equilibrium state! Decisive is the fact that the entropy is always growing, i.e. it does not have reached the maximum. We will focuss on such situations usually in the following.

At a first attempt, we will consider strongly generalized, but simplified situations, e.g. homogeneous Non-equilibrium systems which are suitable to introduce/define terms and relations in a relatively simple way. To this aim we assume, that the entropy S of our system may depend on a n-tupel of independent state-variables $\{Z_i\} = (Z_1, \dots, Z_n)$: that is $S(\{Z_i\})$.

First, we derive here – based upon the *Gibbs' fundamental equarion* following form of the entropy-production:

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

which consitutes a positive semi-defnite form of the thermodynamic forces $X_{\alpha} = \partial S / \partial X_{\alpha}$, and whose coefficients are the Onsager-Parameters $L_{\alpha\beta}$, defining the thermodynamical fluxes in linear approximation: $J_{\alpha} = \sum L_{\alpha\beta} X_{\beta}$.

Analogously we describe the more general inhomogeneous systems by using balance equations for energy, momentum and mass and will obtain again a corresponding quadratic *Onsager-Entropie-relation* (3.9) - which is again founded on the *Gibbs' fundamental equation*

Finally we briefly sketch the properties of the *Onsager*-coefficients, which we will be later determined/calculated with the kinetic theory.

3.2.1 Irreversibility: homogeneous Systems

General Balance-Equations

Zun"achst wenden wir uns allgemeinen Bilanzen der wesentlichen extensiven Gr"o"sen Z zu — z.B. der Entropie S , der inneren Energie $U = E$ sowie der Molzahlen n_k beteiligter Stoffkomponenten k . Dabei beachten wir, das die Gr"o"sen sowohl im Innern des Systems generiert oder vernichtet ($d_i Z$) werden oder aber auch "uber dessen Grenzen hinweg ($d_e Z$) in die oder aus der Umgebung transportiert werden k"onnen

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

Allerdings laufen irreversible NGGW-Prozesse nicht adiabatisch langsam wie bei GGW-Vorg"angen ab. Hier m"ussen also totale (substantielle - s. n"achster 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 Quellst"arke und Φ_Z Transportff"usse der Gr"o"se Z "uber 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 :

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

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

Intermezzo: Selbstorganisation:

Die Entropie-Bilanz liefert eine entscheidende Bedingung f"ur Strukturbildung bzw. Selbstorganisation (Instabilit"aten von Zust"anden). 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):

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

Hier k"onnen wir schon einmal f"ur die Quellen die beiden thermodynamischen Haupts"atze 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_α (Gl. [3.13]) unterliegen die Fl"usse Φ_α im Allgemeinen nicht solch strikten Zw"angen sondern wird von der Einbettung des Systems in seine Umgebung bestimmt.

Im Folgendem werden wir uns den Massen- bzw. Stoffbilanzen zuwenden, die chemische Reaktionen "uber deren st"ochiometrischen Bilanzen charakterisieren und die in die Entropieproduktion P des Systems eingeht. Dazu f"uhren wir die st"ochiometrischen Koeffizienten ν_{kr} f"ur die Stoffkomponente k ein.

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

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

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

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

Now we will introduce another parameter ξ_r , which measures the masses (Mol-numbers) of species r involved in the reaction – e.g. the values $\xi_r = 1, 2, \dots, n$ label the mol-numbers used as precursors as well as resulting as reaction-product. That means in other words: $\xi_r = 1, 2, \dots$ denote that $\xi_r \nu_{kr}$ components k of the chemical reaction r have been used/produced. That means, ξ_r increase with time (the longer the reaction r lasts, the more precursors and reaction-products are involved). $\dot{\xi}_r = d\xi_r/dt = V\omega_r$ denotes the rate/speed of the reaction components r ; ω_r is the related reaction-speed density — V is the volume of the system.

With these presumptions we can formulate the sources and the sinks of each component k of the system

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

as the sum over all R reactions.

With the balances(3.11) and (3.16) we draw first conclusions for systems under different conditions:

- fully insulated system: $Q_U = 0$ & $\Phi_U = \Phi_S = 0$, BUT: $\mathcal{P} \geq 0$;
- closed system, i.e. energy/work-exchanges allowed: $\delta Q \neq 0$; $\delta A \neq 0$):

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

- open -, BUT *stationary* system: $\Rightarrow \frac{d}{dt} \rightarrow 0 \Rightarrow \Phi_Z = -Q_Z$; i.e. fluxes have to exactly balance sources/sinks! $\Rightarrow$

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

Especially the entropy-balance is of crucial interest – for instance, in the case that the entropy-export exceeds the internal production, i.e. $-\Phi_S \geq Q_S = \mathcal{P}$ a necessary condition for structure-formation is met, for instance those ones for the origin of life!

Entropy balance: homogeneous model-systems

In order to formulate these balances, it is advantageous to define *intensified state-variables* – e.g. densities of entropy-production, concentrations & mass-densities (instead of absolute molecule numbers N), as well as flux-densities:

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

For the description of inhomogeneous systems these quotients have to be replaced by differential quotients, discussed in the next Subsection!

The entropy-production-density σ is the central quantity for the phenomenology of *irreversible processes*, and the internal entropy-balance can be written by the use of the *Gibbs fundamental Equation* for the volume V as

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

Some **remarks** about the **internal work** contribution $\delta_i A$: this is the purely *dissipative* part of work which is exclusively spent for the *increase* of entropy by producing just internal heat by, for instance, friction, viscous shear a.s.o. It is suitable to define this part as $-\delta_i A = \delta A_{diss} = \delta Q > 0$ as the *dissipative entropy-producing* part of work. As an example we will mention the heat produced by an electrical current $\vec{J}_q \cdot \vec{E} \propto \vec{J}_q \cdot \vec{E}$, or also imagine frictional heat by annihilation of work internally in the system – they are all of the form: *flux-density(momentum flux) · thermodynamische-Kraft* (more example will follow).

With all this the entropy balance reads:

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

Using the definition for the changes of the concentrations of the component k ,

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

with the reaction-speed (mass-exchange of reactions per time) $\dot{\xi}_r = V \omega_r$ and the affinity $A_r = -\sum_k \nu_{kr} \mu_k$ one may write for the entropy-production:

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

The second term already has the form of the sum of products between thermodynamic forces $X_r = A_r/T$ and fluxes resp. changes of extensive (but intensified) quantities ω_r . The dissipative work respectively produced heat does have the same form as well – e.g. current times electric field force $\vec{j} \cdot \vec{E}$ – generally a product of momentum-fluxes $\vec{J}_k$ and corresponding forces $\vec{F}_k$ is found.

Consequently one obtains for the dissipative work $\delta_i A_{diss} = V \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k dt$ and with it for the entropybalance

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

Summands of the products of generalized *thermodynamical forces* and *-fluxes*. It has to be noted that the number of summands of spatial dimensions 3 of the mechanical part of

each component k can be written as $\vec{F}_k \cdot \vec{J}_k = (J_{k_x} F_{k_x} + J_{k_y} F_{k_y} + J_{k_z} F_{k_z})$.

Generally the internal entropy-production can be written in dependence of N different state-variables Z_α as an expansion:

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

with the *thermodynamical forces* and *thermodynamical fluxes* defined as

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

The entropy-density is defined by s , and the forces, labeled by X_i , force the system away from equilibrium, whereas the fluxes J_i seek to bring the system back to equilibrium.

Remains the crucial question of how the td fluxes J_k depend on the forces X_k ? It is seems to be plausible, no td-forces $X_k \rightarrow 0$, no necessity for the fluxes $J_k \rightarrow 0$. This suggests an expansion around the td-equilibrium

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

where in the simplest casest the linear term shuld suffice (right hand side of Eq. (3.25)). The linear coefficients $L_{\alpha\beta}$ are named according their inventor *Lars Onsager* (Nobelprice chemistry 1968).

The linear relations (3.25) inserted in the entropy-production (3.23) gives with the 2. law (3.13) the *positive semi-definite* quadratic form

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

The eigen-values of the matrix (tensor) $L_{\alpha\beta}$ have to fulfil the conditions $\lambda_i \geq 0$ – and, we will prove later (detailed balance of mikroprozesses) – they are symmetric:

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

Prigogine's criterium for Evolution:

Prigogine investigated the linear stability of stationary, irreversible prozesses, whose entropieproduction, td-forces & fluxes are denoted by $\sigma^{(0)}$, $X_\alpha^{(0)}$ und $J_\alpha^{(0)}$, respectively. To this aim, we will vay the td-forces δX_α – disturbing the system in this way. First, we will expand theexpression of the disturbed entropy-production:

$$\begin{aligned} \delta\sigma &= \sigma - \sigma^{(0)} = \sum_{\alpha\beta} \{L_{\alpha\beta}(X_\alpha + \delta X_\alpha)(X_\beta + \delta X_\beta) - L_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta\} \\ &= \sum_{\alpha\beta} \underbrace{\left\{ L_{\alpha\beta} \left[X_\alpha^{(0)} \delta X_\beta + X_\beta^{(0)} \delta X_\alpha \right] \right\}}_{\text{lineare Näherung}} + \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta} \delta X_\alpha \delta X_\beta . \end{aligned} \quad (3.28)$$

For the stationary state $\dot{\sigma}^{(0)} = \sum L_{ij}[X_i^{(0)}\dot{X}_j^{(0)} + X_j^{(0)}\dot{X}_i^{(0)}] = 0$ in the linear approximation one has to require that the time-derivatives have to vanish, in order to ensure stationarity. Reminding the definition of the time-derivative $[X(t + dt) - X^{(0)}(t)]/dt \rightarrow \dot{X}^{(0)}$ and identifying the difference in the numerator as $\delta X^{(0)}$, then one may conclude that $\dot{\sigma}^{(0)} = 0$ equals $\delta\sigma^{(0)} = 0$ in linear approximation – i.e. the first term in Eq. (3.28) is **Zero**. It becomes clear, that only non-linear terms contribute to $\delta\sigma$.

Because of the positive definiteness of $\delta\sigma$ in Gl. (3.26), it must be

$$\delta\sigma \geq 0 \quad (3.29)$$

also positive semi-definite. This has direct consequences for the stability of the *stationary Noneq-state* $\Rightarrow$ *Theoreme of Prigogine (1947)*. The positive contribution $\delta\sigma \rightarrow \delta\sigma^{(0)} = 0$ approaches via

$$\dot{\sigma} \leq 0 \quad (3.30)$$

with decreasing entropy-production to the stationary state ($\delta\sigma^{(0)} = 0$ und $\dot{\sigma}^{(0)} = 0$), i.e. entropy-production decreases asymptotically to a *Minimum*. In other words: all spontaneous process – changes of X_α and J_α in approaching the Equil. – are forced to proceed with decreasing entropy-production $\Rightarrow \delta\sigma$.

In turn this means, that stationary irreversible NonEul-Processes are automatically linearly stable!

On the other hand, that means that non-stationary, irreversible evolutionary processes – e.g. life and their mutations and evolution – can NOT be described with a *linear theory* expanded around the equilibrium. Such processes take place far from equilibrium and are highly non-linear resp. unpredictable.

3.2.2 Irreversibility: inhomogeneous Systems

The central equation for the phenomenology of NonEq is again Gibb's fundamental-Eq. (3.8) – with the difference that total differentials do not make sense anymore. Here, all state-variables are time-spatial fields, for instance the entropy $S(\vec{r}, t)$, whose changes have to be quantified with phenomenology theory.

Formally, we can write for the substantial derivative

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla S \quad (3.31)$$

where the last term characterizes that part of the entropy change carried by the advective motion.

In principle one is led to balances of the form, as here for the entropy

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_S = q_S = \sigma. \quad (3.32)$$

In the following, with small letters we denote intensified quantities, as for example: the operation $s = dS/dV$ transforms the extensive value S into an intensified, specific entropy-density $s(\vec{r}, t)$. Furthermore, fluxes of extensive values Z are denoted by $\vec{J}_Z$ and the corresponding source- or sink density q_Z .

Essentially for internal spontaneous irreversible processes occurring in the system is the **entropy-production** on the right hand side of Eq. (3.32)

$$q_S = \sigma = \frac{1}{V} \frac{dS}{dt} = \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \rightarrow 0 \quad (3.33)$$

X_{α} : thermodynamic forces (e.g. temperature- and density-gradients)

J_{α} : thermodynamic currents (e.g. heat- and diffusion-fluxes)

a quantity, which contains all dissipative irreversible processes – we will derive in the following. To this aim we will formulate the *Gibb's fundamental equation* by using the balances of energy and momentum in order to quantify the entropy-balance and to identify all contributions for production term $\sigma = q_S$.

3.2.3 Balances – Inhomogeneous Systems

Once a system is disturbed, i.e. it occupies a Non-equilibrium state which corresponds to active internal entropy-productions $\sigma \geq 0$ which result in fluxes/currents of physical state values (momentum, energy, entropy etc.) being an expression for the tendency of the system to re-establishing the Equilibrium – so called balancing processes marking the path to equilibrium. By formulating balances, these processes can be quantified.

Consequently, our next goal is to find an expression of the *Gibb's fundamental equation* (including the time-changes) for inhomogeneous systems.

To this aim we consider an extensive state-value-field $Z(\vec{r}, t)$ and define a corresponding *specific density* as an intensified *state value* as:

$$\begin{aligned} z(\vec{r}, t) &= \frac{dZ}{dV} \\ \frac{dZ}{dM} &= \frac{dZ}{dV} \frac{dV}{dM} = \frac{z}{\varrho} \end{aligned} \quad (3.34)$$

The *totale differential* of the density then reads

$$dz = \frac{\partial z}{\partial t} dt + \frac{\partial z}{\partial \vec{r}} \cdot d\vec{r} = \frac{\partial z}{\partial t} dt + (\nabla z) \cdot d\vec{r} \quad (3.35)$$

with the *substantial derivative*:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\partial z}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla z. \quad (3.36)$$

With a volume V of the system under consideration and with the surface-element $d\vec{F}$ normal to the surface being the border of V , i.e. ∂V , and with fluxes/currents $\vec{J}_Z$ of the value Z we obtain the time-evolution of the quantity Z in the volume V :

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{d_i Z}{dt} + \frac{d_e Z}{dt},$$

here we again encounter the inner- and outer contributions of changes of Z — with the difference, that we have also to consider spatial derivatives. The quantity Z can now be

changed due to internal sources q_Z as well as via transport in or out of the system via its border ∂V quantified by

$$\frac{d_e Z}{dt} = - \oint_{\partial V} \vec{J}_Z \cdot d\vec{F} \stackrel{\text{Gau}''\text{s}}{=} - \int_V \nabla \cdot \vec{J}_Z dV \quad (3.37)$$

$$\frac{d_i Z}{dt} = \int_V dV q_Z \quad (3.38)$$

where in the upper line we have applied the Gau''s integral law. Using the density z we can write for the total change of Z :

$$\frac{dZ}{dt} = \int_V dV \frac{\partial z}{\partial t}, \quad (3.39)$$

so that we can finally write

$$\int dV \left[\frac{\partial z}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_z - q_z \right] = 0. \quad (3.40)$$

Because this equation holds for all possible volumes of our system, meaning that the bracket under the integral must vanish, giving for the balance of Z :

$$\boxed{\frac{\partial z}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_Z - q_Z = 0 \quad \text{differential balance equation}} \quad (3.41)$$

As a first example we will consider the mass-conservation, i.e. $Z = m$. If we do not consider chemical reactions of different components of the system – for simplicity we assume that there is only 1 component of fluid or gas – there are no sources and sinks of mass, i.e. the source term takes $q_m = 0$. The only flux of mass is $\vec{J}_m = \rho \vec{v}$, and thus, with this the conservation of mass reads

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad \text{continuity equation}} \quad (3.42)$$

where $\rho \vec{v}$ comprises the momentum density.

However, how could we bring such types of balances of extensive values (S, m, U , e.g. Eqs. (3.41)) in a form of the Gibbs fundamental equation of equilibrium. We have reformulate the differential balances by total time-derivatives. For this purpose the specific balances are suitable – i.e. remember the specific (per mass unit) densities z/ρ .

To this aim it needs a few mathematical manipulations:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho} \frac{\partial z}{\partial t} &= \partial_t \left(\frac{z}{\rho} \right) - z \partial_t \frac{1}{\rho} = \partial_t \left(\frac{z}{\rho} \right) + \frac{z}{\rho^2} \partial_t \rho \\ &\stackrel{(3.42)}{=} \partial_t \left(\frac{z}{\rho} \right) - \frac{z}{\rho^2} \nabla \cdot (\rho \vec{v}) \end{aligned}$$

With this one obtains for Eq. (3.41):

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial z}{\partial t} = \partial_t \left(\frac{z}{\rho} \right) - \frac{z}{\rho^2} \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = \frac{1}{\rho} (q_Z - \nabla \cdot \vec{J}_Z)$$

and multiplication with ϱ as well as the product rule of differentiation one arrives at

$$\varrho \partial_t \left(\frac{z}{\varrho} \right) - \frac{z}{\varrho} \nabla \cdot (\varrho \vec{v}) = \underbrace{\varrho \left[\partial_t \left(\frac{z}{\varrho} \right) + \vec{v} \cdot \nabla \left(\frac{z}{\varrho} \right) \right]}_{\frac{d}{dt} \left(\frac{z}{\varrho} \right)} - \nabla \cdot (z \vec{v}) = q_Z - \nabla \cdot \vec{J}_Z$$

and with the use of the substantial derivative $d/dt \Rightarrow \partial/\partial t + \vec{v} \cdot \nabla$ one arrives at

$$\Rightarrow \boxed{\varrho \frac{d}{dt} \left(\frac{z}{\varrho} \right) + \nabla \cdot (\vec{J}_Z - z \vec{v}) = q_Z \quad \text{spec. balance}} \quad (3.43)$$

As an abbreviation the conductive flux-density of the state variable Z is introduced as $\vec{Z} = \vec{J}_Z - z \vec{v}$.

The specific mass-balance can be obtained with the following trick: we just consider the specific volume $\frac{dV}{dM} = \frac{1}{\varrho}$ (in other words we have $z = 1$) so that in this case Eq. (3.43) becomes

$$\varrho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\varrho} \right) + \nabla \cdot (\vec{J}_V - \vec{v}) = q_V \quad (3.44)$$

Differentiating the first term, and remembering the substantial derivative as well as comparing the result with the *continuity equation* (3.42) one must conclude that $q_V = 0$ and $\nabla \cdot \vec{J}_V = 0$ giving

$$\Rightarrow \boxed{\varrho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\varrho} \right) - \nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad \text{specific mass balance}} \quad (3.45)$$

Analogous manipulations can now applied to any extensive state variable Z . For instance, the specific balance for the entropie reads:

$$\boxed{\varrho \frac{d}{dt} \left(\frac{s}{\varrho} \right) + \nabla \cdot \underbrace{(\vec{J}_S - s \vec{v})}_{\vec{S}} = q_S = \sigma} \quad (3.46)$$

with the conductive entropy-flux density $\vec{S} = \vec{Q}/T$, where the conductive heat-flux is labeled by $\vec{Q}$ here.

The term of our interest is the entropy production density $q_S = \sigma$ because it contains all irreversible, dissipative processes. By considering special systems one may identify these dissipative processes by just formulating the above balance (3.46). This is demonstrated in the next Subsection:

The One-Component Fluid:

Starting point is - as always - the *Gibb's Fundamental Equation* (3.8) laid in the Equilibrium thermodynamics:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \quad .$$

Now all differential changes, e.g. entropy change dS , have now to be replaced by the corresponding total time-derivatives of their mass-specific densities z/ϱ , e.g. time-change of entropy:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{s}{\varrho} \right) = \frac{1}{T} \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{u}{\varrho} \right) + p \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\varrho} \right) \right] . \quad (3.47)$$

Note that the change of the volume now reads $dV \rightarrow \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\varrho} \right)$ – which is the volume change per time and unit mass.

