

Die Boltzmann-Gleichung für Gase aus Spinteilchen

Von L. WALDMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz
(Z. Naturforsch. 13 a, 609—620 [1958]; eingegangen am 12. Mai 1958)

Der Zustand eines verdünnten Gases, dessen Teilchen einen Eigendrehimpuls (Spin) von konstantem Betrag (Quantenzahl J), jedoch variabler Orientierung (Quantenzahl M) besitzen, wird durch eine Verteilungsmatrix $f_{MN}(t, \mathbf{r}, \mathbf{c})$ mit $2J+1$ Zeilen und Spalten beschrieben. Die Streuamplitudematrix $a_{M'M_1, MM_1}(\mathbf{e}, \mathbf{e}', \mathbf{k})$ für den Zweierstoß im Schwerpunktssystem, d. h. für die Streuung einer ebenen Welle mit der Wellenzahl k und der Richtung \mathbf{e} in die neue Richtung \mathbf{e}' mit entsprechenden Spinstellungen, wird als bekannt vorausgesetzt. Dann kann man einen allgemeinen Ausdruck für die Änderung des Erwartungswertes eines beliebigen Operators $O_{MN}(\mathbf{c})$ beim Zweierstoß angeben. Dieser Ausdruck läßt sich auf das Gas übertragen und führt zur MAXWELLSchen Transportgleichung für den Mittelwert \bar{O} , d. i. Gl. (6.2) für das LORENTZ-Gas bzw. Gl. (7.15) für das reine Gas. Von der Transportgleichung gelangt man durch eine einfache Überlegung zur BOLTZMANNschen Stoßgleichung für Spinteilchen, d. i. Gl. (6.3) bzw. Gl. (7.16). Sie ist eine Matrixgleichung. Der Beitrag der Stöße zur Änderung von f besteht aus zwei Gliedern. Das eine Glied ist bilinear in den Streuamplituden a, a^\dagger ; über alle Stoßrichtungen wird integriert. Dieses Glied gibt an, wieviel Teilchen einer betrachteten Geschwindigkeit und Spinorientierung „entstehen“. Das andere Glied ist linear in den Streuamplituden a bzw. a^\dagger ; sie sind für die Vorwärtsrichtung $\mathbf{e}' = \mathbf{e}$ zu nehmen. Dieses Glied gibt an, wieviel Teilchen der betrachteten Art „verschwinden“. In der Näherung isotroper Spinorientierung ist die Verteilungsmatrix der Einheit proportional, also eine gewöhnliche Funktion. Durch Anwendung des Schattentheorems (optischen Theorems) für die Streuamplitude gelangt man in dieser Näherung formal zurück zu der geläufigen BOLTZMANN-Gleichung für einatomige Gase (aus spinlosen Teilchen) mit einem Wirkungsquerschnitt, der durch Mittelung über alle Spinstellungen entstanden ist und für den die „detailed balance“-Relation gilt. Für die einzelnen Spinzustände hat man bekanntlich keine solche direkte Relation. Es ist deshalb befriedigend, daß die strenge BOLTZMANN-Gleichung für Spinteilchen sich formal deutlich von derjenigen für spinlose Teilchen unterscheidet.

Die kinetische Theorie der mehratomigen Gase ist nicht so weit ausgearbeitet wie die der einatomigen. Das scheint selbst für die Grundlagen der Theorie zu gelten.

Es findet sich zwar schon bei BOLTZMANN¹ eine Fundamentalgleichung für mehratomige Gase (daran schließt sich die bekannte Diskussion des H-Theorems auf Grund von Stoßzyklen an). Als spezielle Fälle davon kann man die Ausgangsgleichung von PIIDUCK² ansehen (PIIDUCK hat die Kinetik des BRYANSchen Modells³ der rauen Kugeln durchgerechnet), sowie die Fundamentalgleichung, welche neuerdings CURTISS⁴ seiner Behandlung der kinetischen Theorie nichtkugelförmiger, starrer Moleküle zugrunde gelegt hat. Alle diese Betrachtungen basieren auf der klassischen Mechanik. Das wird in vielen Fällen praktisch bei genügend hoher Temperatur gerechtfertigt sein.

Aber man sollte in der kinetischen Theorie grundsätzlich von der quantenmechanischen Beschreibung ausgehen, und das besonders dann, wenn die inneren Freiheitsgrade der Gasteilchen ins Spiel kommen. Solche Untersuchungen haben WANG CHANG und

UHLENBECK⁵ begonnen, sich dabei aber auf den speziellen Fall anregbarer, kugelsymmetrischer, nicht-rotierender Moleküle beschränkt, deren Energieniveaus genügenden Abstand haben. Man kann hier die Moleküle in verschiedenen Anregungszuständen als ineinander umwandelbare Komponenten eines quasi-einatomigen Gemisches auffassen. Die zugehörigen unelastischen Streuquerschnitte werden als bekannt angenommen und eine Fundamentalgleichung wird angesetzt, welche eine unmittelbare Übertragung der BOLTZMANN-Gleichung für eigentliche einatomige Gemische darstellt.