Further we have to remind that the total energy E of the system is composed of the inner energy U and the kinetic energy $E_{kin} = \rho \vec{v}^2/2$. With this follows for the specific energies

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{e}{\varrho} \right) &= \frac{d}{dt} \left(\frac{u}{\varrho} \right) + \frac{d}{dt} \left(\frac{\vec{v}^2}{2} \right) \Rightarrow \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{u}{\varrho} \right) &= \frac{d}{dt} \left(\frac{e}{\varrho} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{\vec{v}^2}{2} \right) . \end{aligned} \quad (3.48)$$

The sources of the energy are the action of forces, i.e. performance law: $\vec{v} \cdot \vec{f}$, and with it the balance reads

$$\varrho \frac{d}{dt} \left(\frac{e}{\varrho} \right) + \nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} = q_E = \vec{v} \cdot \vec{f} \quad (3.49)$$

$$\Rightarrow \quad \varrho \frac{d}{dt} \left(\frac{e}{\varrho} \right) = \vec{v} \cdot \vec{f} - \nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} , \quad (3.50)$$

from which the specific kinetic energy-density $d(\vec{v}^2/2)/dt$ must be subtracted in order to end up with the internal energy change $d(u/\varrho)/dt$. The latter is going to be determined in the following steps:

In order to formulate the kinetic energy we need the momentum balance (momentum density $\Rightarrow \varrho \vec{v}$), which can be also written in the form of (3.43) as

$$\begin{aligned} \varrho \frac{d}{dt} \vec{v} &= \nabla \cdot (\varrho \vec{v} \circ \vec{v} - \vec{J}_p) + \vec{f} \\ &= \nabla \cdot \hat{\sigma} + \vec{f} . \end{aligned} \quad (3.51)$$

Multiplying from the left with the velocity vector $\vec{v} \cdot$ – **performance law**, one obtains with the conductive momentum-current density $\hat{\sigma} = \rho \vec{v} \circ \vec{v} - \vec{J}_p$ (the stress-tensor – mix NOT (!) up with the entropy-production σ)

$$\varrho \frac{d}{dt} \left(\frac{\vec{v}^2}{2} \right) = \vec{v} \cdot \nabla \cdot \hat{\sigma} + \vec{v} \cdot \vec{f} \quad (3.52)$$

Using the product rule of differentiation one obtains: $\nabla \cdot (\vec{v} \cdot \hat{\sigma}) = \vec{v} \cdot \nabla \cdot \hat{\sigma} + \hat{\sigma} : \nabla \vec{v}$. The symmetry of the stress-tensor $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ permits to write $\hat{\sigma} : \nabla \vec{v} = \hat{\sigma} : \hat{\epsilon}$ where the shear-tensor is defined as $\hat{\epsilon} = \frac{1}{2}(\nabla \vec{v} + \vec{v} \nabla)$ der *Schertensor*.

By inserting Eqs. (3.52) and (3.50), the Eq. (3.48) can rewritten as

$$\varrho \frac{d}{dt} \left(\frac{u}{\varrho} \right) = \hat{\sigma} : \hat{\epsilon} - \nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} - \nabla \cdot (\vec{v} \cdot \hat{\sigma}) . \quad (3.53)$$

Using the specific form of the mass conservation

$$\varrho \frac{d}{dt} \frac{1}{\varrho} = \nabla \cdot \vec{v}$$

one finally obtains the desired balance-equation for the specific entropy (3.47) as:

$$\varrho \frac{d}{dt} \left(\frac{s}{\varrho} \right) = \frac{1}{T} \left[\hat{\sigma} : \hat{\epsilon} - \nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} - \nabla \cdot (\vec{v} \cdot \hat{\sigma}) + p \nabla \cdot \vec{v} \right] \quad . \quad (3.54)$$

Comparing this with the general specific balances (3.43) and (3.46), and defining the heat-flux $\vec{Q} = \vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \cdot \hat{\sigma}$ as a conductive internal energy-flux, one may write

$$\begin{aligned} \varrho \frac{d}{dt} \left(\frac{s}{\varrho} \right) &= \frac{\hat{\sigma} : \hat{\epsilon}}{T} - \frac{1}{T} \nabla \cdot \vec{Q} + \frac{p}{T} \nabla \cdot \vec{v} \\ &= -\nabla \cdot \frac{\vec{Q}}{T} + \vec{Q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \hat{\epsilon} : (\hat{\sigma} + p \hat{I}) \\ &= -\nabla \cdot \vec{\mathcal{S}} + \sigma \quad . \end{aligned} \quad (3.55)$$

The entropy flux-density is defined as $\vec{\mathcal{S}} = \vec{Q}/T$, so that the entropy-production for the one-componente-Fluid is identified to be:

$$\boxed{\sigma = \vec{Q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\hat{\epsilon}}{T} : (\hat{\sigma} + p \hat{I}) \quad \text{Entropy-production}} \quad . \quad (3.56)$$

The pure shear-part of the stress tensor is given as $[p \hat{I} + \hat{\sigma}]$, which makes sense because only viscous shear produces dissipative heat.

Summarizing, a clear identification of all irreversible processes has been obtained – where in the case of a One-component fluid only the heat conductivity and the shear friction are obtained as entropy-sources, as expected!

Generally in the system also chemical reactions may occur between different matter-components k as well as self-diffusion – as already described in the “homogeneous systems”. With this the full entropy-production is

$$\sigma = \vec{Q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\hat{\epsilon}}{T} : (\hat{\sigma} + p \hat{I}) + \sum_{k=1}^s \vec{J}_k \cdot \left[\frac{\vec{F}_k}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \right] + \sum_{r=1}^R \omega_r \left(\frac{A_r}{T} \right) \quad (3.57)$$

Now we face the problem: how can the flux-densities – here $\vec{Q}$, $\hat{\sigma} + p \hat{I}$, $\vec{J}_k$, ω_r – be expressed by the thermodynamic forces X_α , in order to close mathematically the balance equations? This leads to the so-called constitutional relations. As an example we remind that we already guessed that the heat-flux is related to the temperature-gradients as: $\vec{Q} \propto -\kappa \nabla T$ with the proportionality factor heat-conductivity κ .

3.2.4 Entropy-Production & Onsager-coefficients

A more general formulation of the entropy-production from a general state-vector $\{\vec{Z}\}$ with the certain components Z_i , where the Z_i denote state-values like the temperature T ,

the velocity-field $\vec{v}$, the pressure p etc. – the entropy-term reads

$$\sigma = \sum_i J_i X_i \quad \text{mit} \quad X_i = -\frac{\partial S}{\partial Z_i} \quad (3.58)$$

J_i : Fluxes

X_i : conjugate thermodynamical forces

The entropy-production σ consists of all irreversible processes. *Fluxes* are, for instance, the *heat-flux* $\vec{Q}$ which belongs to the td value energy/temperature T ; or the formulation of the momentum-flux $\hat{\sigma} + p\hat{I}$ (without the volume-work: $p\nabla \cdot \vec{v}$, which is in the equilibrium reversible). The generalized thermodynamic force are, for instance, the temperature-gradients ∇T , or also the velocity-gradients $\hat{\epsilon} = 0.5(\nabla \circ \vec{v} + \vec{v} \circ \nabla)$ being the shear-tensor.

In order to close the system mathematically, the td-fluxes $J_i(X_j)$ have to be expressed by the certain td-forces X_j . To this aim we will expand them around the equilibrium, characterized by $dS \propto \sigma = 0$. It is plausible, that the equilibrium is hold if all all td-forces $X_j = 0$ vanish, so that also all the fluxes $J_j = 0$ vanish as well. As an example, if there is no temperature-gradient $\nabla T = 0$ there will be also no heat-flux $\vec{Q}$, i.e.

$$J_i = J_i(X_j) \xrightarrow{\text{equilibrium}} J_i \rightarrow 0 ; X_i \rightarrow 0 . \quad (3.59)$$

Thus, it makes sense to expand the fluxes in a Taylor-series with respect to the td-forces. With the introduction of phenomenological coefficients L_{ij} one then obtains:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (3.60)$$

$$\implies \sigma = \sum_{ij} X_i L_{ij} X_j \geq 0 \quad (3.61)$$

In the case of the equilibrium one obtains $\sigma = 0$, following the from $J_i = 0$ and $X_i = 0$.

Properties of the phenomenological coefficients

The symmetry-properties of the phenomenological coefficients yield

$$L_{ij} = \eta_i \eta_j L_{ji} \quad (3.62)$$

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

where the factors η_k represent the symmetry-properties of the td-forces X_i . For instance, the Coriolis-force or the Lorentz-force lead to a change of sign of td-fluxes, because these forces change the sign as well with time reversal $t \rightarrow -t$.

Sketch of the proof (Onsager 1931):

Foundation of the proof is the ergodic-hypothesis: **time average** = **microkanonical ensemble-average** of the td-fluxes belonging to state-values Z_i . In the following we investigate the generalized td-fluxes

$$J_k = \dot{Z}_k = \sum_l L_{kl} \underbrace{\frac{\partial S}{\partial Z_l}}_{\equiv X_l} \quad (3.63)$$

in dependence of the generalized td-forces X_i of the system.

For the proof we consider the state-vector $\{\vec{Z}\} = (Z_1, Z_2, \dots, Z_n)$ of a closed system which corresponds statistically to the *microcanonical ensemble*. In the case the Boltzmann-distribution reads:

$$\varrho(\{\vec{Z}\}) \propto \omega(\{\vec{Z}\}) \sim \exp\left(\frac{S(\{\vec{Z}\})}{k_B}\right) \quad (3.64)$$

In order to make this more plausible – for a given set of state-variable $\{\vec{A}\}$ the system occupies a sub-space of the phase-space volume

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

i.e. the total $6N$ - dimensional phase-space of a gas of N molecules

$$W \propto \Gamma$$

is reduced to a subspace. For example, a closed gas which contains in principle $6N$ phase-space variables is reduced to $6N - 1$, for instance

With this reduced phase-space $\omega(\{\vec{Z}\})$, a probability can be defined

$$\varrho(\{\vec{Z}\}) = \frac{\omega(\{\vec{Z}\})}{\Gamma} . \quad (3.65)$$

On the other hand, with the Eq. (3.46) for a closed system $\nabla \vec{S} = \nabla(\vec{J}_s - s\vec{v}) = 0$, so that the entropy-change with the td-forces, as discussed in Subsection 3.2.2, reads as follows:

$$V\sigma = \dot{S} = \sum_i \dot{Z}_i \frac{\partial S}{\partial Z_i} = \sum_i \dot{Z}_i X_i , \quad (3.66)$$

so that for the td-fluxes can be written

$$J_i = \dot{Z}_i = \sum_j L_{ij} X_j . \quad (3.67)$$

Remark: in the case of such closed, homogeneous and isotropical systems it is even whether one considers an extensive value, here S , or its density, here $s = \partial S / \partial V = S/V$. Because of the homogeneity of the system the substantial derivative $d_t(s/\rho)$ becomes simply the partial derivative $\partial_t S$, making everything simpler. It is also plausible, that the time changes $\dot{Z}_i$ equal changes of the fluxes in closed (homogeneous & isotrope) systems – because all gradient vanish.

In order to proof the symmetry relations (3.62), in the following we consider a homogeneous, isotrope one-component-fluid. Because all irreversible processes, i.e. every summand in Eq. (3.61), has to increase the entropy $\dot{S} > 0$, it especially holds

$$L_{\alpha\alpha} \geq 0 \Leftrightarrow L_{\alpha\alpha} X_\alpha^2 \geq 0 . \quad (3.68)$$

Now we want to proof that the symmetry-relation

$$\boxed{L_{ij} = L_{ji}} \quad (3.69)$$

is valid! For sake of simplicity, we will just consider processes with $\eta_i = +1$, i.e. time reversal does NOT change the sign of the td-forces.

Now we have to consider Eq. (3.67) as difference quotients, because additionally with the deterministic parts of the changes $\dot{Z}_j$ a statistical component delivers contributions – the td-fluctuations giving

$$\dot{Z}_i \approx \frac{\overline{Z_i(t \pm \tau)} - Z'_i(t)}{\tau} = \sum_j L_{ij} X_j|_{Z'_i} \leq 0 \quad . \quad (3.70)$$

Following the master *Onsager*, we label with $Z'_i \gg \bar{Z}_i$ a statistical Outlier of the system state variable Z_i , so that *almost always* should hold $(\bar{Z}_i - Z'_i) < 0$, because the value Z'_i is almost at maximum. This corresponds to the probability $p(Z_i > Z'_i) \ll 1$, i.e. Z'_i is that large, that even larger values are extremely unlikely! The time average $\overline{Z_i(t \pm \tau)}$ labels right- as well as left-handed time-averages around the time-occurrence $t \pm \tau$. Here it is *just crucial*, that $|\overline{Z_i(t \pm \tau)}| \ll Z'_i(t)$ holds AND that the statistical average before and after the outlier Z'_i are equal, i.e. $\overline{Z_i(t + \tau)}^t = \overline{Z_i(t - \tau)}^t$, and moreover that the corresponding statistical correlations (see below) are also symmetric.

Because we will apply the time and ensemble average for the *Onsager* proof, we will have a closer look at the probability density $\varrho(\{\vec{Z}\})$ of the fluctuations close to the equilibrium. For the closed system one may derive it from Eq. (3.65), which originates from *Boltzmann's* entropy expression

$$S = k_B \ln W \quad (3.71)$$

where W is the statistical weight: the number of microstates which are compatible with the macroscopic state of the system, characterized by only a view variables as pressure p , temperature T , in general the $\{\vec{Z}\}$ etc. This large number can be taken to formulate a probability, see Eqs. (3.64) & (3.65), and now we will expand the entropy around equilibrium

$$S(\{\vec{Z}\}) = S(\{\vec{Z}_0\}) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial Z_i \partial Z_j} \Big|_0 (Z_i - Z_{i0})(Z_j - Z_{j0}) \quad (3.72)$$

insert this in Eq. (3.64) (for the equilibrium we assume $S(\{\vec{Z}_0\}) = 0$, and further we assume centered state variables: $(Z_i - Z_{i0}) \rightarrow Z_i$). In this way we obtain a generalized Gau"s-DF

$$\varrho(\{\vec{Z}\}) = \left[(2\pi)^n \mathbf{Det} \hat{C} \right]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \{\vec{Z}\} \cdot \hat{C}^{-1} \cdot \{\vec{Z}\} \right\} \quad . \quad (3.73)$$

A nice excercise **home-work** is the one-dimensional case of a Gau"s-DF – only state variable is x – where on has, with the use of the normalization $\int dx \varrho(x) = 1$, and the definition of the mean square deviation $\langle x^2 \rangle$ the following DF has to be described

$$\varrho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle} \right\} \quad . \quad (3.74)$$

With this knowledge of fluctuations we can continue to the sketch of *Onsagers* proof of the symmetry-relations for a whole set of stae variables $\{\vec{Z}\}$.

The following manipulations correspond only to the “right” averages $\overline{Z_i(t + \tau)}^t$ – just for simplicity. The same holds for the “minus” sign (left) averages, because the statistical properties are unchanged at time reversal and even their correlations of stochastic fluctuations of $\{\vec{Z}\}$ are symmetric, as mentioned above. This symmetry holds practically always because in an ensemble of 10^{23} molecules a strongly disturbed moment $\{\vec{Z}'\}$ survives only a few collisional time – i.e. the relaxation of the NonEq-state, characterized by $\{\vec{A}'\}$, occurs practically instantaneous. Thus before and after the outlier $Z'_i(t)$ practically equilibrium fluctuations do exist, both even before and after the disturbance $Z_i(t \pm \tau)$. The outlier itself $\{\vec{Z}'\}$ should be that large, that a repetition in short times is extremely unlikely (although not impossible! – see *lecture or exercises*). With these plausible assumptions of the statistical properties we can proceed with the sketch the symmetry proof.

Onsager has used the following step for his proof, he multiplied eq. (3.70) with another outlier Z'_k belonging to another state-value of the system (indicated with the indices i and k)

$$\frac{Z'_k \left[\overline{Z_i(t + \tau)} - Z'_i(t) \right]}{\tau} = \sum_j L_{ij} \left. \frac{\partial S}{\partial Z_j} \right|_{Z'_i} Z'_k . \quad (3.75)$$

Next, we will average the left hand side with respect of time whereas the right hand side we will use ensemble average — which is an implicit acceptance of the *Ergodic-Hypothesis*. The temporal mean does only contain contributions in the 2τ neighborhood around the outlier Z'_i , the rest would just add a constant! With this we can write:

$$\frac{1}{\tau} \overline{Z'_k \left[\overline{Z_i(t + \tau)} - Z'_i(t) \right]} = \left\langle \sum_j L_{ij} \left. \frac{\partial S}{\partial Z_j} \right|_{Z'_i} Z'_k \right\rangle . \quad (3.76)$$

At first we will care about the right-hand side, the ensemble average:

$$\left\langle \sum_j L_{ij} \left. \frac{\partial S}{\partial Z_j} \right|_{Z'_i} Z'_k \right\rangle = \sum_j L_{ij} \int d^n \vec{Z} \varrho(\{\vec{Z}\}) \left. \frac{\partial S}{\partial Z_j} \right|_{Z'_i} Z'_k , \quad (3.77)$$

with differentiaten of the DF (3.64) and partial integration can be written

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \overline{Z'_k(t) \left[\overline{Z_i(t + \tau)} - Z'_i(t) \right]} &= \sum_j L_{ij} \int d^n \vec{Z} k_B Z'_k \frac{\partial \varrho(\{\vec{Z}\})}{\partial Z_j} \\ &= \sum_j L_{ij} k_B \left\{ Z'_k \varrho|_{-\infty}^{\infty} - \int d^n \vec{Z} \varrho \frac{\partial Z'_k}{\partial Z_j} \right\} \\ &= -k_B L_{ij} \delta_{jk} . \end{aligned} \quad (3.78)$$

– with the attention that the DF $Z'_k \varrho|_{-\infty}^{\infty} \rightarrow 0$ because of the vanishing DF ad infinitum. In order to test the symmetry, I exchange the indices in Eq. (3.78) and obtain

$$\frac{1}{\tau} \overline{Z'_i(t) \left[\overline{Z_j(t + \tau)} - Z'_j(t) \right]} = -k_B L_{ji} . \quad (3.79)$$

Taking the difference of Eqs. (3.78) and (3.79) and evaluating the time-correlations by paying attention of their time-symmetries and assuming, that the values Z_i and Z_k are

statistically independent at different time instants (then it holds: $\bar{x}\bar{y} = \overline{xy}$; discuss it in **home-work** or exercise), we obtain further

$$-k_B (L_{ij} - L_{ji}) = \overline{Z_j(t) Z_i(t+\tau)} - \overline{Z_i(t) Z_j(t+\tau)} = 0 . \quad (3.80)$$

I will remind the reader, that the mixed terms will cancel: $\overline{Z'_i(t) Z'_j(t)} - \overline{Z'_j(t) Z'_i(t)}$. The vanishing of the right-hand sides can be shown (**Home-Exercise**) by time-translational transformations $t \rightarrow t - \tau$, under consideration of the time-symmetry of the correlations $\varphi(\tau) = \varphi(-\tau)$. Consequently the symmetry has been shown (3.69), provided, that the td-forces are even $X_i(t) = X_i(-t)$ – as has been assumed.

As an illustrative example of Eq. (3.70) I will assume as a system a elastically bound harmonically oscillating particle (molecule) of a mass m embedded in a heat-bath. The displacement of the oscillator $x = Z_i$ from the equilibrium position is one of the parameters $\{\vec{Z}\}$ – actually in this case the only one (which makes the things quite easy). The deterministic equations of motion of the conservative, but embedded osci reads

$$m\ddot{x} + Kx = 0 , \quad (3.81)$$

with the elastic constant $K = m\omega^2$ and the corresponding potential energy of dislocation $\Phi(x) = Kx^2/2$. Note, everything here is fully conservative, no irreversibility is in sight. For such processes it would need a dissipative force of the form $\propto -m\gamma\dot{x}$, which counteracts the motion and flux $J_x = \dot{x}$.

Mechanically, we would then deal with the damped harmonic osci (additional term $+m\gamma\dot{x}$ in Eq. 3.81), which is no Hamiltonian system anymore. However, as we will see, by using the *Onsager-Ansatz* for the combined system *oscillator + heat-bath* – which is in fact a **thermodynamic system**, we will “automatically” obtain such a dissipative, irreversible relaxation shown below¹!

We assume that the fixed internal energy of the whole system $U_0 = U(x) + \Phi(x)$ comprises that of the heat bath $U(x)$ and that of elastic potential $\Phi(x)$. In other words the internal energy of the heat-bath is $U(x) = U_0 - \Phi(x)$ so that for the evolution of the entropie of the system the internal energy of the heat-bath is decisive:

$$S[U_0 - \Phi(x)] = S_0 - \left. \frac{\partial S}{\partial U_0} \right|_0 \Phi(x) = S_0 - \underbrace{\frac{Kx^2}{2T}}_{\frac{m\omega^2 x^2}{2T}} , \quad (3.82)$$

where we can directly calculate the td-force

$$X_x = \frac{\partial S}{\partial x} = - \frac{1}{T} \frac{\partial \Phi}{\partial x} = - \frac{Kx}{T} . \quad (3.83)$$

Well, this is phantastic, as we will see soon when applying the *Onsager*-formalism and obtaining the differential equation:

$$\dot{x} = J_x = \underbrace{L_{xx}}_{\lambda_x} X_x = - \underbrace{\frac{\lambda_x}{T}}_{\text{mobility}_B} Kx = -BKx = -Bm\omega^2 x, \quad (3.84)$$

¹Just a side-remark: this is not magic, no, it is because here we treat the combi-system as a thermodynamical one (although the harmonic osci is alone conservative) – any dislocation state, taken by the oscillator, goes on the expense of the internal energy of the heat bath! OK - lets use *Onsagers* method.

whose solution follows directly as

$$x(t) = x_0 \exp[-BKx] \quad . \quad (3.85)$$

Exactly such a solution one may obtain with an “overdamped” oscillator, when $4K/(m\gamma^2) = (2\omega)^2/\gamma^2 \gg 1$, where inertia & damping overcome the elasticity (responsible for oscillations) by far (**home work: mathematical discussion overdamped ossi**). With Onsager one obtains the same when identifying $\gamma = BK$. The Onsager-method directly addresses the irreversible, dissipative part of the motion.

For the fluctuations of the displacements x of the embedded oscillator with Eqs. (3.73) & (3.82) one may derive a Gau”s-DF

$$\varrho(x) = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}\right), \quad (3.86)$$

implying a symmetry of the correlations of the stochastic variable $x(t)$.

Remarks concerning Correlations & Symmetries: White noise is δ -correlated with the corresponding spectrum $\tilde{x}(\nu)$ (Fouriertransform with the frequencies ν) contains all frequencies, where corresponding DF is a Gau”s function $\varrho(x)$. Even in the case when neighboring times are correlated, t and $t \pm \tau$ (spectrum will be limited), also in this case the correlations are symmetric with $\tau \rightarrow -\tau$. Apart from the strict proof by using the Wiener-Khinchin Theorem, one may make these fact quite plausible:

Imagine a stationary fluctuation of the values x and chooses a large value x' at t . Now we ask for neighboring values $x(t \pm \tau)$ before and after the outlier. For a single event this question does not make sense - but, if we assume an almost infinitely long time-series $x(t)$ and register all outlier x'_j at times t_j and then average all quantities $x(t \pm \tau)$ in the 2τ interval, then one will obtain, owing to the stationarity of the time series, the following results:

$$\begin{aligned} \overline{x(t-\tau)} &= \overline{x(t+\tau)} \\ \langle x(t+\tau)x(t) \rangle &= \langle x(t)x(t-\tau) \rangle = \langle x(t)x(t+\tau) \rangle ; \end{aligned} \quad (3.87)$$

i.e. the correlations are symmetric and will depend only on τ (**home-work**).

Application: One-component-fluid

	flux	td. force	
heat	$\vec{Q}$	$\vec{X}_Q = \nabla(\frac{1}{T})$	temperature-gradient
shear	$\hat{\sigma} + p\hat{I}$	$\hat{\varepsilon}_T = \frac{1}{2T} (\nabla \circ \vec{v} + \vec{v} \circ \nabla)$	friction

Curie-Principle: only values of the same transformation grade (scalar, vector, tensor ...) can be linked together. The major goal is: the fluxes must be formulated as functions of the td-forces X_β . This is done with the Onsager-expansion with the introduction of the so-called *transport-coeffizients* $L_{\alpha\beta}$, as demonstrated above:

$$J_\alpha = \sum_\beta L_{\alpha\beta} X_\beta \quad . \quad (3.88)$$

In this context we have to consider the following state-values:

- *Scalars*: The trace of a tensor is a scalar, for instance, comprising a state value which does not depend on the choice of the coordinate system. In our fluid-system we have the following tensors $(\hat{\sigma} + p\hat{I})$ and $T^{-1}\hat{\epsilon}$ involved, whose traces are the sums of their diagonal-elements:

$$\text{Flux} = \text{Tr}(\hat{\sigma} + p\hat{I}) = \text{Tr}\hat{\sigma} + 3p \quad (3.89)$$

$$\text{Force} = \text{Tr} \left(\frac{1}{2T} (\nabla \circ \vec{v} + \vec{v} \circ \nabla) \right) = \frac{1}{T} \nabla \cdot \vec{v} \quad (3.90)$$

$$\implies \text{Tr}\hat{\sigma} + 3p = 3\frac{L}{T} \nabla \cdot \vec{v} \quad (3.91)$$

The thermodynamic force is a volume-change rate which $\propto \nabla \cdot \vec{v}$ and the corresponding Onsager coefficient $L/T = \zeta$ is in principle the *volume-viscosity*. The quantity L three times the equation, because the trace consist of three summands.

$$\boxed{\text{Tr}\hat{\sigma} + 3p = 3\zeta \nabla \cdot \vec{v} \ ; \quad \zeta : \text{volume-viscosity}} \quad (3.92)$$

- *Vektors*: Dropping cross-effect (relations between different state variable α and β) one obtains here for the heat flux:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Flux} = \vec{Q} \\ \text{Force} = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \end{array} \right\} \implies \vec{Q} = L \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.93)$$

$$\boxed{\vec{Q} = -\kappa \nabla T \ ; \quad \kappa : \text{heat-conductivity; Fourier's law}} \quad (3.94)$$

- *Tensors*: Here we are left with the pure shear part of the momentum flux (where the trace is not involved here, because they were treated above as scalar values):

$$\text{Flux} = \hat{\sigma} + p\hat{I} = \hat{P} \ ; \ \hat{P} - \frac{1}{3} \text{Tr}(\hat{P})\hat{I} \quad (3.95)$$

$$\text{Force} = \frac{1}{T} \left(\hat{\epsilon} - \frac{1}{3} \nabla \cdot \vec{v} \hat{I} \right) \quad (3.96)$$

$$\boxed{\hat{P} - \frac{1}{3} \text{Tr}(\hat{P})\hat{I} = 2\eta \left(\hat{\epsilon} - \frac{1}{3} \nabla \cdot \vec{v} \hat{I} \right) \ ; \quad \eta : \text{shear-viscosity}} \quad (3.97)$$

Using the just defined *transport-coefficients* one can formulate the full stress-strain realation as:

$$\hat{\sigma} = \hat{P} - p\hat{I} = 2\eta \left(\hat{\epsilon} - \frac{1}{3} \nabla \cdot \vec{v} \hat{I} \right) + \frac{1}{3} \text{Tr}(\hat{P})\hat{I} - p\hat{I} \quad (3.98)$$

$$= -p\hat{I} + 2\eta\hat{\epsilon} - \frac{2}{3}\eta \nabla \cdot \vec{v} \hat{I} + \frac{1}{3}(\text{Tr}\hat{\sigma} + 3p)\hat{I} \quad (3.99)$$

$$\boxed{\hat{\sigma} = -p\hat{I} + 2\eta\hat{\epsilon} + \left(\zeta - \frac{2}{3}\right) \nabla \cdot \vec{v} \hat{I} \quad \text{stress-tensor; Newton's law}} \quad (3.100)$$

3.2.5 Navier-Stokes-Gleichung

Using the momentum balance (3.51) and with *Newton's* law (3.100), the *Navier-Stokes*-equation can be formulated:

$$\boxed{\varrho \frac{d}{dt} \vec{v} - \vec{f} = \nabla \cdot \hat{\sigma} = -\nabla p + 2\eta \nabla^2 \vec{v} + \left(\zeta - \frac{2}{3}\eta \right) \nabla(\nabla \cdot \vec{v})} \quad (3.101)$$

which is the specific momentum-balance of our fluid-system.

3.2.6 Energy-balance

The energy balance can be written with the *Fourier*- and *Newton* law as

$$\varrho \frac{d(u/\varrho)}{dt} = -\nabla \cdot \vec{Q} + \hat{\sigma} : \hat{\epsilon} = \kappa \Delta T + \hat{\epsilon} : \left(-p\hat{I} + 2\eta\hat{\epsilon} + \left(\zeta - \frac{2}{3}\eta \right) \nabla \cdot \vec{v} \hat{I} \right) \quad (3.102)$$

With the specific formulation the energy-balance is written as

$$\Rightarrow \boxed{\varrho \frac{d(u/\varrho)}{dt} = \kappa \Delta T - p \nabla \cdot \vec{v} + 2\eta \hat{\epsilon} : \hat{\epsilon} + \left(\zeta - \frac{2}{3}\eta \right) (\nabla \cdot \vec{v})^2} \quad (3.103)$$

With the continuity equation (3.42) & (3.45)

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla \cdot (\varrho \vec{v}) = 0$$

and the *Onsager*-relations we now have a mathematically closed set of balance equations with the major state variables $\varrho, \vec{v}, T \propto E$.

For a complete description the *Onsager*-coefficients κ , η , and ζ have to be determined. Usually they are obtained from Lab-experiments. As an alternative the kinetic- as well as stochastic theory allows to calculate these quantities from the base of the micro-physics of the constituents of these fluids or gases.

Chapter 4

Statistical Description

4.1 BBGKY-Hierarchy

4.1.1 The Liouville Equation

We consider an ensemble/gas consisting of N constituents (molecules, dust-particles, granular aggregates, planetesimals etc. – hereafter called particle) under the action of external conservative forces, characterized by a potential Φ_{ext} . Further we allow the particles to interact via an interaction-potential $\Phi_{\alpha\beta} = \Phi_{\alpha\beta}(|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|)$ depending only on the distance between the particle-pair $r_{\alpha\beta} = |\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|$. Here we denote with $\{\vec{r}_\alpha\}, \alpha = 1, \dots, N$ the locations of the N particles and their velocities are labeled by $\{\vec{v}_\alpha\}$; with $\alpha = 1, \dots, N$ with the corresponding momenta $\{\vec{p}_\alpha\} = m\vec{v}_\alpha$.

With this the Hamilton-function can be then written:

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

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

In order to abbreviate the arguments we define the 6-dimensional position-vector of a particle $\vec{X}_\alpha = \{\vec{r}_\alpha, \vec{v}_\alpha\}$ in the phase-space of a single particle. The positions and momenta of the whole ensemble form the $6N$ -dimensional phase-space, called the $\vec{\Gamma}$ -space, which is denoted as $\vec{\Gamma} = \{\vec{X}_\alpha\}$, where curly brackets label the $6N$ -tupel, the index of the particles runs $\alpha = 1, \dots, N$ while each particle α is characterized by 6 numbers – 3 spatial coordinates (e.g.: $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$) and 3 momenta components (e.g.: $p_{\alpha x}, p_{\alpha y}, p_{\alpha z}$).

Each definite point in the phase-space $\vec{\Gamma} = \{\vec{X}_\alpha\}$ represents a certain micro-state of the system. The time-evolution of the ensemble is then characterized by the Hamilton equations

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

where the $i \in (1, 3N)$ are canonical components of the coordinates and corresponding momenta – i.e. the $6N$ phase-space variables. Just to illustrate, the spatial coordinates, meaning the location vector of an arbitrary particle is $\vec{r}_\alpha = \vec{r}_\alpha(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha) =$

$\vec{r}_\alpha(q_{\alpha_1}, q_{\alpha_2}, q_{\alpha_3})$ with identification of the i as the indices of the q_i , here in this case for the particle α the i 's are $3(\alpha - 1) + 1, \dots, 3(\alpha - 1) + 3$, and whole set of the space- and momentum coordinates are $\{q_i\}$ and $\{p_i\}$ with $i \in (1, 3N)$.

In praxi one does never have these sets $\{q_i\}$ and $\{p_i\}$ characterizing a micro-state¹ for a given time t , which would also be a kind of data-overkill. Instead one is interested in macroscopic, averaged state-variables – as for instance, our example of a one component gas or fluid: the mean velocity field $\vec{u}(\vec{r}, t)$ – **!! ATTENTION:** in the kinetics we have to distinguish between the velocity $\vec{v}_\alpha$ of an individual particle and the collective mean velocity $vecu(\vec{r}, t)$, in contrast to the phenomenology where $\vec{u}$ was named by $\vec{v}$. **!!** – the particle density- $n(\vec{r}, t)$ and respectively the mass density field $\varrho(\vec{r}, t) = mn$ (m – particle mass), and the temperature field $T(\vec{r}, t) = \langle m(\vec{v}_\alpha - \vec{u})^2/2 \rangle$. All mean field state variables depend on location $\vec{r}$ and time t as assigned in the arguments (brackets) of the fields $\varrho, \vec{u}, T$.

The definition of the “mean” is based upon *Gibbs'* ingenious invention of the (named after him) ensembles: He defined the unimaginably huge number of microstates (in the order of $N!$) being an ensemble, i.e. he assigned each microstate, which is a point in the $6N$ dimensional $\vec{\Gamma}$ -space, to be a copy of our real system under study. Then this ensemble is characterized by the N -body-distribution $F(\{\vec{X}_\alpha\}, t)$ with $\alpha \in (1, N)$ and its temporal evolution. The probability to find a definite micro-state, i.e. a point in the Γ -space, at a given time t is

$$d\mathcal{W} = F(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, t) d^{6N} \vec{\Gamma} \quad (4.4)$$

with the phase-space volume element $d^{6N} \vec{\Gamma} = d^6 \vec{X}_1 \dots d^6 \vec{X}_N$.

For conservative systems (Hamiltonian exists, that's why they are called Hamiltonian systems), the evolution of the N -body-DF F is then described by a simple continuity equation in the Γ -space, the *Liouville Equation*:

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

or by using Hamilton's Eqs. (4.3)

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} &= - \sum_{\alpha=1}^N \left(\vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{r}_\alpha} + \frac{d\vec{p}_\alpha}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{p}_\alpha} \right) = -\{H, F\} = \\ &= - \underbrace{\sum_i^{3N} \left\{ \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial F}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \right\}}_{\text{Poisson Brackets}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

using the Poisson-brackets.

For *Non-Conservative* systems (which are usually the subjects of the research in our group) one has to write:

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

¹for a quantum-ensemble it would correspond to the knowledge of the probability amplitude/wave function $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ as a solution of Schrödinger's equation: $i\hbar \partial_t \Psi = \hat{H} \Psi$.

with a sink term accounting for the shrinking of the *phase-space* volume due to dissipative forces and the related energy dissipation! For the moment, however, we restrict ourselves to *Hamiltonian* systems.

For conservative systems the flux of the Γ -points (Gibbs ensemble) in the Γ -space is **incompressible**:

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

where we have applied Einstein's sum convention. With this the Liouville Eq. (4.6) for the probability density $F(\vec{\Gamma})$ in the phase-space takes the form of a *continuity* equation:

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

This means, for a given ensemble which occupies at the moment t_0 a certain volume $|\Delta\Gamma|_0$ will never change due to *Hamiltonian* property resp. **incompressibility** in course of its dynamical evolution. This is the meaning of the famous **Liouville** theorem².

In the following we will just consider identical particles with the mass m justifying to use, following *Boltzmann*, the velocities $\vec{v}_\alpha$ instead the momenta $\vec{p}_\alpha = m \vec{v}_\alpha$.

4.1.2 BBGKY-Hierarchy

In the following we aim a reduction of the dimensions of the problem, finally we will end up with the description of the one-particle DF whose changes are driven just by binary collisions. Such a simplification is usually sufficient for the description of gases and fluids which are dilute enough so that higher correlations (collisions between 3 and more constituents are unlikely).

To this aim one defines reduced DF by integrating over a certain fraction of particles in the following manner:

$$\begin{aligned} f^{(1)}(\vec{X}_1, t) &= \int F(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, t) d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \\ f^{(2)}(\vec{X}_1, \vec{X}_2, t) &= \int F(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, t) d^6 \vec{X}_3 \dots d^6 \vec{X}_N \\ &\vdots \\ f^{(m-1)}(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_{m-1}, t) &= \int F(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, t) d^6 \vec{X}_m \dots d^6 \vec{X}_N \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.10)$$

Here the integration-variables are $d^6 \vec{X}_\alpha = d^3 \vec{r}_\alpha d^3 \vec{v}_\alpha$, where the one-particle state variables are $\vec{X}_\alpha = (\vec{r}_\alpha, \vec{v}_\alpha)$ (often called μ space).

Applying these integrations one obtains a hierarchy of equations, whose solution is equivalent to a solution of the Liouville equation. This hierarchy of equations is linked in the way that equation describing the order n contains also terms with reduced DF of the order $n + 1$. This sequence of coupled equations is called *BBGKY-Hierarchy*, named after N.N. Bogoliubov, M. Born, H.S. Green, J.G. Kirkwood, and J. Yvon, who developed

²The Eq.(4.9) has been the first time derived by Gibbs (1884), just two years after Liouville's death.

these equations independently of each other in the years 1935 - 1946.

Next we will re-derive just a few equations of this hierarchy, where we will start with the time-evolution of the *one-particle* DF, which is in fact the major topic of the kinetic theory of fluids and gases. The integration of the Liouville Eq. (4.6) over $d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N$ gives:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} &= - \int \sum_{\alpha=1}^N \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{r}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N - \int \sum_{\alpha=1}^N \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \quad (4.11) \\ &\equiv (I) + (II) \end{aligned}$$

In the first integral (I) we spilt the sum as follows:

$$\begin{aligned} (I) &= -\vec{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \int F d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N - \int \sum_{\alpha=2}^N \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{r}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \\ &= -\vec{v}_1 \cdot \nabla_1 f^{(1)}(\vec{X}_1) - \int \sum_{\alpha=2}^N \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{r}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \quad (4.12) \end{aligned}$$

where partial integration of the second terms yields:

$$- \sum_{\alpha=2}^N \left\{ \int \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \cdot [\vec{v}_\alpha F] d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N - \int F \frac{\partial \vec{v}_\alpha}{\partial \vec{r}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \right\} \quad (4.13)$$

The first intergral gives after applying the *Gau''s* integral rule when integrating over $\vec{r}_\alpha$ only summands with arguments located at the border of the configuration space. Because we have to require that the distribution F vanishes for $|\vec{r}_\alpha| \rightarrow \infty$, i.e. the first integral gives always *Zero*. The second one does the same because the velocities $\vec{v}_\alpha$ and the locations $\vec{r}_\alpha$ are independent variables — in total we have $(I) = 0$.

Now we will inspect the second integral — also after splitting it in the same manner:

$$\begin{aligned} (II) &= - \int \frac{d\vec{v}_1}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N - \sum_{\alpha=2}^N \int \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \\ &= - \frac{d\vec{v}_1}{dt} \cdot \nabla_{\vec{v}_1} f^{(1)} - \sum_{\alpha=2}^N \int \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \quad (4.14) \end{aligned}$$

Partial integration of the last sum in Eq. (4.14) gives:

$$\sum_{\alpha=2}^N \left(\int \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} \cdot \left[\frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} F \right] d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N - \int \left[\frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} \cdot \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} \right] F d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \right) \quad (4.15)$$

The first term again gives only values to be taken at the border of the velocity space (see Gau''s integral law), i.e. it will vanish because of the asymptotic properties of the function $|F| \xrightarrow{|\vec{v}_\alpha| \rightarrow \infty} 0$. For conservative forces, which do not depend on the $\vec{v}_\alpha$, vanishes too.