In der vorliegenden Arbeit soll der Fall rotierender Moleküle unter dem Gesichtspunkt der Quantenmechanik aufgegriffen werden. Der Betrag des Eigendrehimpulses der Moleküle, im folgenden meist kurz als Spin bezeichnet, wird dabei als einheitlich und konstant angesehen. Die Zusammenstöße sind also elastisch — es wird keine innermolekulare Energie getauscht —, jedoch kann sich beim Stoß die Orientierung der Spins der Stoßpartner ändern. Der Stoß wird durch eine quantenmechanische Streuamplituden-

¹ L. BOLTZMANN, Vorlesungen über Gasttheorie II. Teil, VII. Abschnitt, Barth, Leipzig 1898.

² F. B. PIIDUCK, Proc. Roy. Soc., Lond. A **101**, 101 [1922]; s. a. bei S. CHAPMAN und T. G. COWLING, Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, University Press, Cambridge 1939, Kap. 11.

³ G. H. BRYAN, Brit. Assoc. Reports 1894, S. 64—102.

⁴ C. F. CURTISS, J. Chem. Phys. **24**, 225 [1956].

⁵ C. S. WANG CHANG u. G. E. UHLENBECK, Eng. Res. Inst. Univ. Michigan Report CM 681, Juli 1951.



matrix beschrieben, welche auf die Spinindizes wirkt und als gegeben vorausgesetzt sei. Zur Beschreibung des Gaszustandes dient eine ebenfalls auf die Spinindizes wirkende Verteilungsmatrix, welche an die Stelle der vom einatomigen Gas her geläufigen Verteilungsfunktion tritt. Die aufzustellende Fundamentalgleichung soll die zeitliche Änderung dieser Verteilungsmatrix infolge der Translation der Moleküle bzw. der äußeren Kraft – reversibel – und infolge der Zweierstöße – irreversibel – geben. Um diese quantentheoretische Version der BOLTZMANN-Gleichung zu erhalten, wird zunächst die entsprechende MAXWELLSche Transportgleichung aufgesucht. Da es sich um verdünnte Gase handeln soll, bleibt der Gesichtspunkt der Gasentartung außer Betracht; demgemäß wird die Translationsbewegung der Moleküle klassisch behandelt, natürlich abgesehen von den Stößen. Diese Näherung ist bei allen Gasen und Temperaturen vernünftig. Wenn ein äußeres Feld beschleunigend auf den Teilchenschwerpunkt wirkt, so soll vorausgesetzt sein, daß das zugehörige Potential sich wenig ändert auf einer Strecke von der Größenordnung der DE BROGLIE-Wellenlänge, welche der Translationsbewegung der Moleküle bei der betreffenden Temperatur im Mittel zugeordnet ist. Ein Drehmoment soll das äußere Feld auf die Moleküle nicht ausüben. Die BOLTZMANN-Gleichung, zu der man geführt wird, unterscheidet sich von der klassischen auch in formaler Hinsicht; das ist befriedigend im Hinblick auf das Prinzip vom detaillierten Gleichgewicht, welches bei rotierenden Teilchen bekanntlich nicht für die einzelnen Orientierungszustände, sondern nur summarisch anwendbar ist.

Eine kurze Mitteilung der hauptsächlichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist schon gegeben worden⁶. Eine Anwendung hat die BOLTZMANN-Gleichung für Spinteilchen gefunden durch MÜHLSCHLEGEL und KOPPE⁷, welche daraus das Verhalten der Elektronenpolarisation bei der Vielfachstreuung berechnet haben. Ein weiteres System, bei welchem die Voraussetzung des festen Spinbetrags zutrifft, ist der Ortho-Wasserstoff bei tiefen Temperaturen. Allerdings wird man sich hier kaum für die Spin-Orientierung interessieren. Man wird in diesem Fall alsbald zu der isotropen Näherung übergehen, in welcher die Verteilungsmatrix der Einheit proportional, d. h. eine gewöhnliche Funktion ist.

⁶ L. WALDMANN, Z. Naturforschg. **12a**, 660 [1957].

⁷ B. MÜHLSCHLEGEL u. H. KOPPE, Z. Phys. **150**, 474 [1958].

Die Methode, die wir zur Aufstellung der BOLTZMANN-Gleichung anwenden werden, beruht, was die Translationsbewegung der Moleküle zwischen zwei Stößen anbelangt, auf der Vorstellung von Wellenpaketen und ist insoweit klassisch. (Nicht klassisch ist natürlich die Behandlung des Spins und die der Stöße.) Das hat den Vorzug der engen Anlehnung an die einfache heuristische Herleitung der BOLTZMANN-Gleichung für einatomige Gase. Vom theoretischen Gesichtspunkt aus befriedigender wäre es, die Deduktion aus der v. NEUMANNschen Änderungsgleichung der Dichtematrix, unter Einschluß der Translationsbewegung, vorzunehmen mittels geeigneter Zusatzannahmen, welche zur Irreversibilität führen. Das soll bei anderer Gelegenheit nachgeholt werden.