Therefore, for the time-evolution of the one-particle distribution we just have:

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \vec{v}_1 \cdot \nabla_1 f^{(1)} - \frac{1}{m} \nabla_1 \Phi_{ext} \cdot \nabla_{\vec{v}_1} f^{(1)} = \frac{1}{m} \sum_{\beta=2}^N \int \nabla_1 \Phi_{1\beta} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \quad (4.16)$$

In this context we have expressed the momentum changes via the velocities $\vec{v}_\alpha$ and assumed the forces to be conservative, i.e. there exist potentials Φ . In addition, we distinguish the forces in *external* and *intactions* between the particles:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} &= -\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi(\{\vec{r}_\alpha\}) = -\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} (\Phi_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma=1}^N \Phi_{\beta\gamma}) \\ &= -\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{ext}(\vec{r}_\alpha) - \frac{1}{m} \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \beta=1}}^N \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha\beta} \right) \end{aligned} \quad (4.17)$$

The external potential Φ_{ext} depends only on particle α via $\vec{r}_\alpha$ while the 2-particle potentials $\Phi_{\alpha\beta}$ further depend on two locations $\vec{r}_\alpha$ and $\vec{r}_\beta$, $\beta = 2, \dots, N$ of the interacting particles. With this Eq. (4.16) can be re-written as

$$\begin{aligned} \frac{1}{m} \sum_{\beta=2}^N \int \nabla_1 \Phi_{1\beta} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N &= \frac{N-1}{m} \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \\ &= \frac{N-1}{m} \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2 \quad . \end{aligned} \quad (4.18)$$

Here we have assumed the function F to be symmetric particle exchange $\vec{X}_i$, so that $(N-1)$ equal terms emerge when applying the corresponding transformations between the arguments – which is valid for identical particles. With the definitions for the reduced DF's (4.10), we finally obtain:

$$\boxed{\frac{\partial f^{(1)}(\vec{X}_1, t)}{\partial t} = -\vec{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} f^{(1)} + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \Phi_{ext}(\vec{r}_1) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} f^{(1)} + \frac{N-1}{m} \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2} \quad . \quad (4.19)$$

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

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

$$\Phi_D(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}_2 n(\vec{r}_2) \Phi_{12}^{(grav)} = -G \int d^3 \vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad . \quad (4.20)$$

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 .

The self-gravity Φ_D belongs to the external forces $\Phi = \Phi_{ext} + \Phi_D$ and the following expansion of the two-particle DF gives

$$f^{(2)} = f^{(1)}(\vec{X}_1) f^{(1)}(\vec{X}_2) + g(\vec{X}_1, \vec{X}_2) \quad (4.21)$$

so that we obtain for the evolution-Eq. (4.19) with $N \gg 1$

$$\begin{aligned}
\frac{Df}{Dt} &\approx \frac{N-1}{mN} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \cdot \int d^3 \vec{r}_2 \left\langle n \frac{\partial \Phi_{12}^{(coll)}}{\partial \vec{r}} \right\rangle + \\
&+ \frac{N^2}{m} \int d^6 \vec{X}_2 \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial g(\vec{X}, \vec{X}_2, t)}{\partial \vec{v}} \\
&= \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll}^{(local)} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll}^{(nonlocal)} ;
\end{aligned} \tag{4.22}$$

with the substantial derivative

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} , \tag{4.23}$$

and with the potential of external forces

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_p + \sum_k \Phi_{S_k} + \Phi_D . \tag{4.24}$$

The total gravity-potential determined by the mass-distribution/density

$$\rho(\vec{r}, t) = M_p \delta[\vec{r} - \vec{R}_p(t)] + \sum_k M_{S_k} \delta[\vec{r} - \vec{R}_{S_k}(t)] + \rho_D(\vec{r}, t) . \tag{4.25}$$

via the Poisson-equation

$$\Delta \Phi(\vec{r}, t) = 4\pi G \rho . \tag{4.26}$$

The Green solution is of the form (4.20) where Φ_D is generally replaced by Φ .

The evolution-equation for $f^{(2)}$ is obtained by integration of the Liouville equation with respect to $d^6 \vec{X}_3 \dots d^6 \vec{X}_N$ – analogously to the derivation of the one-particle DF. In general one may obtain corresponding equations for $f^{(p)}$ by an integration over $d^6 \vec{X}_{p+1} \dots d^6 \vec{X}_N$. The procedure is also very similar to the treatment of the equation for $f^{(1)}$ by splitting terms with variables over which no integration over which integration runs. Again most of the latter term does vanish so that we can write for $f^{(p)}$:

$$\frac{\partial f^{(p)}}{\partial t} = - \sum_{\alpha=1}^p \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \int F d^6 \vec{X}_{p+1} \dots d^6 \vec{X}_N - \int \sum_{\alpha=1}^p \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_{p+1} \dots d^6 \vec{X}_N \tag{4.27}$$

The integration in the first term gives $f^{(p)}$ by definition (4.10). The second term we use Newton's Eq. (4.17) for $\frac{d\vec{v}_\alpha}{dt}$:

$$\frac{\partial f^{(p)}}{\partial t} = - \sum_{\alpha=1}^p \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} f^{(p)} + \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^p \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{ext}(\vec{r}_\alpha) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} f^{(p)} + III \tag{4.28}$$

$$III = \frac{1}{m} \int \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \beta=1}}^N \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha\beta} \right) \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_{p+1} \dots d^6 \vec{X}_N \tag{4.29}$$

We split term *III* with respect to the sum β in the groups $1 \leq \beta \leq p$ and the rest to give

$$III \cdot m = \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \beta=1}}^p \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha\beta} \right) \cdot \frac{\partial f^{(p)}}{\partial \vec{v}_\alpha} + IV \quad (4.30)$$

$$IV = \int \sum_{\beta=p+1}^N \sum_{\alpha=1}^p \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha\beta} \right) \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_{p+1} \dots d^6 \vec{X}_N \quad (4.31)$$

Term *IV* can be further simplified to give

$$IV = \frac{N-p}{m} \int \sum_{\alpha=1}^p \frac{\partial \Phi_{\alpha,p+1}}{\partial \vec{r}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} f^{(p+1)} d^6 \vec{X}_{p+1} \quad (4.32)$$

because the sum with respect β yields to $N-p$ identical integrals. This can be made plausible by closer consideration of the summand $\beta = p+2$ in the original form of *IV*:

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

just re-naming particles $p+1$ and $p+2$ and recognizing the symmetry of the integration order and the function F . This can be done for each summand leading to $(N-p)$ identical terms. In the end one may write for *IV*:

$$IV = \frac{N-p}{m} \int \sum_{\alpha=1}^p \frac{\partial \Phi_{\alpha,p+1}}{\partial \vec{r}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} \underbrace{\left[\int F d^6 \vec{X}_{p+2} \dots d^6 \vec{X}_N \right]}_{=f^{(p+1)}} d^6 \vec{X}_{p+1} \quad (4.33)$$

giving Eq. (4.32).

With all this one obtains for the $f^{(p+1)}$ -evolution:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(p)}(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_p, t)}{\partial t} &= - \sum_{\alpha=1}^p \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} f^{(p)} + \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^p \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{ext}(\vec{r}_\alpha) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} f^{(p)} \\ &\quad + \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \beta=1}}^p \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha\beta} \right) \cdot \frac{\partial f^{(p)}}{\partial \vec{v}_\alpha} \\ &\quad + \frac{N-p}{m} \int \sum_{\alpha=1}^p \frac{\partial \Phi_{\alpha,p+1}}{\partial \vec{r}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} f^{(p+1)} d^6 \vec{X}_{p+1} \end{aligned} \quad (4.34)$$

The exact solution of this hierarchy of equations is as complicated as the solution of Liouville! A crucial simplification is obtained if one of the reduced DF's, say $f^{(p)}$, can be guessed so that one can proceed to solve the eqs. of the order $1 \dots (p-1)$, and then to truncate the infinite series by using physical arguments for certain systems (like the dilute

systems where we use the truncation at $p=2$). In this case one speaks about a closure of the $p-1$ order.

As already announced above, the two-particle distribution can be assumed to be composed of two terms – in statistical independent and a correlated one:

$$f^{(2)}(\vec{X}_1, \vec{X}_2, t) = f^{(1)}(\vec{X}_1, t)f^{(1)}(\vec{X}_2, t) + g(\vec{X}_1, \vec{X}_2, t) . \quad (4.35)$$

Sometimes the correlations can be dropped (dilute gases, for instance) and the hierarchy is truncated.

Remains “just” to solve the one-particle problem. The function g is the two-particle correlation which is symmetric in $\vec{X}_1$ and $\vec{X}_2$, because of the symmetry of F . g is a measure for the *change* of the probability to find a particle at $\vec{X}_1$ for a given existence of the collision-partner at $\vec{X}_2$. We consider this *pair-correlation* when deriving the **Chapman-Enskog** theory! In the *Boltzmann-theory* the correlations g are neglected!

Next, we change the normalization of DF and introduce the distribution f , which – following *Boltzmann* – is normalized to the particle number N , i.e. , $f \equiv N f^{(1)}$. With this, the term in the first equation of the hierarchy containing the two-body correlation function caused by physical collisions via the potential Φ_{12}^{coll} , reads:

$$\begin{aligned} & \frac{N-1}{m} \int \frac{\partial \Phi_{12}^{coll}}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} \left(\frac{f(\vec{X}_1, t)f(\vec{X}_2, t)}{N^2} + g(\vec{X}_1, \vec{X}_2, t) \right) d^6 X_2 \\ &= \frac{(N-1)}{N^2 m} \frac{\partial f(\vec{X}_1, t)}{\partial \vec{v}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \int \Phi_{12}^{coll} f(\vec{X}_2, t) d^6 X_2 \\ &+ \frac{N-1}{m} \int \frac{\partial \Phi_{12}^{coll}}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} g(\vec{X}_1, \vec{X}_2, t) d^6 X_2 \end{aligned} \quad (4.36)$$

For vanishing correlations $g \equiv 0$ and approximating $(N-1)/N \approx 1$, the *Evolution* for the distribution $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ reads:

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f - \frac{1}{m} \nabla \Phi_{ext} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} f = \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \int \Phi_{12}^{coll} (|\vec{r} - \vec{r}_2|) f(\vec{r}_2, \vec{v}_2, t) d^3 x_2 d^3 v_2} \quad (4.37)$$

The left hand side of this equation describes the changes of f under the influence of external forces. The right hand side quantifies the changes of f by physical collisions with the particle labeled by $p=2$. For sake of brevity we have dropped the index $p=1$ of the particle under consideration.

In the following the collision term is written as

$$\frac{Df(\vec{v}, \vec{r}, t)}{Dt} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} \quad (4.38)$$

because it contains in principle an average over all possible collision partners.

4.2 General kinetic concept

Although our major goal the *Boltzmann-* as well as the *Chapman-Enskog* theory of gases and fluids comprising of N identical particles (mass m) is, here I will take the occasion

to present a quite general kinetic approach (Spahn et al. *Europhys. Lett* **67** (2004), 545) which allows for changes of the masses of the particles – i.e. the latter are aggregates made of smaller unit-constituents of a mass m_0 .

The basic idea of this generalization is the fact that a physical contact/collision between *two* aggregates can result in *three* outcomes:

- i) *coagulation/aggregation/accretion*;
- ii) *restitution* ($\Rightarrow$ *Boltzmann theory*);
- iii) *fragmentation*!

In case i) the two colliding aggregates merge in a bigger single one; for case ii) the masses of the aggregates remain constant, however 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 erwahnt, dass attraktive Oberflächenkräfte vorhanden sind, um den ersten und den letzten Fall zu ermöglichen – z. B. Adhäsion zwischen den Teilchen.

The description of all cases base upon a *collision-number-balance* – i.e. the so-called **Stoichiometric Ansatz** introduced by Boltzmann:

$$\left\langle \frac{\partial f(\vec{\mu}, t)}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \frac{1}{\delta^7 \vec{\mu} \delta t} \sum_{i=1}^3 N_{G_i} - N_{L_i} = \sum_{i=1}^3 \mathcal{G}_i - \mathcal{L}_i, \quad (4.39)$$

where the index i corresponds to the above three collision results (i) - iii), where details can be found in Spahn et al. (2004). The numbers N_{G_i} and N_{L_i} count the gain and losses of aggregates, respectively, which have been scattered in or out the one-particle phase-space element $\delta^7 \vec{\mu} = \delta m \delta^3 \vec{r} \delta^3 \vec{v}$. In other words we have to deal with gain and loss rates $\mathcal{G}_i$ and $\mathcal{L}_i$, respectively. It has to be noted, the phase-space has been extended by the mass increment δm , that is why we have re-named the single particle state-vector as $\vec{\mu}$ instead of $\vec{X}$!

The gain- as well as loss-rates are for all three collisional outcomes i) - iii) of the form:

$$\mathcal{G} = \int_{\mathcal{D}_\gamma} d^7 \vec{\mu}_1 \int_{\mathcal{D}} d^7 \vec{\mu}_2 \mathcal{W}^{(\mathcal{G})}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) f(\vec{\mu}_1) f(\vec{\mu}_2) \quad (4.40)$$

$$\mathcal{L} = \int_{\mathcal{D}_\gamma} d^7 \vec{\mu}_1 \int_{\mathcal{D}} d^7 \vec{\mu}_2 \mathcal{W}^{(\mathcal{L})}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) f(\vec{\mu}_1) f(\vec{\mu}_2). \quad (4.41)$$

One major assumption is necessary to derive above Eqs. (4.40)-(4.41) which is the *molecular chaos*, i.e. apart from the collision the collision partner are statistically independent expressed by Eq. (4.21): $f^{(2)}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) = f(\vec{\mu}_1) f(\vec{\mu}_2)$.

A further necessary assumption for the use of kinetics is that the gas or fluid is *dilute* – in other words, the *mean free path* λ is by far larger than *spatial scale of binary interaction*. This condition can also formulated via timescales: i.e. the duration of the *binary interaction* (collision, scattering) is negligible compared to mean *collisional time* which is the time between to subsequent collisions $\Rightarrow$ **the Kinetics ignores the duration of a collision!** With these presumptions the kernels of the integral-Eqs. (4.40) - (4.41) factorize

$$\mathcal{W}^{(\mathcal{G}/\mathcal{L})} = \sigma_{cross} v_{imp} \mathcal{F} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \mathcal{P}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2; \vec{\mu}) \quad (4.42)$$

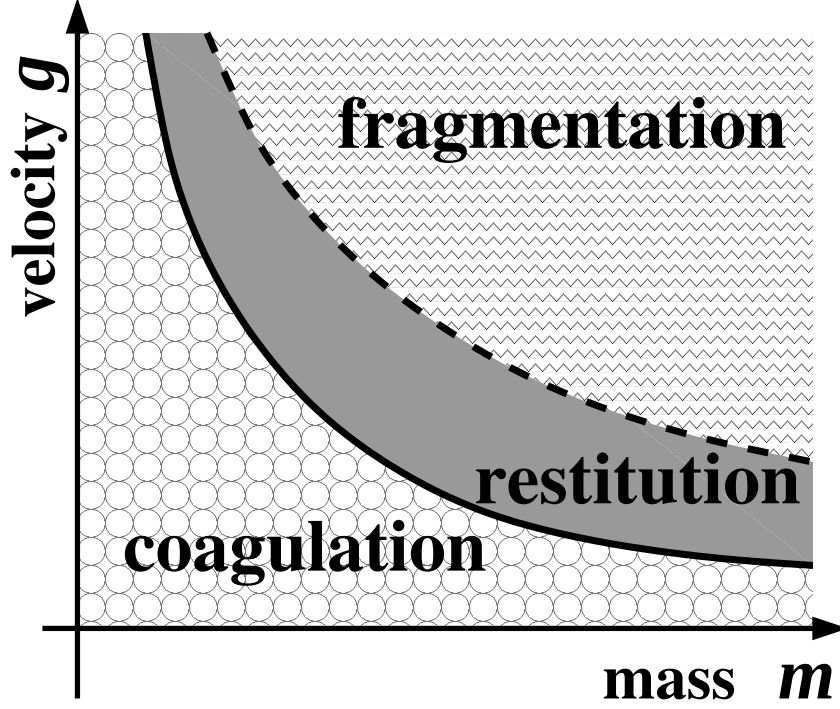


Figure 4.1: Phases of the collision-results in the mass-momentum phase-space.

in the cross-section (! hard sphere assumption !)

$$\sigma_{cross}(m_1, m_2) = \pi \left\{ \frac{3}{4\pi\rho_p} \right\}^{2/3} \left[m_1^{1/3} + m_2^{1/3} \right]^2 \propto (R_1 + R_2)^2, \quad (4.43)$$

the collision-speed v_{imp} – defining the projekte flux $\propto n v_{imp}$ with

$$v_{imp} = |\vec{g}| = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|, \quad (4.44)$$

the Safronov-factor (under consideration of binary gravity)

$$\mathcal{F} = 1 + \frac{v_{esc}^2}{\bar{g}^2}, \quad (4.45)$$

which contain the transition-probabilities $\mathcal{P}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2; \vec{\mu})$. The delta function $\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ makes sure that the collision takes place at the location of both collision partners (which means that the spatial extent of the colliding aggregates has neglected). In the following with capital letters $\vec{\mu} = (M, \vec{V}, \vec{R})$ we denote the phase-space variable under consideration where corresponding phase-space volume elements are: ordinary space $d^3\vec{R}$; the velocity-space: $d^3\vec{V}$ and the mass-range $(M, M + dM)$. With this, one may formulate the transition-probabilities for all cases as:

i.a) **Coagulation – Gain:** two colliding aggregates $\vec{\mu}_1$ and $\vec{\mu}_2$ form a single one at the location $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 = \vec{R}$ with the mass $M = m_1 + m_2$ and the (unchanged) velocity of the mass-center $\vec{v}_c = (\vec{p}_1 + \vec{p}_2)/M$, so that one may write for the kernel

$$\mathcal{P}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) = \delta(\vec{R} - \vec{r}_1) \delta(M - (m_1 + m_2)) \delta(\vec{V} - \vec{v}_c); \quad (4.46)$$

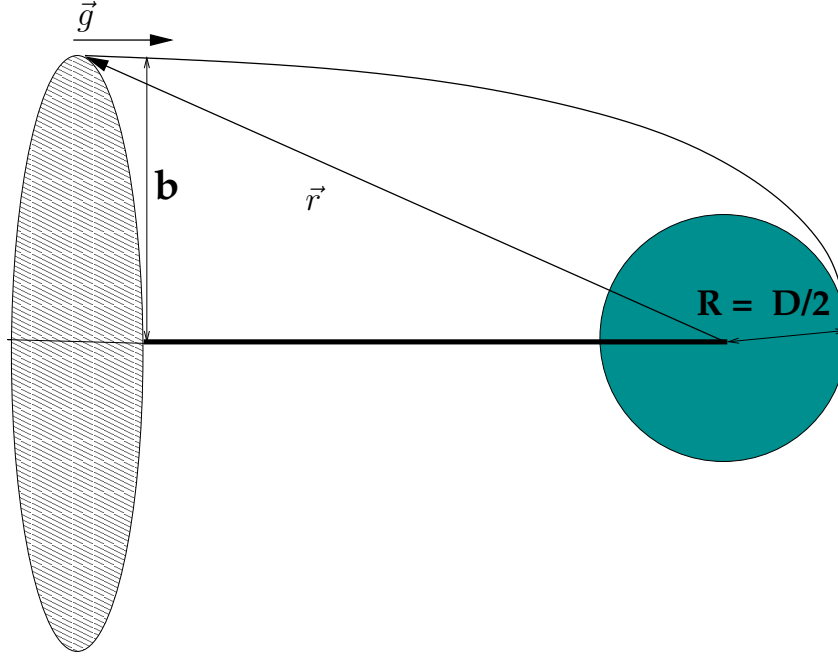


Figure 4.2: Concerning the Safronov-Faktor: in the case of gravitational (Coulomb) interaction between the ensemble-members Eq. (4.45) has been derived from the two-body problem. The left-side grey area marks the enlarged cross-section compared to the hard-sphere cross section $\propto D^2$ caused by the long-ranged interactions.

i.b & *iii.b*) **Coagulation/Fragmentation – loss:** if one of either collision partners already has the phase space arguments $\vec{\mu}$ then the collision will definitely change them, i.e. justifying the loss. In this case the kernel reads:

$$\mathcal{P}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) = \delta(\vec{R} - \vec{r}_1) \delta(M - m_1) \delta(\vec{V} - \vec{v}_1) ; \quad (4.47)$$

iii.a) **Fragmentation – gain:** both original collision-partner will produce new mass- and velocity distributions $p(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) \Rightarrow$ e.g. many debris-pieces obey new distributions, and for their characterization additional information is necessary to know as there are debris-distributions, number of debris etc. With this the kernel reads

$$\mathcal{P}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) = \delta(\vec{R} - \vec{r}_1) p(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) . \quad (4.48)$$

The restitution case **Restitution** will be considered in detail in the following Subsections.

4.2.1 Restitution – The Boltzmann-Equation

In order to derive the Boltzmann-Equation, two basic assumptions are necessary, which comprise the main base of the whole *Boltzmann-Theory/Kinetics*

- *Dilute Media:* In gases and fluids of relatively low density only binary collisions can be expected the gain- and loss terms of the restitution can be achieved for the condition $nD^3 \ll 1$ with the particle number density $n = \int d^3v f(\vec{v})$ and the (mean) particle diameter D .

- *Molecular chaos*: The distributions of the collision-partners $f = f(\vec{v})$ and $f_1 = f(\vec{v}_1)$ are, apart from the moment of the collision, statistically independent which allows to approximate the two-particle DF by the factorizations $f^{(2)}(\vec{v}, \vec{v}_1) \approx f f_1$.

In the following we denote quantities after a collision with a prime so that we use the notation for the DF's: $f' = f(\vec{v}')$, $f'_1 = f(\vec{v}'_1)$ etc.

For the following calculations we reduce the phase-space volumen element at collision to $\delta^6 \vec{\mu} = \delta^3 \vec{r} \delta^3 \vec{v}$. This volumen element contains $dN = f \delta^6 \vec{\mu}$ particles. With the known (fix) location $\vec{r}$ (integration with respect $\vec{r}$ in Eqs. (4.40)-(4.41)) we can again group the particles belonging to the two groups (gain and loss) (**Sto''szahlansatz**):

- Particles, whose velocities after the collision will fall inside the range $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$
→ **gain-term**
- particles, whose velocities after the collision will leave that range.
→ **loss-term**.

The gain- and loss terms can be formulated by the use of the DF's f and f' as follows:

$$\begin{aligned} \frac{G}{\delta^6 \mu \delta t} &= \int d^3 \vec{v}_1 \int d^3 \vec{v}' \int d^3 \vec{v}'_1 \mathcal{W}' f' f'_1 \\ \frac{L}{\delta^6 \mu \delta t} &= \int d^3 \vec{v}_1 \int d^3 \vec{v}'_1 \int d^3 \vec{v}' \mathcal{W} f f_1 \quad , \end{aligned} \quad (4.49)$$

where the loss-term contains the desired argument $f(\vec{v})f(\vec{v}_1)$ so that it becomes clear that that particle will leave the intervall $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$ because it takes a new velocity argument $\vec{v} \rightarrow \vec{v}'$.

As we will show in a moment, the above expressions (4.49) can be described by the product of a **projectile flux** $\mathcal{W} f d\vec{v}$ and a **target density** $f_1 d\vec{v}_1$. Additionally the quantity $\mathcal{W} = \mathcal{W}(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}'_1)$ denoted the conditional transition-probability of the particle pair velocities from $\vec{v}, \vec{v}_1$ to $\vec{v}', \vec{v}'_1$ which will be later quantified by the cross section σ_{cross} . Considering only conservative forces permits to exchange the role of the particles, to reverse the role of time $t \rightarrow -t$ or both simultaneously, i.e. $\mathcal{W}$ is symmetric:

$$\mathcal{W}(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}'_1) = \mathcal{W}(\vec{v}', \vec{v}'_1; \vec{v}, \vec{v}_1) = \mathcal{W}(\vec{v}_1, \vec{v}; \vec{v}'_1, \vec{v}') = \mathcal{W}(\vec{v}'_1, \vec{v}'; \vec{v}_1, \vec{v}) \quad (4.50)$$

Figure 4.3 sketches this fact: in the conservative (Hamilton)- as well as in the quanten-mechanical case, one may always find an inverse collision, where the relative speeds $\vec{g}' = \vec{v}'_1 - \vec{v}' \rightarrow \vec{g} = \vec{v}_1 - \vec{v}$ exchange their roles. With the above symmetries (4.50) the collision integral becomes

$$\boxed{\frac{Df}{Dt} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}' \int d\vec{v}'_1 \mathcal{W}(\vec{g}; \vec{g}') (f' f'_1 - f f_1)} \quad . \quad (4.51)$$

This general expression can be reformulated by using the physics of the binary interactions. To this aim we transform the original velocities into the center of mass velocity and the relative speed $\vec{v}_m = (\sum m_i)^{-1} (\sum \vec{v}_i m_i)$ and $\vec{g} = \vec{v}_1 - \vec{v}$, respectively, so that one obtains

$$d^3 \vec{v}'_1 d^3 \vec{v}' = \left| \frac{\partial(\vec{v}'_1, \vec{v}')}{\partial(\vec{v}_m, \vec{g})} \right| d^3 \vec{v}_m d^3 \vec{g} = |J| d^3 \vec{v}_m d^3 \vec{g} \quad , \quad (4.52)$$

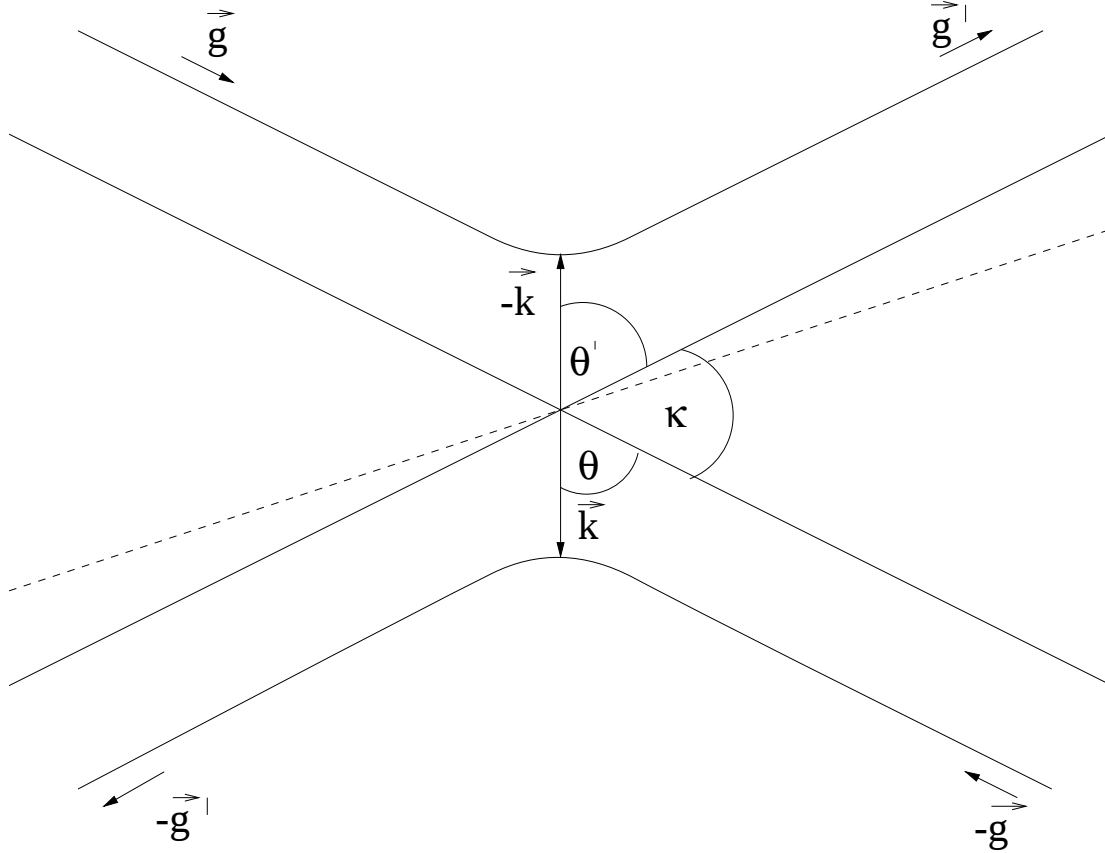


Figure 4.3: Collision and its inverse pendent. With this we obtain an absolutely symmetrical picture, provided that we deal with conservative - or quantum systems.

with the Jacobian determinant on the right hand side takes: $|J| = 1$ (**exercice**). Expressing $d^3\vec{g}$ in spherical coordinates $d^3\vec{g} = dg \, g^2 \, d^2\vec{\Omega}$; with $d^2\vec{\Omega} = \sin\chi \, d\chi \, d\varphi$; the collision integral becomes:

$$\frac{Df}{Dt} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \int d^3\vec{v}_1 \int d^3\vec{v}_m \int dg \, g^2 \int d^2\vec{\Omega} \, \mathcal{W}(f'f'_1 - ff_1) \quad (4.53)$$

The next task is to derive an expression for $\mathcal{W}$. To this aim we use momentum conservation (conservation of the center of mass) and energy, which gives for $\mathcal{W}$, while considering the symmetry $d^3\vec{g}' \, \mathcal{W}' = d^3\vec{g} \, \mathcal{W}$ which again holds for conservative interactions (see Fig. 4.3):

$$\mathcal{W}(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}'_1) = \tilde{Y} \delta(\vec{v}_m - \vec{v}'_m) \delta\left(\frac{\vec{g}^2}{2} - \frac{\vec{g}'^2}{2}\right) = \frac{\sigma_{cross}}{|g|} \delta(\vec{v}_m - \vec{v}'_m) \delta\left(\frac{\vec{g}^2}{2} - \frac{\vec{g}'^2}{2}\right) \quad (4.54)$$

and therefore

$$\boxed{\frac{Df}{Dt} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \int d^3\vec{v}_1 \int d^2\vec{\Omega} |g| \sigma_{cross}(\vec{g}, \vec{k}) (f'f'_1 - ff_1) \, .} \quad (4.55)$$

A few words concerning the expression $\tilde{Y} = \sigma_{cross}/|g|$ which is the transition pobability $\mathcal{W}(\vec{g}|\vec{g}')$ where conservation laws are organized in delta functions. A simple rule of thum is given by

$$Projektile \, flux \quad \times \quad Target \, Number \quad \times \quad Cross \, section$$

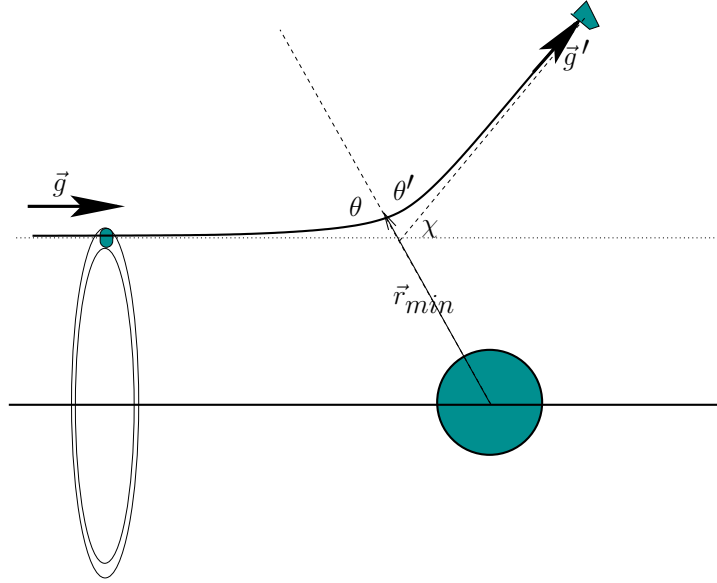


Figure 4.4: Illustration of the cross-section σ_{cross} measuring the ratio of that fraction of approaching (through the differential area $b db d\varphi$) projectiles which will be scattered in the solid-angle element $d^2\vec{\Omega} = \sin \chi d\chi d\varphi$.

4.3 The Cross-Section

In the above symbolic relation the first two factors quantify just the number of approaching projectiles per time and the number of targets in a certain volume element. The last, crucial area factor is calculated by the fraction of these projectiles scattered in the solid angle element $d^2\vec{\Omega} = d\varphi \sin \chi d\chi$ around the scattered relative deflected relative speed $\vec{g}'$ (see Fig. 4.4).

The factor $|\vec{g}|^{-1}$ in $\tilde{Y}$ measures the number of approaching projectiles through area $b db d\varphi$ (marked area left in Fig. 4.4 under the vector $\vec{g}$), i.e. normalizing the fraction ($\propto \sigma_{cross} \propto \tilde{Y}$) of those projectiles scattered in the solid angle element $d^2\vec{\Omega} = \sin \chi d\chi d\varphi$ (deflection angle $d\chi$). With this the balance between approaching- and scattered particle flux can be written

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

which finally leads to the cross-section definition (in the classical case)

$$\sigma_{cross}(b, \chi) = \frac{b(\chi)}{\sin \chi} \left| \frac{db}{d\chi} \right| \quad \text{mit } \chi = |\pi - 2\vartheta| \quad . \quad (4.56)$$

Figure 4.4 illustrates this balance!

4.3.1 Collision Dynamics

In order to calculate the cross-section area, the dynamics of the classical (Newton's Eqs.)- or quantum pair of colliding particles (Schrödinger Eq.) has to be solved. It has to be noted, that without this particle-interaction Φ_{ij} (physical collisions, Coulomb, gravity) the particle ensemble cannot establish an equilibrium state! These particle-interactions

guarantee that the ensemble will get thermalized, i.e. the velocity DF approaches the equilibrium form $f(\vec{v}) \rightarrow f_0(\vec{v})$, which is the Maxwellian as will be shown below in the context of Boltzmann's famous *H-Theorem*.

As illustrated in Figs. 4.3 - 4.4 the geometry at a collision is characterized by the vectors $\vec{g}$ and $\vec{k}$, where $\vec{g} = \vec{v}_1 - \vec{v}$ denotes the relative speed, and the unit-vector $\vec{k} = \frac{\vec{r} - \vec{r}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|}$ defines the direction pointing from the collision partner, indicated by 1, to the particle (without index) $\vec{k} = \frac{\vec{r} - \vec{r}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|}$.

With these definitions we can tackle the calculation of the integral-kernels namely the cross-section σ_{cross} , presented for the classical case in the subsequent Subsection:

Collisional trajectories

Here we will present the classical description of the collision in a binary potential Φ_{ij} by solving the classical³ two-body problem.

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_{ij} \quad \text{mit} \quad \vec{F}_{ij} = -\nabla \Phi_{12} \quad . \quad (4.57)$$

In the following we will consider homogeneous hard spheres to mimick molecules (constituents) of the gas/fluid and consider only binary interactions following the major simplifications of Boltzmann's kinetics. We split the motion in that of the center of mass:

$$\vec{r}_m = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2); \quad m_{eff} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.58)$$

and the relative coordinates $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ between the collision partners yielding two uncorrelated parts of the motion of that binary (here is assumed $m = m_1 = m_2$). On the one hand the straight even motion of the center of mass

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

and that of the distance between both collision partners

$$m_{eff} \ddot{\vec{r}} = -\nabla \Phi_{12}(r) = \vec{F}_{12} \quad , \quad (4.59)$$

which we assume to be dominated just by conservative forces $\vec{F}_{12} = -\nabla \Phi_{12}(r)$. The integrals of that motion are the energy E , the angular momentum $\vec{L}$

$$E = \frac{m_{eff}}{2} \dot{\vec{r}}^2 + \Phi_{12}(|\vec{r}|) \quad (4.60)$$

$$\vec{L} = m_{eff} \vec{r} \times \dot{\vec{r}} \quad , \quad (4.61)$$

as well as of the momentum and the center-of-mass motion. With the transformation to relative coordinates $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ and center of mass (4.58), the indices of the potential Φ have become obsolet so that in the following we will drop them.

Because of the symmetrie of problem, the use of spherical coordinates: $\vec{r} = r \vec{e}_r$, $\dot{\vec{r}} = \dot{r} \vec{e}_r + r \dot{\vartheta} \vec{e}_\vartheta$ (the polar angle φ is assumed to be cyclic i.e. the problem does not depend

³By request I will sketch the qunatum-physical pendant of the cross section – being simply the scattering amplitude i.e. the modulus of Fourier transform of $\left| \tilde{\Phi}_{12}^{(k)} \right|^2$!

on φ which means that $\chi = 0$ is a symmetry axis of the collision) is suitable to formulate the integrals of the two-body motion

$$\begin{aligned} E &= \frac{m_{eff}}{2} \left(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 \right) + \Phi(r) = \\ &= \frac{m_{eff}}{2} \dot{r}^2 + \frac{L^2}{2m_{eff}r^2} + \Phi(r) = \frac{m_{eff}}{2} \dot{r}^2 + \Phi_{eff}(r) \end{aligned} \quad (4.62)$$

$$\vec{L} = m_{eff} r^2 \dot{\vartheta} \vec{e}_z . \quad (4.63)$$

Both conserved values will be determined ad infinitum $r \rightarrow \infty$ where the interaction vanishes $\Phi \rightarrow 0$, i.e. only the kinetic energy matters $E = m_{eff} \vec{g}_0^2/2$, where the relative speed is defined as $\dot{\vec{r}}(r \rightarrow \infty) = \vec{g}_0$. There for the impact parameter we can write $b = r \sin \vartheta$ (angle between $\vec{g}_0$ and $\vec{r} \rightarrow \vartheta$) giving for the angular momentum $|\vec{L}| \propto |\vec{r} \times \vec{g}_0| = b g_0$ at $r \rightarrow \infty$, so that there one may finally write

$$E = \frac{m_{eff}}{2} g_0^2 \quad (4.64)$$

$$|\vec{L}| = m_{eff} b g_0 . \quad (4.65)$$

In order to obtain the relation between the impact parameter $b(\chi)$ and the deflection angle $\chi = \pi - 2\vartheta$, we re-arrange the energy (4.62)- (4.63) in favor of the approaching-speed prior to the closest approach (collision) as:

$$\dot{r} = - \sqrt{\frac{2}{m_{eff}} \left\{ E - \Phi(r) - \frac{L^2}{2m_{eff}r^2} \right\}} . \quad (4.66)$$

The minus sign points to the approach of either particles (r decreases) so that the departure is excluded.

Applying the chain-differentiation-rule to the angular momentum (4.63), re-ordering $\dot{\vartheta} = (d\vartheta/dr) \dot{r} = L/(m_{eff}r^2)$ resp.

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

replacing $\dot{r}$ by Eq. (4.66), and finally integrating with respect to r yields

$$\vartheta = - \int_{\infty}^{r_{min}} \frac{L dr}{m_{eff} r^2 \sqrt{\frac{2}{m_{eff}} \left(E - \Phi(r) - \frac{L^2}{2m_{eff}r^2} \right)}} . \quad (4.67)$$

Using the integrals of motion (4.64)-(4.65) one obtains (**home-exercise**):

$$\boxed{\vartheta(b) = -b \int_{\infty}^{r_{min}} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \left(\frac{b}{r}\right)^2 - \frac{2\Phi(r)}{m_{eff}g_0^2}}} } . \quad (4.68)$$

As one may see, the parameters b , the potential Φ , the original speed $\vec{g}_0$, as well as the effective mass m_{eff} determine the trajectory $r(t)$. One should note that one has to

integrate from ad infinitum $r \rightarrow \infty$ up to the closest approach characterized by r_{min} which is in fact the first half of the total trajectory.