§ 1. Die Drehimpulseigenfunktionen der Moleküle. Wellenpakete

Der Eigendrehimpuls (kurz Spin) der Gasteilchen sei dem Betrag nach einheitlich und konstant; er werde durch die ganz- oder halbzahlige Quantenzahl J charakterisiert. Die Orientierung des Spins in bezug auf eine beliebig wählbare, raumfeste z -Richtung sei durch die magnetische Quantenzahl M charakterisiert. Diese kann die $2J+1$ Werte

$$M = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad (1.1)$$

annehmen. Wenn kein äußeres Drehmoment auf die Moleküle wirkt, so ist deren innere Energie in allen $2J+1$ Orientierungszuständen die gleiche. Diese Richtungsentartung sei im folgenden stets angenommen. Die inneren Koordinaten der Moleküle bezeichnen wir zusammenfassend mit dem Buchstaben X ; das können Orts- und Spinkoordinaten der Molekülbausteine sein oder Winkelkoordinaten, welche die Moleküllachse festlegen, oder, wenn es sich um Elementarteilchen handelt, einfach deren Spinkoordinate. Für die inneren orthonormierten Eigenfunktionen eines ruhenden Gasteilchens schreiben wir sodann

$$\Psi = \Psi_M(X) \quad \text{mit} \quad \int \Psi_M^* \Psi_{M'} dX = \delta_{MM'}. \quad (1.2)$$

Einen beliebigen Zustand des Moleküls erhält man durch Linearkombination der Eigenfunktionen (1.2) und Hinzufügung eines die Schwerpunktbewegung – Ortsvektor \mathbf{r} im Laboratoriumssystem – beschreibenden Faktors. Es möge sich um ein im Verhältnis zur DE BROGLIE-Wellenlänge räumlich weit ausgedehntes Wellenpaket handeln mit hinreichend scharfem Wellenzahlvektor $m\mathbf{c}/\hbar$, wo m die Masse,

\mathbf{c} die Schwerpunktsgeschwindigkeit des Moleküls und \hbar die PLANCKSche Konstante bedeutet. Für die Wellenfunktion werde demgemäß geschrieben

$$\psi = \sum_M \Psi_M \alpha_M \cdot \exp(i m \mathbf{c} \mathbf{r}/\hbar) A(\mathbf{r}, t) \quad (1.3)$$

mit der Normierung*

$$\iint \psi^* \psi \, d\mathbf{r} \, dX = 1. \quad (1.4)$$

Der Amplitudenfaktor A , welcher die Gestalt des mit der Gruppengeschwindigkeit \mathbf{c} fortschreitenden Wellenpakets gibt, sei selbst gemäß

$$\int A^* A \, d\mathbf{r} = 1 \quad (1.5)$$

gewählt. Für die Amplituden α gilt dann wegen der Orthonormierung (1.2) der Drehimpulseigenfunktionen ihrerseits

$$\sum_M \alpha_M^* \alpha_M = 1 \quad (1.6)$$

als Normierungsbedingung.

§ 2. Die Verteilungsmatrix $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{c})$ für das Gas

Den Zustand eines einatomigen Gases beschreibt man in der klassischen kinetischen Theorie durch eine reelle, nicht-negative Verteilungsfunktion $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{c})$, welche – nach Multiplikation mit dem Zellenvolumen – angibt, wieviele der punktförmigen Teilchen zur Zeit t in der Zelle $d\mathbf{r} d\mathbf{c}$ sich befinden. Diese Zellen soll man sich als klein, jedoch endlich vorstellen. Es sei $O(\mathbf{r}, \mathbf{c})$ irgendeine für ein Gasatom definierte Funktion. Dann gilt für deren lokalen Mittelwert

$$\bar{O}(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{n} \int O(\mathbf{r}, \mathbf{c}) f(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) \, d\mathbf{c}. \quad (2.1)$$

Dabei ist

$$n(t, \mathbf{r}) = \int f(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) \, d\mathbf{c} \quad (2.2)$$

die Konzentration der Atome.

Es handelt sich nun darum, diese Begriffe auf mehratomige Gase zu erweitern. Das Mittel dazu liefert die v. NEUMANNsche Dichtematrix⁸.

Wir denken uns das Gas aufgebaut aus räumlich getrennten Wellenpaketen der Art (1.3). Zunächst fragen wir nach dem Erwartungswert irgendeines auf den Index M wirkenden Operators $\mathbf{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c})$ für ein einzelnes Molekül⁺. Der Operator \mathbf{O} kann z. B. eine

Spinkomponente sein. Er kann aber, wie die Schreibweise andeutet, eventuell auch Ort und Geschwindigkeit des Wellenpakets als (klassische) Parameter enthalten; eine exakte quantenmechanische Behandlung der Translationsbewegung ist für die Zwecke der Theorie verdünnter Gase nicht erforderlich. Ein Beispiel für einen solchen orts- und geschwindigkeitsabhängigen Operator ist der Gesamtdrehimpuls eines Moleküls, d. i. die Summe aus dem Spin und dem Bahndrehimpuls $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ der Translation.