For the calculation of the cross-section (4.56) one needs $b(\chi)$, where the desired angle is given by

$$\chi = \pi - 2\vartheta(b) \quad (4.69)$$

so that we have found the needed relation $\chi(b)$ resp. $b(\chi)$.

Summary: Cross-Section/Classics

The cross-section σ is an area-measure, which quantifies, how many particles dN of an incoming particle flux I are going to be scattered in the solid angle $d^2\vec{\Omega}$ per unit time

$$dN = I \sigma_{cross} d^2\vec{\Omega} = I b db d\varphi \quad (4.70)$$

For definite potentials (see sketch 4.4), or in the case of hard spheres and the related collision geometry, the quantity σ_{cross} can be calculated via Eq. (4.56) analytically. The hard-sphere potential reads

$$\Phi = \begin{cases} \infty & \forall r \leq D \\ 0 & \forall r > D \end{cases} \quad (4.71)$$

and with the particle diameter D one may obtain (**home-exercise**):

$$\sigma = \frac{D^2}{4} \quad (4.72)$$

4.3.2 Sketch of Cross-Section/Quantum

Here I want to sketch very briefly the scattering cross section of quantum particle at a scattering center with the potential $\Phi(\vec{r})$. The situation is assumed to be stationary, i.e. the flux-density of quantum-particles⁴

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im_{eff}} \{\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*\} \quad (4.73)$$

with the spatial representation of the probability amplitude (wavefunction) $\Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \mathcal{S} \rangle$ of the given state of the system. The wavefunction is then described by the Schrödinger Eq.:

$$\hat{H}\Psi_k = E_k \Psi_k \quad (4.74)$$

with the Hamilton-operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_{eff}} + \Phi(\vec{r}) \quad (4.75)$$

⁴A brief presentation of the quantum-continuity eq. is to be found in my skript “Quanten-Mechanik” on my home-pages 83-84, Eqs. (1.313)-(1.316) – although in German, the formulae speak for themselves.

and the momentum operator

$$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad . \quad (4.76)$$

The total wave function Ψ_0 of the incoming particles (projectiles) is composed of a superposition of initially (approaching) plane waves $\exp i\vec{k} \cdot \vec{r}$

$$\Psi_0(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} a_k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad , \quad (4.77)$$

each characterized by the wave-vector $\vec{k}$ (**please, not to confuse with the unit vector defined above**) related to the energy

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_{eff}} \quad . \quad (4.78)$$

When calculating the flux-density (4.73) in a volume containing the scattering center a Zero is obtained because as many plane waves enter this region as also equally leave it. However, this changes when considering also outgoing spherical wave departing the scattering center so that both – approaching and scattered outgoing – waves are superposed asymptotically

$$\lim_{r \rightarrow \infty} = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + f_{\vec{k}}(\theta, \varphi) \frac{\exp(ikr)}{r} \quad , \quad (4.79)$$

where the scattering amplitude $f_{\vec{k}}$ provides the base for the calculation of the cross-section

$$\sigma_{cross} = \frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\vec{k}}(\theta, \varphi)|^2 \quad . \quad (4.80)$$

In Born's approximation (far from the scattering center, incoming- and outgoing waves are plane) the scattering amplitude can be formulated as the Fourier transform of the interaction potential

$$f(\vec{k}, \vec{k}') \approx -\frac{2m_{eff}}{4\pi\hbar^2} \int d^3\vec{r} \Phi(\vec{r}) \exp[-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}] \quad . \quad (4.81)$$

This was just short intermezzo to quantum physics which should indicate that the kinetic theory can be used for the *collective statistical thermodynamical description of classical - and quantum gases*.

Back to the Collision Integral:

The right hand side of the Boltzmann Eq. (4.55) (dubbed here *BEq*) can be re-written using Eq. (4.70) – see also Fig. 4.4

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \int d^3\vec{v}_1 \int d^2\vec{\Omega} |g| \sigma_{cross} (f' f'_1 - f f_1) \quad (4.82)$$

$$= \int d^3\vec{v}_1 \int d\varphi \int db b |g| (f' f'_1 - f f_1) \quad . \quad (4.83)$$

Yet another form of the collision-intergral is obtained when replacing the deflection angle χ by the angle ϑ . With this, considering the addition theorems of trigonometric functions, and using the unit-vector $\vec{k}$ (**NOT** the wave-vector) defined above, one may write $\vec{g} \cdot \vec{k} = g \cos \vartheta$

$$\begin{aligned} b|g| d\varphi db &= |g| \sigma_{cross} \sin \chi d\chi d\varphi = 4g \sigma_{cross} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi \\ &= 4\sigma_{cross} \left(\vec{g} \cdot \vec{k} \right) d^2\vec{k} \ , \end{aligned} \quad (4.84)$$

which the form we are preferring in our work. With this we may write for the collision-integral

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = 4 \int d^3\vec{v}_1 \int d^2\vec{k} \sigma_{cross} \left(\vec{g} \cdot \vec{k} \right) \Theta(\vec{g} \cdot \vec{k}) (f' f'_1 - f f_1) \ . \quad (4.85)$$

The *Heavy-Side*-function ($\Theta(\vec{g} \cdot \vec{k})$) guarantees that only particles, which approach each other, will counted. For a negative argument $\vec{g} \cdot \vec{k}$, the particle move away from each other and will not collide – in such cases is $\Theta \rightarrow 0$.

Finally, we have derived 4 equivalent formulations of the *Boltzmann*-equation respective the collision integral: Eqs. (4.51) and (4.82)-(4.85), where we (in our Potsdam-group) favor the latter one (4.85).

4.3.3 Chapman-Enskog-Factor - Dense Systems

Up to now the considerations of the collision dynamics and kinetics concerned strictly dilute systems where finite-size effects of the gas-constituents do NOT play any role.

In the following we will take into account the finite size of the gas-particles, via their diameter $D = r + r_1 = 2r$ (gas of identical constituents), in the arguments of the DF's $f = f(\vec{v}, \vec{r})$ and $f_1(\vec{v}_1, \vec{r}_1)$. Assuming that the reference particle is located at $\vec{r}$, at the moment of the particle contact, occurring at $\vec{r} \pm \vec{k}D/2$, the collision partner is at the location $\vec{r}_1 = \vec{r} \pm D\vec{k}$ (the $\pm$ corresponds to the direct- and the inverse collision).

In other words, we have to distinguish between different locations of the particle centers and those of the contacts of the collisions (direct & inverse). And additionally there is a further fact which has to be considered – because the finite size (and related volume $\propto nD^3$) “reduces” the volume for the free kinematic motion *between collisions*. This reduction of the freely available space causes an increase of the collision frequency, characterized by the *Enskog*-factor $Y_E(n(\vec{r}))$ where the particle number density is given by the Zeroth' moment of the DF: $n = \int d^3\vec{v} f$. Inserted in Eq.(4.85)

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} &= 4 \int d^3\vec{v}_1 \int_{\vec{g} \cdot \vec{k} \geq 0} d^2\vec{k} \sigma_{cross}(\vec{g} \cdot \vec{k}) * \\ &* \left\{ Y_E(\vec{r} + \vec{k}D/2) f'_1(\vec{r} + D\vec{k}) f'(\vec{r}) - Y_E(\vec{r} - \vec{k}D/2) f(\vec{r}) f_1(\vec{r} - D\vec{k}) \right\} \end{aligned} \quad (4.86)$$

we finally obtain the *Chapman-Enskog* equation. The Enskog-factor falls in the range $Y_E \in (1, \infty)$, depending on the particle number density n and it is correlated to the pair-correlation function $g(\vec{X}, \vec{X}_1, t)$ as introduced above at the BBGKY-hierarchy.

Important Problems:

1. For extremely dense systems – when the collision time becomes comparable to the time between the collisions – all assumptions leading to the Stoßzahlenansatz are *no longer valid* – the above described kinetics cannot be applied anymore!
2. In equation (4.86), the Enskog-factor Y_E is just taken as a parameter depending on locations $\vec{r} \pm \vec{k}D/2$ which is in fact a radical simplification. In reality the factor is a functional $Y_E[n(\vec{r} \pm \vec{k}D/2)]$ depending on the density n . However, the latter itself can only be determined/defined whenever DF $f(\vec{v}, \vec{r})$ is known. In turn, only a solution of Eq. (4.86) gives us the chance to calculate $n(\vec{r}) = \int d^3\vec{v} f$. This sounds very much like a classical *catch 22*.

For moderately dense gaseous- or fluid systems, however, the Enskog-theory [Eq.(4.86)] provides a fair opportunity for their description, as we will see later.

4.3.4 Inelastic Collisions

Up to now we have been dealing with conservative interactions between the constituents of the gas. However, especially in astrophysical applications one is dealing with macroscopic/mesoscopic⁵ constituents as there are aggregates forming planetary rings as an examples of a cosmic granular gas; planetesimals as precursors of planetary embryos in disk of gas-dust around young stars etc. The collisions between such macroscopic (or mesoscopic) bodies is by far NOT conservative, so that inelastic collisions have to be characterized where the symmetries, expressed by the relations (4.50), are no longer valid at least what concerns the (ir)reversibility when reversing the time ($t \rightarrow -t$) during a collision.

This irreversibility is associated with a dissipation of kinetic energy of relative motion caused by (partly) inelastic collisions which are defined by the reduction of the impact speed in the direction $\vec{k}$ of the particle centers as

$$(\vec{g} \cdot \vec{k})' = -\epsilon \vec{g} \cdot \vec{k} \quad , \quad \text{with} \quad \epsilon \in [0, 1] \quad (4.87)$$

$$\vec{v}' = \vec{v} + \frac{1+\epsilon}{2}(\vec{g} \cdot \vec{k})\vec{k} \quad , \quad \text{and} \quad \vec{v}_1' = \vec{v}_1 - \frac{1+\epsilon}{2}(\vec{g} \cdot \vec{k})\vec{k} \quad (4.88)$$

where the velocities after the collision are denoted with the prime. Here we have assumed the model of *hard spheres* including *energy dissipation*. The velocities before and after the collision of the collision partners are expressed by the center of mass speed $\vec{v}_m$ and the relative velocity $\vec{g}$ by

$$\vec{v} = \vec{v}_m - \frac{1}{2}\vec{g} \quad \text{and} \quad \vec{v}_1 = \vec{v}_m + \frac{1}{2}\vec{g} \quad (4.89)$$

⁵the term *mesoscopic* denotes grains or particles which populate the transition range between *macroscopic* and *microscopic*, i.e. they are much larger than atomic or nuclear scales but also much smaller than typical length-scales of the changes of the state variables as $\varrho, \vec{u}$ or the granular temperature $T \leftrightarrow$ typically micrometer-sized dust, for instance.

where the relations also hold for the primed velocities. With the relations (4.87) and (4.89) one can derive Eq. (4.88) (show in **Home-Exercise**).

Again we inspect the $d^3\vec{v}'_1 d^3\vec{v}' = \epsilon d^3\vec{v}_1 d^3\vec{v}$ which now change to (**Home-exercise!**)

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial(\vec{v}'_1, \vec{v}')}{\partial(\vec{v}_1, \vec{v})} \right| &= \left| \frac{\partial(\vec{v}'_1, \vec{v}')}{\partial(\vec{v}'_m, \vec{g}')} \right| \cdot \left| \frac{\partial(\vec{v}'_m, \vec{g}')}{\partial(\vec{v}_m, \vec{g})} \right| \cdot \left| \frac{\partial(\vec{v}_m, \vec{g})}{\partial(\vec{v}_1, \vec{v})} \right| = \\ &= \left| \frac{\partial(\vec{v}'_m, \vec{g}')}{\partial(\vec{v}_m, \vec{g})} \right| = |J| = \epsilon \end{aligned} \quad (4.90)$$

which noch reflects the *shrinking* of the phase-space volume caused by the dissipative collision – the so-called *granular clustering*.

However – **Attention:** Additionally to the above ϵ^{-1} factor, we have to account for the symmetry breaking due to the collision: in order to obtain the desired post-collisional velocities $\vec{g}$ (resp. $\vec{v}$), the original normal component ($\vec{g} \cdot \vec{k}/\epsilon = \vec{g}^* \cdot \vec{k}$) (resp. speed $\vec{v}^*$) has to be higher (energetically and also by modulus) than in the elastical case, in order to compensate the dissipation.

In turn that means, for the inverse collision we have to choose the proper arguments: $f(\vec{v}^*)f(\vec{v}_1^*) \rightarrow f^* f_1^*$ so that we obtain for the original volume of the gain term

$$d^3\vec{v}^* d^3\vec{v}_1^* = \frac{1}{\epsilon} d^3\vec{v} d^3\vec{v}_1 . \quad (4.91)$$

With all this the collision-integral (4.55)

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \int d^3\vec{v}_1 \int d^2\vec{\Omega} |g| \sigma_{cross} \left(\frac{f_1^* f^*}{\epsilon^2} - f f_1 \right) . \quad (4.92)$$

Now one has to combine Eqs. (4.55) & (4.92), so that effects of dissipative collisions and finite-size effect of the constituents can be considered together.

4.3.5 Particle Spins & tangential Restitution

Next we will consider particle spins / rotational degrees of freedom in the phase-space: as there are $\vec{\omega}$ and $\vec{\omega}_1$ (bzw. $\vec{\omega}', \vec{\omega}'_1$ or including tangential friction $\vec{\omega}^*, \vec{\omega}_1^*$). The tangential friction is measured by a tangential restitution coefficient ϵ_T^2 so that the Jacobi-determinant (4.90) changes to $|J| = \epsilon_N \epsilon_T^2$, where we have to distinguish between the *normal* and *tangential* restitution coefficient. The latter takes into account the Coulomb-friction/van der Waals forces/adhesion at the surfaces of the collision partners – and even further effects. It is defined via the total relative motion of the contact point:

$$\vec{g} = -\epsilon_N \vec{k}^* (\vec{k}^* \cdot \vec{g}^*) + \epsilon_T \vec{k}^* \times (\vec{g}^* \times \vec{k}^*) . \quad (4.93)$$

The tangential as well as the normal component of the relative motion is defined as

$$\begin{aligned} \vec{k}^* \cdot \vec{g} &= -\epsilon_N \vec{k}^* \cdot \vec{g}^*, \\ \vec{k}^* \times (\vec{g} \times \vec{k}^*) &= \epsilon_T \vec{k}^* \times (\vec{g}^* \times \vec{k}^*) \end{aligned} \quad (4.94)$$

so that the new Jacobian reads

$$\left| \frac{\partial(\vec{v}, \vec{v}_1, \omega, \omega_1)}{\partial(\vec{v}^*, \vec{v}_1^*, \omega^*, \omega_1^*)} \right| = \epsilon_N \epsilon_T^2 \quad (4.95)$$

and the volume element of the extended phase-space is

$$d^3\vec{v}^* d^3\vec{v}_1^* d^3\vec{\omega}^* d^3\vec{\omega}_1^* = \frac{1}{\epsilon_N \epsilon_T^2} d^3\vec{v} d^3\vec{v}_1 d^3\vec{\omega} d^3\vec{\omega}_2 \quad . \quad (4.96)$$

With all these effects – finite size effects as well as dissipation occurring at the collision of the hard spheres via restitution coefficients – the complete kinetic collision integral reads

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll}(\vec{r}, \vec{v}, \vec{\omega}, t) &= D^2 \int d^2\vec{k} \int d^3\vec{v}_1 d^3\vec{\omega}_1 \Theta(\vec{g} \cdot \vec{k}) \vec{g} \cdot \vec{k} \\ &\left[Y_E \left(\vec{r} + \frac{D}{2} \vec{k} \right) \frac{f(\vec{r}, \vec{v}^*, \vec{\omega}^*, t) f'(\vec{r} + D\vec{k}, \vec{v}_1^*, \omega_1^*, t)}{\epsilon_T^2 \epsilon_N^2} \right. \\ &\left. - Y_E \left(\vec{r} - \frac{D}{2} \vec{k} \right) f(\vec{r}, \vec{v}, \omega, t) f(\vec{r} - D\vec{k}, \vec{v}_1, \omega_1, t) \right] \quad . \end{aligned} \quad (4.97)$$

4.4 Hydrodynamical Approximation The H - Theorem

This Section connects the phenomenological physics (Onsager Ansatzes/Navier-Stokes- & hydrodynamical Eqs., see Section 3) with the above derived statistical-”microscopic” decription by deriving mean field-equations via averaging over the velocity space ($d^3\vec{v}$) weighted with the DF $f(\vec{v})$ – i.e. performing ensemble averages. In this way we can create macroscopic state-variables whose time-evolution is determined by averaging the kinetic equations (Boltzmann, Chapman-Enskog) with a proper weight function (which can be e.g. the momentum or the energy of a constituent). For instance, for a fluid- or gaseous system, in this way we can formulate the balances of mass, momentum and energy of the system giving the *continuity* equation, the *Navier-Stokes* equation, and the related thermodynamical energy balance as an interface the 2. law of thermodynamics and with it the introduction of entropy via the famous *H-theorem* formulated by L. Boltzmann.

This is the main goal of this Section – which provides a foundation of the *equilibrium-characterization* as the *maximum of entropy* principle, requiring to be the DF $f(\vec{v})$ to be *Maxwellian*.

In order to achieve these balances we average an arbitrary function $\Psi(\vec{r}, \vec{v}, t)$

$$\langle n\Psi \rangle = \int d^3\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) \Psi(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad , \quad (4.98)$$

where the *Zeroth’ moment* of the DF $f(\vec{v})$ gives the particle number density

$$n(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{v} f(\vec{v}, \vec{r}, t) \quad . \quad (4.99)$$

Applying the operator

$$\int d^3\vec{v} \Psi(\vec{r}, \vec{v}, t) \dots$$

to the Boltzmann-Eq. (4.55), one obtains the general form of a balance of the quantity $\Psi(\vec{r}, \vec{v}, t)$ (**Exercise**)

$$\boxed{\frac{\partial \langle n \Psi \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle n \Psi \vec{v} \rangle - \langle n \vec{v} \cdot \nabla \Psi \rangle - \frac{n \vec{F}}{m} \cdot \langle \nabla_{\vec{v}} \Psi \rangle = \left\langle \frac{\partial n \Psi}{\partial t} \right\rangle_{coll}}. \quad (4.100)$$

In the following we will choose for Ψ certain particle quantities as its mass $\Psi = m$, momentum $\Psi(\vec{v}) = m \vec{v}$ and the kinetic energy of its relative motion $\Psi(\vec{r}, \vec{v}) = (1/2)m\vec{c}^2$, with “random walk” (thermal) speed $\vec{c} = \vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t)$.

Next we’ll define the following mean fields:

$$\varrho(\vec{r}, t) = mn(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{v} \, m \, f(\vec{v}, \vec{r}, t) \quad (4.101)$$

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\varrho} \int d^3\vec{v} \, m \, \vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (4.102)$$

$$\hat{P}(\vec{r}, t) = \langle n \vec{c} \circ \vec{c} \rangle = \int d^3\vec{v} \, (\vec{c} \circ \vec{c}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (4.103)$$

the mass-density ϱ , the mean velocity $\vec{u}$, oder die damit korrespondierende Impulsdichte $\varrho \vec{u}$, the pressure tensor $\hat{P} = -\hat{\sigma}$, which is related with the stress-tensor $\hat{\sigma}$. The thermal energy we will obtain by taking the trace $(m/2)\text{Tr}\hat{P} = (3/2)k_B T$ and with it the definition of the temperature T as the mean relative kinetic energy of a particle (constituent). In the following we will often normalize the Boltzmann constant as $k_B = 1$, for simplicity.