Der Operator \mathbf{O} sei gemäß

$$(\mathbf{O} \Psi)_M = \sum_{M'} \Psi_{M'} O_{M'M} \quad (2.3)$$

durch eine Matrix dargestellt. Sein Erwartungswert im Zustand (1.3) beträgt

$$\langle O \rangle = \iint \psi^* \mathbf{O} \psi \, d\mathbf{r} \, dX = \sum_{MN} \alpha_M^* O_{NM} \alpha_M. \quad (2.4)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß sich \mathbf{O} innerhalb des Wellenpakets wenig ändert; gleichzeitig ist von (1.5) Gebrauch gemacht. Zur Erzielung kurzer und von der Wahl der Basiszustände Ψ_M unabhängiger Schreibweise ist es zweckmäßig, den Projektionsoperator \mathbf{P} einzuführen durch

$$P_{MN} = \alpha_M \alpha_N^*. \quad (2.5)$$

Für \mathbf{P} gilt nach (1.6)

$$\sum_M P_{MM} = \text{Sp } \mathbf{P} = 1. \quad (2.6)$$

Damit lautet (2.4) dann

$$\langle O \rangle = \sum_{M,N} O_{NM} P_{MN} = \text{Sp}[\mathbf{O} \mathbf{P}] = \text{Sp}[\mathbf{P} \mathbf{O}]. \quad (2.7)$$

Nun ist sofort der Übergang zum Gas zu vollziehen. Wir greifen die in der Volumeinheit an der Stelle \mathbf{r} enthaltenen Moleküle heraus, welche durch räumlich getrennte Wellenpakete mit Geschwindigkeiten \mathbf{c} in $d\mathbf{c}$ dargestellt sind, unterscheiden sie durch den oberen Index i und definieren die Verteilungsmatrix f durch

$$f_{MN}(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) \, d\mathbf{c} = \sum_i \alpha_M^{(i)} \alpha_N^{(i)*} \quad (2.8)$$

oder kurz

$$f(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) \, d\mathbf{c} = \sum_i \mathbf{P}^{(i)}. \quad (2.9)$$

In derselben Weise erhält man durch Summation der Erwartungswerte $\langle O \rangle$ aus (2.7) für die ver-

* Es bedeutet in dieser Arbeit
 $d\mathbf{r} = dx dy dz, \quad d\mathbf{c} = dc_x dc_y dc_z \quad \text{usw.}$

⁸ J. v. NEUMANN, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Springer, Berlin 1932, IV. Kapitel.

schiedenen Wellenpakete den lokalen gemittelten Erwartungswert für das Gas. Pro Molekül ergibt sich

$$\begin{aligned}\bar{O}(t, \mathbf{r}) &= \frac{1}{n} \int \sum_{M,N} O_{NM}(\mathbf{r}, \mathbf{c}) f_{MN}(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) d\mathbf{c} \\ &= \frac{1}{n} \int \text{Sp}[\mathbf{O} f] d\mathbf{c}.\end{aligned}\quad (2.10)$$

Dabei gilt jetzt für die Teilchenkonzentration

$$n(t, \mathbf{r}) = \int \text{Sp} f(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) d\mathbf{c}.\quad (2.11)$$

Die f -Matrix ist hermitesch und positiv-semidefinit; das ergibt sich direkt aus der Definition (2.8). Ihre $2J+1$ Eigenwerte sind also, wie die Werte der klassischen Verteilungsfunktion für einatomige Gase, immer und überall reell und nicht-negativ. Gleiches gilt, bei beliebiger Wahl der Basiszustände Ψ_M , für die Diagonalelemente f_{MM} .

Die weitere Aufgabe besteht nun darin, etwas über die zeitliche Änderung der Verteilungsmatrix zu erfahren. Da der Einfluß der Molekularstöße das Problematische dabei ist, werden in den beiden nächsten Paragraphen die im weiteren benötigten Aussagen der Quantenmechanik über den Streuvorgang zusammengestellt.

§ 3. Die Streuamplitudenmatrix $a(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k)$

Zunächst werde die Streuung von Kugelwellen betrachtet. Gegeben seien zwei Gasteildchen mit den Spinzuständen M und M_1 , welche sich im gemeinsamen Schwerpunktssystem als einlaufende Kugelwelle mit den Bahndrehimpuls-Quantenzahlen l , m und der radialen Wellenzahl

$$k = m_{\text{red}} g/\hbar\quad (3.1)$$

einander nähern. Dabei bezeichnet $m_{\text{red}} = m/2$ die reduzierte Masse der beiden Teilchen und g den Betrag ihrer Relativgeschwindigkeit vor (und nach) dem Stoß. Den Ortsvektor vom einen Molekülschwerpunkt zum anderen bezeichnen wir mit $\mathbf{r}' = r' \mathbf{e}'$ und führen die asymptotischen aus- bzw. einlaufenden Kugelwellen ein

$$\varphi_{\beta}^{(\pm)} = \Psi_{MM_1}(X, X_1) \frac{e^{\pm ikr'}}{\sqrt{k} r'} Y_{lm}(\pm \mathbf{e}').\quad (3.2)$$

Dabei ist zur Abkürzung gesetzt

$$\Psi_{MM_1}(X, X_1) = \Psi_M(X) \Psi_{M_1}(X_1),\quad (3.3)$$

$$\beta = (M, M_1, l, m)\quad (3.4)$$

und Y_{lm} bezeichnet die orthonormierten Kugelflächenfunktionen **

$$\int Y_{lm}^*(\mathbf{e}') Y_{l'm'}(\mathbf{e}') d\mathbf{e}' = \delta_{lm, l'm'}.\quad (3.5)$$

Wir setzen die konventionelle Phasenwahl voraus, welche die Relationen

$$(-1)^{l+m} Y_{l-m}^*(\mathbf{e}') = (-1)^l Y_{lm}(\mathbf{e}') = Y_{lm}(-\mathbf{e}')\quad (3.6)$$

zur Folge hat.