Using the Eqs. (4.100)-(4.103) and the model of undestructible hard spheres: $\langle \partial_t \varrho \rangle_{coll} = \langle \partial_t \varrho \vec{u} \rangle_{coll} = \langle \partial_t (0.5 \varrho \vec{c}^2) \rangle_{coll} = 0$ we are able to formulate the balances of mass, momentum and thermal energy (stress-tensor):

Mass Conservation ($\Psi = m$):

$$\partial_t \varrho + \nabla \cdot (\varrho \vec{u}) = 0 \quad (4.104)$$

Momentum Conservation ($\Psi = m \vec{v}$):

$$\partial_t (\varrho \vec{u}) + \nabla \cdot (m \hat{P} + \varrho \vec{u} \vec{u}) - n \vec{F} = \langle \partial_t (\varrho \vec{u}) \rangle_{coll} = 0, \quad (4.105)$$

where the latter can be re-written by using the continuity eq. (4.104) as

$$\varrho \frac{D\vec{u}}{Dt} = n \vec{F} - \nabla \cdot (m \hat{P}) = \vec{f} + \nabla \cdot \hat{\sigma}, \quad (4.106)$$

where $\vec{F}$ denotes an external force acting on the particle (constituent), which usually depends just on the location $\vec{r}$. Comparing this with the phenomenological momentum balance (3.101) it becomes obvious, that the stress-tensor and pressure tensor are related as: $\hat{\sigma} = -m \hat{P}$.

Energy balance ($\Psi = \frac{m}{2} \vec{c}^2$):

Inserting the kinetic energy $\Psi = \frac{m}{2} \vec{c}^2$ of the thermal motion $\vec{c} = \vec{v} - \vec{u}$ in the balance (4.100) and additionally use the definitions

$$\Theta = k_B T = \frac{m}{3} \langle \vec{c}^2 \rangle \quad (4.107)$$

$$\vec{Q} = \left\langle \varrho \vec{c} \frac{\vec{c}^2}{2} \right\rangle \quad (4.108)$$

for temperature and heat flux, one obtains

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \langle \varrho \vec{c}^2 \rangle + \int d^3 \vec{v} \frac{m}{2} \vec{c}^2 \vec{v} \cdot \nabla f + \int d^3 \vec{v} \frac{m}{2} \vec{c}^2 \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = \\ = \frac{\varrho}{2} \left\langle \frac{\partial \vec{c}^2}{\partial t} \right\rangle_{coll} = 0 \quad . \end{aligned} \quad (4.109)$$

Here we have assumed konservative collision which do not reduce the kinetic energy of the ensemble so that the averaged collision term vanishes. With the definitions (4.107) - (4.108) and some clever manipulations (using Eq. (4.104)) and drawing out some differential operators etc. $\Leftrightarrow$ **Exercise**) one finally obtains

$$\boxed{\frac{3n}{2} \frac{D\Theta}{Dt} + \nabla \cdot \vec{Q} = -m \hat{P} : \hat{\varepsilon} = \hat{\sigma} : \hat{\varepsilon} \quad .} \quad (4.110)$$

Again the shear tensor is denoted by $\hat{\varepsilon} = 0,5 (\nabla \circ \vec{u} + \vec{u} \circ \nabla)$.

Up to now we have only defined mean field of quantities which are conserved at a collision (for conservative gaseous systems), as we will demonstrate in the next Subsection, which are the mass $\Psi \equiv m$, momentum $m\vec{v}$ and the kinetic energy of the thermal motion $m(\vec{v} - \vec{u})^2/2 = m\vec{c}^2/2$. Consequently, in these conservative (Hamiltonian) systems the collisional mean changes vanish $\langle \partial_t n \Psi \rangle_{coll} = 0$.

This does NOT mean, that collision have not effect – this is absolutely not the case because only collisions between the particles guarantee the establishment of the thermodynamic equilibrium. Although mass, momentum and thermal energy are not altered by collisions, the latter cause the *thermalization* of the ensemble due to the changes (thermalization) in the directions of the momenta $m\vec{c} = \langle m\vec{g} \rangle$ which are quantified by the mean changes of the components of the stress/pressure tensor $\langle \partial_t (\hat{P} + n\vec{u} \circ \vec{u}) \rangle$, in case of the *establishment of the equilibrium* – i.e. if equilibrium is not yet reached and the entropy did not assume its maximum. The related balance equation (**Exercise**) reads in karthesian formulation (Einstein-Sums!)

$$\begin{aligned} \partial_t (P_{ij} + nu_i u_j) + \frac{\partial}{\partial x_k} \{ P_{ijk} + u_i P_{jk} + u_j P_{ik} + u_k P_{ij} + nu_i u_j u_k \} = \\ n \left\{ u_i \frac{F_j}{m} + u_j \frac{F_i}{m} \right\} + \left\langle \frac{\partial (P_{ij} + nu_i u_j)}{\partial t} \right\rangle_{coll} \quad , \end{aligned} \quad (4.111)$$

where the collisional does NOT vanish (**Exercise**) but it characterizes the thermalization process – as long as the system is not in the equilibrium.

The obvious familiarity of the equations (4.104), (4.106) & (4.110) with the phenomenological equations of fluid- & thermo-dynamics suggests, that indeed a “bridge” is found to the empirical gas- and hydrodynamics, *provided* we know the DF $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$.

In the following section we will address the mean collisional change rates $\langle \partial_t n \Psi \rangle_{coll}$.

4.4.1 Collisional Averages

Knowing the collision integral one can prove that the DF f never can get negative

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) > 0 \quad . \quad (4.112)$$

We will prove this *indirectly*. To this aim we assume that the function f is at a certain moment t_0 is negative, i.e. $f(\vec{r}_0, \vec{v}_0, t_0) < 0$. This implies the DF must have crossed the Zero some short time earlier $t_0 - \epsilon$ meaning that

$$f(\vec{r}_0, \vec{v}_0, t_0 - \epsilon) = f_\epsilon = 0 \quad . \quad (4.113)$$

Further we assume that for the other DF's entering the collision integral are positive $f' > 0$ und $f'_1 > 0$.

At the cerertain moment $t_0 - \epsilon$ the condition (4.113) defines a hyper-surface in the phase space with

$$\nabla f_\epsilon = \nabla_{\vec{v}} f_\epsilon = 0 \quad (4.114)$$

because there is no increment of δf along this surface

$$df_\epsilon = \nabla f_\epsilon \cdot d\vec{r} + \nabla_{\vec{v}} f_\epsilon \cdot \vec{v} = 0 \quad . \quad (4.115)$$

With this fact we can write for the Boltzmann-equation

$$\frac{\partial f_\epsilon}{\partial t} = \int d^3\vec{v}_1 d^2\Omega |g| \sigma \{f' f'_1 - f_\epsilon f_1\} = \int d^3\vec{v}_1 \int d\varphi db b |g| f' f'_1 \rightarrow \infty \quad (4.116)$$

which can be easily made plausible in an **Excercise**, if one has in mind that the DF's are f' & $f'_1 \in (0, 1)$ bound and normalized to 1. An angular integration yields only the factor 2π due to the collision symmetry so that finally the integral

$$\int_0^\infty db b = \lim_{b_{max} \rightarrow \infty} \frac{b_{max}}{2} \rightarrow \infty \quad (4.117)$$

remains.

The finiteness of the collision integral is only guaranteed by the differenz of the DF's with $[f' f'_1 - f f_1] \rightarrow 0$, where this modulus of this difference tends faster to Zero than $1/b^2$ with increasing b . In other words, the larger the impact-parameter b , the smaller the deflection angle χ and the closer are the DF's f at equilibrium – which equivalent to $[f' f'_1 - f f_1] \rightarrow 0!$

In order to avoid this unphysical divergence safely one has to require $f > 0$ everywhere.

Moments of the Collision-Integral

First, we re-formulate the collision integral as

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} \equiv J(f, f) \quad (4.118)$$

with the functional

$$J(f, h) = \frac{1}{2} \int d^3\vec{v}_1 d^2\Omega |g| \sigma(\chi, g) [f' h'_1 + f'_1 h' - f h_1 - f_1 h] \quad . \quad (4.119)$$

where $f(\vec{r}, \vec{v})$ and $h(\vec{r}, \vec{v})$ are arbitrary functions. This formulation will be of great advantage for the later Hilbert-space treatment of the linearized BEq.

This functional is obviously symmetrical (commutative)

$$J(f, h) = J(h, f) . \quad (4.120)$$

The average of the functional/integral $J(f, h)$ over the weight function $\Psi(\vec{v})$ concerning the particle is denoted as

$$I(f, h) = \int d^3\vec{v} J(f, h) \Psi(\vec{v}) , \quad (4.121)$$

so that moments of the collisionintegral can be written as $\langle \partial_t(n\Psi) \rangle = I(f, f)$.

Next we will investigate the symmetries of the functions J and I . The crucial fact for this is (detailed equilibrium) of a *conservative* collision – where we will re-call the properties of the conservative (elastic) collision, which is characterized by the symmetry at the time reversal – sketched in Fig. 4.3, and by the relations

$$d^3\vec{g}' \mathcal{W}(\vec{g}'|\vec{g}) = d^3\vec{g} \mathcal{W}(\vec{g}|\vec{g}') \quad (4.122)$$

resp.

$$d^2\vec{\Omega}' |\vec{g}'| \sigma' = d^2\vec{\Omega} |\vec{g}| \sigma . \quad (4.123)$$

The symmetry relations

$$I(f, h) = I(h, f) \quad (4.124)$$

should be shown in a **home exercise**.

Based upon the symmetry (4.123) and the fact that $d^3\vec{v} d^3\vec{v}_1 = d^3\vec{v}' d^3\vec{v}'_1$ holds, one can formulate 4 identical terms, which arise from an exchange of the collision partners, a time reversal – and both transformations simultaneously (to be shown in a **home-exercise**). Adding up these 4 identical terms then dividing by 4 one obtains the expression:

$$\left\langle \frac{\partial n\Psi}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \frac{1}{4} \int d^3\vec{v} d^3\vec{v}_1 d^3\vec{\Omega} |\vec{g}| \sigma \{ \Psi_1 + \Psi - \Psi'_1 - \Psi' \} \{ f'_1 f' - f_1 f \} \quad (4.125)$$

It has to be noted, that Eq. (4.125) is *only valid* for elastic particle interactions. For dissipative systems an analog expression is found with

$$\left\langle \frac{\partial n\Psi}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \int d^3\vec{v} d^3\vec{v}_1 d^2\vec{\Omega} |\vec{g}| \sigma \{ \Psi' - \Psi \} f_1 f , \quad (4.126)$$

which is intuitively plausible because of: The expression in the curly brackets describes the change of Ψ per collision. The rest of integral is basically the collision frequency, which can be physically explained as:

the flux-density of the projectiles is $dj_1 \propto |g| f_1 d^3\vec{v}_1 d^2\vec{\Omega}$, summed over all angular directions, which together with the cross-section σ gives the number of collisions the considered target (which we have in mind) suffers with all projectiles per time. The additional factor $d^3\vec{v} f$ measures the number of such targets in the velocity-volume element $d^3\vec{v}$. All this integrated yields the total number of all collisions per unit time – i.e. the collision frequency ω_c , so that we can formally write for changes von Ψ per time:

$$\left\langle \frac{\partial n\Psi}{\partial t} \right\rangle_{coll} \approx \int d^3\vec{v} \omega_c(\vec{v}) f(\vec{v}) \{ \Psi' - \Psi \} = \langle \omega_c \Delta \Psi \rangle .$$

Das H - Theorem

Now apply Eqs. (4.100) and (4.125) to the function $\Psi = H = \ln f$ for the simple case of a homogeneous-isotropic closed systems to obtain:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} \quad (4.127)$$

and calculate the change of H — *that's why dubbed according to Boltzmann the H-Theorem*:

$$\frac{\partial \langle nH \rangle}{\partial t} = n \frac{\partial}{\partial t} \langle \ln f \rangle = \frac{1}{4} \int d^3\vec{v} d^3\vec{\Omega} |\vec{g}| \sigma_{cross} \ln \left(\frac{f f_1}{f' f'_1} \right) \{f'_1 f' - f_1 f\} \quad . \quad (4.128)$$

Again the right-hand-side shows the form

$$(y - x) \ln \frac{x}{y} \leq 0 \quad \text{für} \quad x, y > 0$$

which we have derived in connection with the Master-equation at the beginning of that lecture.

This directional property of the changes $\langle nH \rangle$ suggests to define the entropy as

$$\boxed{S = -k_B \langle \ln f \rangle \geq 0} \quad (4.129)$$

where the *equal*-sign characterizes the *equilibrium* of the particle ensemble. The latter can also be expressed by the relation

$$f f_1 - f' f'_1 = \ln f + \ln f_1 - \ln f' - \ln f'_1 = 0 \quad . \quad (4.130)$$

In turn, that also means that the function $\Psi = \ln f$ tends to a collisional invariant while establishing the equilibrium. Consequently, it can be expressed as a sum of the collisional invariants $\Psi_i = m, m\vec{v}, (m/2)\vec{c}^2$ which are the mass, momentum and energy of either collision partners

$$\ln f = \sum_{i=1}^5 A_i \Psi_i = -\ln Z - \frac{\alpha}{2} \vec{c}^2 \quad (4.131)$$

$$f(\vec{v}, t) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\alpha (\vec{v} - \vec{u})^2 \right\} \quad . \quad (4.132)$$

The momentum $m\vec{v}$ does not appear in that sum to construct function $\ln f$ — its vector-character contradicts the isotropy properties of the system. The normalization constant is denoted by Z .

The constants in Eq. (4.131)- (4.132) can be calculated with the definitions of the functions $\varrho, \varrho\vec{u}$ and the thermal energy $\Theta = (m/3)\langle \vec{c}^2 \rangle$ in terms of the DF f , as well as the normalization $N = \int d^3\vec{v} f$ (**exercice**). As a result one can write finally for the *Maxwell*-velocity distribution characterizing the *equilibrium* of the particulate system:

$$\boxed{f_0(\vec{r}, \vec{v}) = n(\vec{r}) \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m(\vec{v} - \vec{u})^2}{2k_B T} \right\}} \quad (4.133)$$

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_α (e.g. gradients of state-variables), with thermodynamic fluxes J_β (Eq. (3.67)).

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 η ; ζ , and the heat conductivity κ .

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 τ_y of variation of the mean state quantities y (see below) is much larger than the microscopic interaction time τ_{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

$$\partial_t f + \vec{v} \cdot \nabla f = \frac{1}{\delta} J(f, f) \quad (4.134)$$

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. (4.134).

Given that, it is advantageous (*if possible and converging*) to expand the velocity distribution (DF)

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n f^{(n)} \quad (4.135)$$

where we presume that at $t = 0$ we know DF f via the initial values of its five conserved moments $\varrho(\vec{r}, 0)$; $\vec{u}(\vec{r}, 0)$ 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 (4.135) in the BE-version (4.134), then sort according to orders of δ^q AND then equate each of the to Zero. This gives an infinite series of order equations which read:

$$\text{equilibrium: } O(\delta^{-1}) : \quad J(f_0, f_0) = 0 \quad (4.136)$$

$$\text{Euler-ideal: } O(\delta^0) : \quad \frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f^{(0)} = 2 J(f^{(1)}, f^{(0)}) \quad (4.137)$$

$$\text{Navier-Stokes: } O(\delta^1) :$$

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f^{(1)} - J(f^{(1)}, f^{(1)}) = 2 J(f^{(2)}, f^{(0)}) \quad (4.138)$$

$$\text{higher order } O(\delta^n) :$$

$$\frac{\partial f^{(n-1)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f^{(n-1)} - \sum_{n'=1}^{n-1} J(f^{(n-n')}, f^{(n')}) = 2 J(f^{(n)}, f^{(0)}) \quad (4.139)$$

which one may retrace in an **exercise**.

We know, the lowest-order (4.136) in the small-parameter expansion corresponds to *Equilibrium*, characterized by a vanishing collision operator. The next order (4.137) gives the *ideal Euler* HD-equations; and further, the next one (4.138) corresponds to the *Navier-Stokes* approximation. And even the next one is called the *Burnett* approximation where a nonlinear relation between thermodynamic forces X_α and fluxes J_β .

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

$$y_\alpha = \langle n \Psi_\alpha \rangle = \int d^3 \vec{v} \Psi(\vec{v}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \sum_n \delta^n y_\alpha^{(n)} \quad (4.140)$$

whenever the ansatz (4.135) for the DF f is applied, and where the mean field order values are defined

$$y_\alpha^{(n)} = \int d^3\vec{v} \Psi(\vec{v}) f^{(n)}(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad . \quad (4.141)$$

The first mean field values – which are conserved at collision – are again

$$y_\alpha = \begin{pmatrix} \varrho(\vec{r}, t) \\ \varrho(\vec{r}, t) \vec{u}(\vec{r}, t) \\ \varrho(\vec{r}, t) \left[\frac{u^2(\vec{r}, t)}{2} + e(\vec{r}, t) \right] \end{pmatrix} \quad \text{for } \alpha = 1, \dots, 5 \quad . \quad (4.142)$$

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

$$\begin{aligned} y_1^{(0)} &= mn^{(0)}(\vec{r}, t) = \varrho^{(0)}(\vec{r}, t) \\ y_i^{(0)} &= mn^{(0)}(\vec{r}, t) \vec{u}^{(0)}(\vec{r}, t) = \varrho^{(0)}(\vec{r}, t) \vec{u}^{(0)}(\vec{r}, t) \\ y_5^{(0)} &= \varrho^{(0)} \left\{ \frac{u^{(0)2}(\vec{r}, t)}{2} + \frac{3k_B T^{(0)}(\vec{r}, t)}{2m} \right\} \quad . \end{aligned} \quad (4.143)$$

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

$$\langle h(\vec{v}) | f(\vec{v}) \rangle = \int d^3\vec{v} \varphi_0^{-1} h^*(\vec{v}) f(\vec{v}) \quad (4.144)$$

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)

$$\hat{C}\varphi_\alpha = 2J(\varphi_\alpha, f^{(0)}) = 0 \quad , \quad (4.145)$$

where the vanishing rhs corresponds to the lowest order of the above expansion in terms of δ . Note, that the operator Eq. (4.145) has the same form like right hand sides $n\hat{C}f^{(n)}$ of our order-expansion (4.137)-(4.139).

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 (4.144) guarantees the operator $\hat{C} = \hat{C}^\dagger$ to be Hermitian (see Sect. 4.5, **Exercise**) – meaning it is also a solution of Eq. (4.145), which simplifies the problem considerably.

With these preliminaries we can now formulate the solubility-conditions of inhomogeneous operator-Eqs.

$$\hat{C}\varphi = g(\vec{v}, f, \dots, t) \quad (4.146)$$

where the functionals g can in principle be the left-hand sides of Eqs. (4.137)-(4.139), for instance. Now, equations of type (4.146) have nontrivial solutions, if the condition

$$\langle \varphi_\alpha | g \rangle = 0 \quad (4.147)$$

holds known as the Fredholm-theorem. In other words, the solution φ_α of the (adjunct) operator $\hat{C}$ in homogeneous problem has to be orthogonal to the inhomogeneity. For instance, if the functions φ_α 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 φ of Eq. (4.146) is then obtained by the sum of a general solution of the homogeneous problem φ_{gen} of Eq. (4.145) and a particular one φ_{part} of the inhomogeneous equation (4.146) to give

$$\varphi = \varphi_{part} + \underbrace{\sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} \varphi_{\alpha}}_{\varphi_{gen}} \quad (4.148)$$

Now, we are ready to walk through the different orders of the solution hierarchy (4.136)-(4.139).

Back to the **lowest order** (4.145), whose general solution of this homogeneous equation is just (justification find in Section 4.5)

$$\varphi = \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{(0)} \varphi_{\alpha} \quad (4.149)$$

with

$$\varphi_{\alpha} = m\Psi_{\alpha} f^{(0)} \quad \text{for } \alpha \in (1, 5) \quad (4.150)$$

Of course, a particular solution of the inhomogeneous cannot be found because we deal with the homogeneous problem (4.136).

In a next step we need to determine the coefficients $\gamma_{\alpha}^{(0)}$ which we obtain from the inhomogeneous order-equation (4.137) via the corresponding Fredholm condition

$$\int d^3\vec{v} m\Psi_{\alpha}(\vec{v}) \{ \partial_t f^{(0)} + \vec{v} \cdot \nabla f^{(0)} \} = 0 \quad (4.151)$$

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

$$\partial_t y_\alpha^{(0)} = \hat{D}_\alpha^{(0)} [y_\beta^{(0)}] \quad . \quad (4.152)$$

In this order the nonlinear operator of the *Euler* ideal fluid system read for $\alpha = 1, \dots, 5$

$$\hat{D}_1^{(0)} [y_\beta^{(0)}] = -\nabla \cdot [\varrho^{(0)} \vec{u}^{(0)}] \quad (4.153)$$

$$\hat{D}_i^{(0)} [y_\beta^{(0)}] = -\left\{ \nabla \cdot \left(\varrho^{(0)} \vec{u}^{(0)} \circ \vec{u}^{(0)} + p^{(0)} \hat{I} \right) \right\} \quad (4.154)$$

$$\hat{D}_5^{(0)} [y_\beta^{(0)}] = -\nabla \cdot \left[\varrho^{(0)} \vec{u}^{(0)} \left(\frac{u^{(0)2}}{2} + h^{(0)} \right) \right] \quad (4.155)$$

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

$$h^{(0)} = e^{(0)} + \frac{p^{(0)}}{\varrho^{(0)}} \quad \text{and} \quad p^{(0)} = \frac{2\varrho^{(0)}e^{(0)}}{3} = \varrho^{(0)}k_B T^{(0)} \quad , \quad (4.156)$$

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.(4.143)), of the Maxwellian.

How does this correspond now to the solution ansatz (4.149)? 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 δy insert this in the Maxwellian, perform a Taylor expansion and then compare it with Solution (4.149) 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 (4.153)-(4.155).

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. (4.137)) tells us even more - namely the solution of this first inhomogeneous Equation has, of course, to read

$$f^{(1)} = f_{part}^{(1)}(\vec{r}, \vec{v}, t) + \sum_{\beta}^5 \gamma_{\beta}^{(1)} m \Psi_{\beta}(\vec{v}) f^{(0)} \quad , \quad (4.157)$$

where unknown coefficients $\gamma_{\alpha}^{(1)}$ are obtained by the next order nonlinear equation (4.138) 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. (4.134) does hold valid? AND, more importantly (ii) it is known that the mean field values y_α^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. (4.134) 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 τ_{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_α are no more expanded with respect to δ , but they are always taken as

$$y_\alpha = m \int d^3\vec{v} \Psi_\alpha(\vec{v}) f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad . \quad (4.158)$$

However, the DF will anyway expanded via Eq. (4.135) which directly requires that the other moments

$$0 = m \int d^3\vec{v} \Psi_\alpha(\vec{v}) f^{(n)}(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad \text{for} \quad n \geq 1 \quad (4.159)$$

all vanish.

(b) the time derivative $\partial_t f$ has to be replaced by the implicit derivative

$$\sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial f}{\partial y_\alpha} \partial_t y_\alpha + \vec{v} \cdot \nabla f = \frac{1}{\delta} J(f, f) \quad (4.160)$$

where the time derivative can be replaced

$$\sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial f}{\partial y_\alpha} \hat{D}_\alpha(y_\beta) + \vec{v} \cdot \nabla f = \frac{1}{\delta} J(f, f) \quad (4.161)$$

where for a force free system the operator reads (with the normal solution of f)

$$\hat{D}_\alpha(y_\beta) = -m \nabla \cdot \int d^3\vec{v} \vec{v} \Psi_\alpha(\vec{v}) f(\vec{r}, \vec{v} | y_\beta(\vec{r}, t)) \quad . \quad (4.162)$$

Here the fact is decisive that the y_α will *NOT* be expanded but instead the operator will

$$\hat{D}_\alpha(y_\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \hat{D}_\alpha^{(n)}(y_\beta) \quad , \quad (4.163)$$

with

$$\hat{D}_\alpha^{(n)}(y_\beta) = -m \nabla \cdot \int d^3 \vec{v} \vec{v} \Psi_\alpha(\vec{v}) f^{(n)}(\vec{r}, \vec{v} | y_\beta(\vec{r}, t)) \quad . \quad (4.164)$$

Now, a treatment quite similar to that of the Hilbert-method starts: The expansions (4.135) and (4.163) will be inserted in the modified BEq (4.161), 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 δ – truncating the hierarchy at an order $(n-1)$, the macroscopic mean values are correct to order δ^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 (4.133) werden wir nun Abweichungen von der GGW-Verteilung zulassen

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_0(\vec{r}, \vec{v}) + \delta f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (4.165)$$

$$\frac{|\delta f|}{f_0} \ll 1 ; \quad f_0 = n \left\{ \frac{m}{2\pi k_B T} \right\}^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{m \vec{v}^2}{2k_B T} \right] \quad (4.166)$$

und gehen damit in die Boltzmann-Gleichung **BGI** (ohne "au"sere Kr"afte) und erhalten

$$\partial_t \delta f + \vec{v} \cdot \nabla \delta f = n \hat{\mathbf{C}} \delta f \quad (4.167)$$

Hier ist der lineare **Kollisionsoperator** ($\hat{\mathbf{C}}_{nl}$ – urspr"unglicher, nichtlinearer Operator) wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{C}}_{nl} f &= 4 \int \underbrace{d^3 \vec{v}_1 d^2 \vec{k} \sigma_{cross}(\vec{g} \cdot \vec{k}) \Theta(\vec{g} \cdot \vec{k})}_{d^5 \vec{\mu} K/4} * \\ &\quad * \{f(\vec{v}'_1) f(\vec{v}') - f(\vec{v}_1) f(\vec{v})\} \end{aligned} \quad (4.168)$$

$$\hat{\mathbf{C}} \delta f = \int d^5 \vec{\mu} K \{ \varphi'_0 \delta f'_1 + \varphi'_{01} \delta f' - \varphi_0 \delta f_1 - \varphi_{01} \delta f \} \quad (4.169)$$

$$\text{wobei} \quad \varphi_0 = \frac{f_0}{n} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right) \exp \left\{ -\frac{m \vec{v}^2}{2k_B T} \right\}$$

die *reduzierte* GGW-Verteilung ist. Mit der bekannten GGW-Relationen (4.130)

$$\begin{aligned}\varphi'_0 \varphi'_{01} &= \varphi_0 \varphi_{01} \\ \varphi_{01} &= \varphi_0\end{aligned}\quad (4.170)$$

kann man Gl. (4.169) – und damit den *linearisierten* Kollisionsoperator – umschreiben zu

$$\hat{\mathbf{C}} \delta f = \int d^5 \vec{\mu} K \varphi_0 \varphi_{01} \left\{ \frac{\delta f'}{\varphi'_0} + \frac{\delta f'_1}{\varphi'_{01}} - \frac{\delta f}{\varphi_0} - \frac{\delta f_1}{\varphi_{01}} \right\} . \quad (4.171)$$

Eigenschaften des linearen Kollisionsoperators

Zunächst leuchtet sofort ein, dass der Operator $\hat{\mathbf{C}}$ die **Eigenschaften** (4.125) 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

$$\begin{aligned}\int d^3 \vec{v} [\varphi_{01}(\vec{v})]^{-1} G^* \hat{\mathbf{C}} F &= -\frac{1}{4} \int d^3 \vec{v} d^5 \vec{\mu} K \varphi_0 \varphi_{01} * \\ &* \left[\frac{G'}{\varphi'_0} + \frac{G'_1}{\varphi'_{01}} - \frac{G}{\varphi_0} - \frac{G_1}{\varphi_{01}} \right]^* \left[\frac{F'}{\varphi'_0} + \frac{F'_1}{\varphi'_{01}} - \frac{F}{\varphi_0} - \frac{F_1}{\varphi_{01}} \right] = \\ &= \langle G | \hat{\mathbf{C}} | F \rangle\end{aligned}\quad (4.172)$$

mit dem **Skalarprodukt im Hilbertraum** L_2 :

$$\langle G | F \rangle = \int d^3 \vec{v} [\varphi_0(\vec{v})]^{-1} G^*(\vec{v}) F(\vec{v}) \quad (4.173)$$

Der große Vorteil — der Operator $\hat{\mathbf{C}}$ ist **hermitesch** (ist in einer ”**Übung**“ zu zeigen)

$$\langle G | \hat{\mathbf{C}} | F \rangle = \langle F | \hat{\mathbf{C}} | G \rangle^* , \quad (4.174)$$

wie man aber auch schon aus der Definition (4.171) & (4.172) ablesen kann. Damit ergibt sich für das **Eigenwertproblem**:

$$n \hat{\mathbf{C}} |\Phi_i^0\rangle = \lambda_i^0 |\Phi_i^0\rangle \quad (4.175)$$

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 $\hat{\mathbf{C}}$:

$$\lambda_i = \frac{\langle \Phi_i^0 | n \hat{\mathbf{C}} | \Phi_i^0 \rangle}{\langle \Phi_i^0 | \Phi_i^0 \rangle} \leq 0 \quad \text{Gleichheit für } i = 1 \dots 5 \quad (4.176)$$

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 zun"achst homogene Verh"altnisse, denn der Operator $n\hat{\mathbf{C}} - \vec{v} \cdot \nabla$ ist leider nicht mehr hermitesch. Deshalb erst der einfachste Fall: $\delta f \neq 0$ aber das System sei homogen & isotrop, womit man erh"alt

$$\partial_t \delta f = n \hat{\mathbf{C}} \delta f . \quad (4.177)$$

Wir entwickeln die gesuchte Funktion δf nach Eigenmoden von $n \hat{\mathbf{C}}$

$$\delta f = \sum_{i=0}^{\infty} c_i(t) \Phi_i^0(\vec{v}) \quad (4.178)$$

und erh"alt

$$\sum_{i=0}^{\infty} \dot{c}_i(t) \Phi_i^0(\vec{v}) = n \hat{\mathbf{C}} \sum_{i=0}^{\infty} c_i(t) \Phi_i^0(\vec{v}) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i(t) \lambda_i^0 \Phi_i^0 . \quad (4.179)$$

Multipliziert skalar mit $\langle \Phi_i^0 |$ ein, gewinnt man die gew"ohnliche Dgl.

$$\dot{c}_i = \lambda_i c_i \quad (4.180)$$

mit der L"osung

$$c_i(t) = c_i^0 \exp(\lambda_i t) . \quad (4.181)$$

Diese Koeffizienten definieren das Zeitverhalten

$$\delta f(t) = \sum_i c_i^0 \Phi_i^0(\vec{v}) \exp(\lambda_i^0 t) \quad (4.182)$$

und im **Grenz"ubergang** $t \rightarrow \infty$ bleiben nur die sto"sinvarianten Eigenfunktionen "ubrig, da deren Eigenwerte verschwinden: $\lambda_i = 0 \quad \forall \quad i = 1, \dots, 5$. Man erh"alt deshalb

$$\delta f = \sum_{i=1}^5 c_i^0 \Phi_i^0(\vec{v}) \quad (4.183)$$

wobei alle h"oheren Beitr"age verschwinden mit $\exp(\lambda_i^0 t)$, da $\lambda_i < 0 \quad \forall \quad i \neq 1, \dots, 5$. Die ersten f"unf Eigenfunktionen lauten:

$$\Phi_1^0(\vec{v}) = \varphi_0 \quad (4.184)$$

$$\Phi_i^0(\vec{v}) = v_i \sqrt{\frac{m}{k_B T}} \varphi_0 \quad (4.185)$$

$$\Phi_5^0(\vec{v}) = \sqrt{\frac{2}{3}} \left\{ \frac{mv^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right\} \varphi_0 . \quad (4.186)$$

Der Ansatz (4.183) stimmt mit den linearen Termen der **Taylor-Entwicklung der Maxwellverteilung**

$$f = (n + \delta n) \left\{ \frac{m}{2\pi k_B (T + \delta T)} \right\}^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{m(\vec{v} - \delta \vec{u})^2}{2k_B (T + \delta T)} \right\} \quad (4.187)$$

nach den thermodynamischen "Kräften": δn – Diffusion; $\delta \vec{u}$ – Impulstransport d. Scherung z.B. $\Rightarrow$ Viskosität; δT – Wärmeleitfähigkeit! Die Anfangsbedingungen der δ -Größen sind bekannt durch $\delta f(t=0)$ und Mittelungen ergeben die Anfangsgrößen δn ; $\delta \vec{u}$ und δT .

Nach NGGW-Störungen stellt sich die Maxwell-Verteilung exponentiell [Gl. (4.182)] 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, λ_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 Kugelfunktionen ansetzen

$$\Phi_i^0(\vec{v}) = a_{lm} \Phi_{rl}(v) P_l^{|m|}(\cos \theta_v) \exp(im\phi_v) \quad . \quad (4.188)$$

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 *nichtthermischen* 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

$$X(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d^3\vec{q} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) X_q \quad , \quad (4.189)$$

wobei X für δf 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 ν als Koeffizient der Ordnung q^2 . Das bedeutet, dass in einer Scherströmung $u_x(y)$ die Viskosität formal geschrieben werden kann als

$$\nu = - \frac{m}{k_B T} \sum_{j \notin \alpha} \frac{1}{\lambda_j^0} |\langle v_x v_y \varphi_0 | \Phi_j^0 \rangle|^2 \quad . \quad (4.190)$$

Im Allgemeinen kennen wir jedoch nicht die vollständige Lösung des Eigenwertproblems (4.175) so dass wir hier das Maxwell-Gas als Beispiel adaptieren und berechnen für die Viskosität

$$\eta = m \nu = \frac{n k_B T}{|\lambda_{0,2}^0|} \propto \sqrt{T} \quad . \quad (4.191)$$

Für das Modell *harter Kugeln* gewinnt man als 1. Näherung für Viskosität und Wärmeleitung

$$\eta_1 = \frac{5}{16 D^2} \sqrt{\frac{m k_B T}{\pi}} \quad (4.192)$$

$$\kappa_1 = \frac{75}{64 D^2} \sqrt{\frac{k_B^3 T}{\pi m}} \quad , \quad (4.193)$$

wobei die erste Näherung für den Eigenwert λ_1^0 und die Eigenfunktion $|\Phi_1^0\rangle$ berechnet werden muss.

Chapter 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.

$$\frac{\partial p(\vec{a})}{\partial t} = \int d^m \vec{a}' (\omega(\vec{a}, \vec{a}', t) p(\vec{a}', t) - \omega(\vec{a}', \vec{a}, t) p(\vec{a}, t)) \quad (5.6)$$

$$= \int d^m \vec{a}' (\omega(\vec{a}, \vec{a}', t) p(\vec{a}', t) - \omega(\vec{a}', \vec{a}) p(\vec{a})) \quad (5.7)$$

Gen"ahert ausgedr"uckt beschreibt sich der betrachtete Zustand durch seine unmittelbare Umgebung. Jeder Sprung findet zwar unendlich schnell statt (d.h. die Stoßzeit bleibt unber"ucksichtigt) 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* einzuf"uhren, ist "uber die Betrachtung der Brownschen Bewegung. Man stelle sich demzufolge ein Teilchen mit der Geschwindigkeit $\vec{v}(t)$ in einer Fl"ussigkeit vor. Weiterhin findet man auch die intuitive Annahme best"atigt, da"s $\langle \vec{v}(t) \rangle = 0$ und $\langle \vec{v}^2(t) \rangle = v_{GW}^2$ sind. Ersteres ist dabei auf die innere Reibung aufgrund von Viskosit"et zur"uckzuf"uhren. Wichtig ist dabei allerdings die Annahme, da"s das System keiner "au"seren 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) zur"uckzuf"uhren. 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 f"ur eine Zufallskraft, die die zuf"alligen St"o"se 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 mu"s der mittlere Term mit in Betracht gezogen werden.

Weiterhin ist zu sagen, da"s $\vec{F}(t)$ δ -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 f"ur ein System ohne Betrachtung einer externen Kraft das folgende Gleichungssystem zu l"osen.

$$m\dot{\vec{v}} = -\alpha\vec{v} + \vec{F}(t) \quad (5.10)$$

$$\vec{v}(0) = \vec{v}_0 \quad (5.11)$$

5.3 Die Fokker-Planck Gleichung

Ausgehend von der Langevin Gleichung $\dot{v} = -\beta v - \nabla\Phi + F(t)$ mit Ber"ucksichtigung einer externen konservativen Kraft ermittelt man nun eine Differentialgleichung f"ur 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 τ in $(x + \xi, x + \xi + d\xi)$ und $(v + \eta, v + \eta + d\eta)$ anzutreffen. F"ur 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 ω und φ nach Taylor bis zur zweiten Ordnung, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}\omega(x - \xi, v - \eta, t) &= \omega(x, v, t) - \xi \partial_x \omega(x, v, t) - \eta \partial_v \omega(x, v, t) \\ &\quad + \frac{1}{2}(\xi^2 \partial_x^2 + \eta^2 \partial_v^2) \omega(x, v, t) + 2\xi \eta \partial_x \partial_v \omega(x, v, t)\end{aligned}\quad (5.13)$$

$$\begin{aligned}\varphi(x - \xi, v - \eta, t) &= \varphi(x, v, t) - \xi \partial_x \varphi(x, v, t) - \eta \partial_v \varphi(x, v, t) \\ &\quad + \frac{1}{2}(\xi^2 \partial_x^2 + \eta^2 \partial_v^2) \varphi(x, v, t) + 2\xi \eta \partial_x \partial_v \varphi(x, v, t)\end{aligned}\quad (5.14)$$

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 F"ur die Wahrscheinlichkeitsdichten stochastische Unabh"angigkeit gilt, kann φ separiert werden. Mit $\varphi(x, v; \xi, \eta) = g(x, \xi)h(v, \eta)$ sind die Integrationen einfach auszuf"uhren. Die Verteilungen sind normiert und es gelten f"ur 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 f"ur η 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 τ 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 erh"alt man nach der Methode von Einstein und Hopf weitere Ausdr"ucke f"ur die Mittelwerte der Variationen.

$$\langle \xi \rangle = v\tau \quad (5.18)$$

$$\langle \eta \rangle = (-\beta v + \frac{K(x)}{m})\tau \quad (5.19)$$

$$\langle \eta^2 \rangle = \frac{2k_B T \beta}{m} \tau \quad (5.20)$$

Ber"ucksichtigt man nur die τ -linearen Terme und vernachl"assigt unter anderem alle Terme der Art $\langle \xi^2 \rangle$, $(\langle \xi \rangle \langle \eta \rangle)$ und deren Ableitungen, so erh"alt man durch

Gleichsetzen von (5.12) und (5.17) für die Verteilung $\omega = \omega(x, v, t)$:

$$\boxed{\partial_t \omega = \beta \partial_v (v\omega + \frac{k_B T}{m} \partial_v \omega) - v \partial_x \omega - \frac{K(x)}{m} \partial_v \omega} \quad (5.21)$$

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.

$$\partial_t \omega = \beta \partial_v (v\omega + \frac{k_B T}{m} \partial_v \omega) \quad (5.22)$$

Chapter 6

Anhang

Beispiele:

1. Rayleigh-Benard-Konvektion

2. NGGW-Systeme:

- Tornados
- Hurrikane
- brechende Wellen
- Tsunamis

3. Gravitierende Systeme:

Bei der Gravitation handelt es sich um eine konservative Kraft, so da's innerhalb eines solchen Systems die Energie erhalten bleibt. Trotzdem handelt es sich hierbei um ein Nichtgleichgewichtssystem. Diese Tatsachen f'uhren zur *gravothermischen Katastrophe*, die im folgenden beschrieben ist.

Betrachtet man ein ausschlie'slich 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 Konservativit'at der Gravitation zu ber'uecksichtigen ist.

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 \hat{I}}{dt^2} = 2\hat{K} + \hat{W} \quad (6.2)$$

Dabei sind die einzelnen Ausdr'ucke 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, da's in Gleichgewichtssystemen jede zeitliche Ableitung einer GröÙe 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 GröÙe der Temperatur T und der mikroskopischen Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen mit f Freiheitsgraden (für ein ideales Gas ist $f = 3$) knüpft.

$$\frac{1}{2}m \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T \quad (6.7)$$

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 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.