Der Sammelindex β der einlaufenden Welle $\varphi_{\beta}^{(-)}$ kann nun also beliebig vorgegeben werden. Die Gesamtwellen stellt sich dann asymptotisch, für $r' \rightarrow \infty$, so dar:

$$\begin{aligned}\varphi_{\beta}^{(-)} &= \sum_{\beta'} \varphi_{\beta'}^{(+)} S_{\beta' \beta}(k) \\ &= \varphi_{\beta}^{(-)} - \varphi_{\beta}^{(+)} - \sum_{\beta'} \varphi_{\beta'}^{(+)} (S_{\beta' \beta} - \delta_{\beta' \beta}).\end{aligned}\quad (3.7)$$

Die hierin vorkommende Streumatrix S ist durch die Wechselwirkung der beiden Moleküle bestimmt. Wenn sie bekannt ist, so lassen sich alle den Stoß betreffenden physikalischen Fragen beantworten. Entsprechend unserer Voraussetzung konstanter innermolekularer Energie haben die auslaufenden Wellen dieselbe Wellenzahl k wie die einlaufende. Ohne Wechselwirkung hat man $S_{\beta' \beta} = \delta_{\beta' \beta}$ oder in Matrixschreibweise: $S = 1$. In der Quantenmechanik wird allgemein gezeigt, daß bei orthonormierten Ψ_{MM_1} die S -Matrix unitär ist:

$$\sum_{\beta} S_{\beta' \beta} S_{\beta'' \beta}^* = \sum_{\beta} S_{\beta \beta'}^* S_{\beta \beta''} = \delta_{\beta' \beta''}\quad (3.8)$$

oder mit der adjungierten Matrix

$$S_{\beta' \beta}^{\dagger} = S_{\beta' \beta}^*\quad (3.9)$$

auch kurz in Matrizenschreibweise

$$S S^{\dagger} = S^{\dagger} S = 1.\quad (3.10)$$

Die Unitarität von S gewährleistet die Teilchenerhaltung beim Stoß.

Als Zweites sei nun die Streuung von ebenen Wellen betrachtet. Die RAYLEIGHSCHE Zerlegung der ebenen Wellen mit dem Wellenvektor $\mathbf{k} = k \mathbf{e}$ in Kugelwellen mit der Phasenwahl (3.6) lautet bekanntlich asymptotisch

$$\exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') = \frac{2\pi i}{k r'} \sum_{l,m} [e^{-ikr'} Y_{lm}(-\mathbf{e}') - e^{ikr'} Y_{lm}(\mathbf{e}')] Y_{lm}^*(\mathbf{e}).$$

Für zwei Moleküle mit den Spinzuständen M, M_1 , welche sich im Schwerpunktssystem ohne Wechsel-

** Es bedeutet in dieser Arbeit $d\mathbf{e}'$ das Oberflächenelement der Einheitskugel $|\mathbf{e}'| = 1$.

wirkung relativ zu einander in der Richtung \mathbf{e} mit der Wellenzahl k bewegen, lautet die asymptotische RAYLEIGHSche Zerlegung demnach mit Benutzung der Abkürzungen (3.2)

$$\begin{aligned}\psi_{MM_1}^{(0)} &= \Psi_{MM_1} \exp(i \mathbf{k} \mathbf{r}') \\ &= \frac{2\pi i}{V k} \sum_{l,m} (\varphi^{(-)} - \varphi^{(+)})_{MM_1 l m} Y_{lm}^*(\mathbf{e}) .\end{aligned}\quad (3.11)$$

Um die zugehörige Welle ψ_{MM_1} mit Wechselwirkung zu erhalten, hat man die Kugelwellen mit Wechselwirkung, s. (3.7), mittels der aus (3.11) ersichtlichen Koeffizienten $(2\pi i/Vk) Y_{lm}^*(\mathbf{e})$ linear zu kombinieren. Es kommt

$$\begin{aligned}\psi_{MM_1} &= \Psi_{MM_1} \exp(i \mathbf{k} \mathbf{r}') \\ &\quad + \sum_{M'M_1'} \Psi_{M'M_1} a_{M'M_1', MM_1}(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k) \frac{e^{ikr'}}{kr'} .\end{aligned}\quad (3.12)$$

Dabei ist die dimensionslose Streuamplidutenmatrix $a_{M'M_1', MM_1}(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k)$

$$= \frac{2\pi}{i} \sum_{l'm'} Y_{l'm'}(\mathbf{e}') (S_{\beta'\beta}(k) - \delta_{\beta'\beta}) Y_{l'm}^*(\mathbf{e})$$

eingeführt worden. Wir werden künftig hauptsächlich diese Matrix α benutzen, welche mit der S-Matrix gleichwertig ist.

Es sei noch die Adjungierte zu α notiert. Für die konjugiert-komplexe Welle (3.12) werde geschrieben

$$\psi_{MM_1}^* = \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{r}') \Psi_{MM_1}^* \quad (3.14)$$

$$+ \sum_{M'M_1'} \frac{e^{-ikr'}}{kr'} a_{M'M_1', MM_1}^\dagger(\mathbf{e}', \mathbf{e}', k) \Psi_{M'M_1'}^* .$$

Dabei ist die adjungierte Streuamplitude α^\dagger gemäß

$$a_{M'M_1', MM_1}^\dagger(\mathbf{e}', \mathbf{e}', k) = a_{M'M_1', MM_1}(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k)^* \quad (3.15)$$

$$= - \frac{2\pi}{i} \sum_{l'm'} Y_{lm}(\mathbf{e}) (S_{\beta'\beta'}^\dagger(k) - \delta_{\beta'\beta'}) Y_{l'm'}^*(\mathbf{e}')$$

definiert.

§ 4. Das Schattentheorem (optische Theorem)

Aus der Streutheorie punktförmiger Teilchen ist es geläufig, daß das über alle Streuwinkel gemittelte Absolutquadrat der (dimensionslosen) Streuamplitude, d. h. bis auf einen Faktor $1/k^2$ der gemittelte differentielle Streuquerschnitt, gleich ist dem Imaginärteil der Streuamplitude in der Vorwärtsrichtung. Dieses sog. optische Theorem oder Schattentheorem, wie es hier bezeichnet sei, gilt unter sehr allgemeinen Voraussetzungen — s. dazu WICK⁹ und LAX¹⁰ — und läßt sich auf Spinteilchen übertragen. Man kann es aus der Unitarität der S-Matrix folgern, es läßt sich aber auch aus der Kontinuitätsgleichung der Wellenmechanik gewinnen.

Wir ziehen zum Beweis die Unitarität der S-Matrix heran. Durch Einsetzen der Darstellungen (3.13) und (3.15) von α und α^\dagger erhält man unter Benutzung von (3.5) und (3.10) sogleich

$$\begin{aligned}\int \sum_{M'M_1'} a_{MM_1, M'M_1'}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k) a_{M'M_1', M''M_1''}(\mathbf{e}', \mathbf{e}'', k) d\mathbf{e}' \\ = \int \sum_{M'M_1'} a_{MM_1, M'M_1'}(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k) a_{M'M_1', M''M_1''}^\dagger(\mathbf{e}', \mathbf{e}'', k) d\mathbf{e}' \\ = \frac{2\pi}{i} [\alpha(\mathbf{e}, \mathbf{e}'', k) - \alpha^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}'', k)]_{MM_1, M''M_1''} .\end{aligned}\quad (4.1 a)$$

In der Matrzenschreibweise lautet dies so:

$$\begin{aligned}\int \alpha^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k) \alpha(\mathbf{e}', \mathbf{e}'', k) d\mathbf{e}' \\ = \int \alpha(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k) \alpha^\dagger(\mathbf{e}', \mathbf{e}'', k) d\mathbf{e}' \\ = \frac{2\pi}{i} [\alpha(\mathbf{e}, \mathbf{e}'', k) - \alpha^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}'', k)] .\end{aligned}\quad (4.1 b)$$

Damit hat man das allgemeine Schattentheorem für Spinteilchen. Der eingangs erwähnte Satz für spinlose Partikel ist als Spezialfall darin enthalten.

§ 5. Änderung des Erwartungswerts eines Operators bei der Streuung eines Spinteilchens an einem festen Zentrum

In der klassischen kinetischen Theorie gibt das LORENTZ-Gas (Bezeichnung nach CHAPMAN und COWLING) das einfachste Gasmmodell ab. Bei ihm wird vorausgesetzt, daß die Gasteilchen nur mit festen, unveränderlichen Streuzentren, aber nicht untereinander zusammenstoßen. Um für die Kinetik der Spinteilchen zunächst möglichst einfache Verhältnisse zu haben, sei zuvor der LORENTZsche Fall behandelt.

⁹ G. C. WICK, Phys. Rev. 75, 1459 [1949].

¹⁰ M. LAX, Phys. Rev. 78, 306 [1950].

Wir werden zur Aufstellung der BOLTZMANN-Gleichung den Weg über die MAXWELLSche Transportgleichung gehen. Diese sagt etwas aus über die zeitliche Änderung, welche der Erwartungswert irgend einer molekular-physikalischen Größe \bar{O} , lokal gemittelt über alle Gasteilchen, erfährt. Zur Vorbereitung behandeln wir zunächst die analoge Frage für ein einzelnes, ein Molekül darstellendes Wellenpaket, welches über einen Streuer hinwegstreichen soll. Das anfängliche Wellenpaket, das genügend ausgedehnt im Vergleich zur DE BROGLIE-Wellenlänge sei, habe vor Erreichen des Streuers die Gestalt eines Zylinders vom Querschnitt q und der Länge l . So wie bei dem Wellenpaket (1.3) sollen vor dem Stoß alle möglichen Spinzustände Ψ_M nach Maßgabe von Superpositionscoefficienten α_M vertreten sein. Nach dem Stoß kommt zu dem Paket, welches ohne wesentliche Gestaltänderung geradlinig weitergelaufen ist, eine Hohlkugelwelle der Dicke l mit dem Streuer als Zentrum hinzu. Bezuglich des Streuers machen wir keine besonderen Voraussetzungen, insbesondere nicht diejenige der Kugelsymmetrie, nehmen jedoch an, daß er unveränderlich (stets im selben Quantenzustand) sei. Die Amplitude der Hohlkugelwelle ist dann aus (3.12) bzw. (3.14) zu entnehmen, wobei jetzt aber, wegen der Spezialisierung auf den LORENTZ-Fall, die zweiten Indizes M_1, M'_1 wegbleiben. Der gesamte Streuvorgang des Wellenpakets wird also durch Ausdrücke der Form

$$\psi = \sum_M \Psi_M \alpha_M \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') A \quad (5.1)$$

$$+ \sum_M \Psi_{M'} \alpha'_{M'} \frac{e^{ikr'}}{kr'} A',$$

$$\psi^* = A^* \exp(-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') \sum_{N'} \alpha_N^* \Psi_N^* \quad (5.2)$$

$$+ A'^* \frac{e^{-ikr'}}{kr'} \sum_N \alpha'_{N'}^* \Psi_{N'}^*$$

dargestellt. Ebenso wie im § 3 ist der vom Streuzentrum aus gerechnete Ortsvektor mit \mathbf{r}' bezeichnet. Vorübergehend sind zur Abkürzung die Superpositionscoefficienten nach dem Stoß

$$\alpha'_{M'} = \sum_M a_{M'M}(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k) \alpha_M, \quad (5.3)$$

$$\alpha'_{N'}^* = \sum_N \alpha_N^* a_{NN'}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k)$$

eingeführt. Für die orts- und zeitabhängigen Amplituden A, \dots, A'^* , welche langsam veränderlich sein sollen und die Gestalt des Wellenpakets und der Hohlkugelwelle geben, gilt offenbar:

vor dem Stoß:

$$\left\{ \begin{array}{ll} |A|^2 = \frac{1}{ql} & \text{innerhalb des Zylinders } ql, \\ & \text{sonst}=0 \\ |A'|^2 = 0 & \end{array} \right\} \quad (5.4)$$

nach dem Stoß:

$$\left\{ \begin{array}{ll} |A|^2 = \frac{1}{ql} & \text{innerhalb des Zylinders } ql, \\ & \text{sonst}=0 \\ |A'|^2 = \frac{1}{ql} & \text{innerhalb der Hohlkugel,} \\ & \text{sonst}=0. \end{array} \right\} \quad (5.5)$$

Jetzt notieren wir uns den Erwartungswert eines beliebigen, auf die Spinindizes wirkenden Operators $\mathbf{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c})$ des Einzelmoleküls, vgl. § 2. \mathbf{r} bezeichne so wie in §§ 1 und 2 den Ortsvektor im Laboratoriumssystem; die \mathbf{r} -Abhängigkeit des Operators \mathbf{O} sei so gering, daß er innerhalb der Ausdehnung des Wellenpakets praktisch als unveränderlich angesehen werden kann. Um die folgenden Formeln nicht unnötig zu überladen, führen wir bis auf weiteres die Variable \mathbf{r} nicht auf. Man erhält gemäß (2.4) und (2.3) an Hand der Darstellungen (5.1) und (5.2) der Wellenfunktion nach Ausführung der X -Integration unter Benutzung der Orthonormierung (1.2) der Spineigenfunktionen zunächst die Integralformel

$$\langle O \rangle = \int \left(A^* \exp(-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') \alpha_N^* \delta_{NM'} + A'^* \frac{e^{-ikr'}}{kr'} \alpha'_{N'}^* \delta_{N'M'} \right) \cdot \left(O_{M'M}(\mathbf{c}) \alpha_M \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') A + O_{M'M'}(\mathbf{c}') \alpha'_{M'} \frac{e^{ikr'}}{kr'} A' \right) d\mathbf{r}'. \quad (5.6)$$

Hierbei ist nach dem Ausmultiplizieren der Klammern über sämtliche Indizes, die alle doppelt vorkommen, zu summieren. Die in \mathbf{O} enthaltenen Parameter \mathbf{c} und \mathbf{c}' bezeichnen die Teilchengeschwindigkeiten vor und nach dem Stoß und hängen mit den Variablen $\mathbf{e}, \mathbf{e}', k$ der Streuamplitude – vgl. (5.3) – gemäß den Beziehungen

$$\mathbf{c} = (\hbar/m) \mathbf{k} = (\hbar/m) k \mathbf{e}, \quad \mathbf{c}' = (\hbar/m) k \mathbf{e}' \quad (5.7)$$

zusammen. – Wir formen (5.6) weiter um, indem wir α', α'^* gemäß (5.3) auf α, α^* zurückführen und die entstehenden Produkte $\alpha \alpha^*$ gemäß (2.5) durch den Projektionsoperator P ausdrücken. Dann können wir (5.6) nach Ausmultiplizieren der Klammern in die Matrizenform bringen und erhalten Gl. (5.8):

$$\langle O \rangle = \text{Sp} \int \left[A^* A \mathcal{O}(\mathbf{c}) \mathbf{P} + \frac{A'^* A'}{k^2 r'^2} \mathcal{O}(\mathbf{c}') \mathbf{a}(\mathbf{e}', \mathbf{e}) \mathbf{P} \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}') + A^* A' \frac{\exp(i[kr' - \mathbf{k}\mathbf{r}'])}{kr'} \mathcal{O}(\mathbf{c}') \mathbf{a}(\mathbf{e}', \mathbf{e}) \mathbf{P} \right. \\ \left. + A'^* A \frac{\exp(-i[kr' - \mathbf{k}\mathbf{r}'])}{kr'} \cdot \mathcal{O}(\mathbf{c}) \mathbf{P} \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}') \right] d\mathbf{r}' . \quad (5.8)$$

Diese Formel gilt allgemein, für beliebige Wellenpakete. Wir wenden sie jetzt auf unseren speziellen, durch (5.4) und (5.5) charakterisierten Fall an.

Vor dem Stoß ist keine Streuwelle vorhanden: $A' = 0$. Somit ergibt (5.8) zufolge (5.4) einfach

$$\langle O \rangle = \text{Sp}[\mathcal{O}(\mathbf{c}) \mathbf{P}] , \quad (5.9)$$

im Einklang mit (2.7).

Nach dem Stoß ist $A' \neq 0$ innerhalb der Hohlkugel der „Wandstärke“ l und es sind alle vier Summanden im Integral von (5.8) zu berücksichtigen. Der erste Summand gibt den Beitrag des unverändert weitergelaufenen Wellenpakets, für sich betrachtet, d. i. wieder (5.9). Der zweite Summand gibt den Beitrag der Hohlkugelwelle, für sich betrachtet; die Integration über den Radius r' kann mittels (5.5) ausgeführt werden und man erhält so den ersten Term rechts in (5.11). Die beiden letzten Summanden in (5.8) enthalten die Interferenzfaktoren $\exp(\pm i[kr' - \mathbf{k}\mathbf{r}'])$, welche in der Vorwärtsrichtung $\mathbf{e}' = \mathbf{e}$ den Wert 1 haben und im übrigen rasch oszillieren, so daß bei der Integration über \mathbf{r}' nur das „Schattengebiet“ in der Nähe der Zylinderachse merklich beiträgt. Deshalb kann man in diesen beiden Summanden sowohl bei \mathcal{O} wie auch bei \mathbf{a} und \mathbf{a}^\dagger statt \mathbf{e}' die Einfallssrichtung \mathbf{e} nehmen und diese Operatoren vor das Integral ziehen. Mit Benutzung von $\mathbf{e} \mathbf{e}' = \cos \chi$, $d\mathbf{r}' = 2\pi r'^2 d\mathbf{r}' \sin \chi d\chi$ und von (5.5) findet man durch partielle Integration nach χ

$$\int A^* A' \frac{\exp(i[kr' - \mathbf{k}\mathbf{r}'])}{kr'} d\mathbf{r}' \\ = \frac{2\pi}{ik^2} \int_0^\infty \int_0^\pi A^* A' \frac{\partial}{\partial \chi} e^{ikr'(1-\cos \chi)} dr' d\chi \quad (5.10) \\ = \frac{2\pi}{ik^2} \int_0^\infty [A^* A' e^{ikr'(1-\cos \chi)}]_0^\pi dr' - \dots \approx \frac{2\pi i}{k^2 q} .$$

Durch die Punkte ist ein Integral über $d\mathbf{r}'$ ange deutet, dessen Integrand den für ein genügend ausgedehntes Wellenpaket beliebig kleinen Faktor $\partial A^* A' / \partial \chi$ enthält und proportional $1/r'^2$ ist. Dieses Integral kann daher unterdrückt werden, wie geschehen. Somit haben wir das folgende Ergebnis: Wenn ein Teilchen, dessen Anfangszustand durch ein Wellenpaket vom Querschnitt q mit dem Wellen-

vektor $\mathbf{k} = k \mathbf{e}$ gegeben ist und das hinsichtlich des Spins durch den Projektionsoperator \mathbf{P} beschrieben wird, ein Streuzentrum überstreicht, so ändert sich dabei der Erwartungswert eines beliebigen Operators \mathcal{O} um den Betrag

$$\langle O \rangle_{\text{nach}} - \langle O \rangle_{\text{vor}} \quad (5.11) \\ = \frac{1}{k^2 q} \text{Sp} \left[\int \mathcal{O}(\mathbf{c}') \mathbf{a}(\mathbf{e}', \mathbf{e}) \mathbf{P} \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}') d\mathbf{e}' \right. \\ \left. - \mathcal{O}(\mathbf{c}) \cdot \frac{2\pi}{i} [\mathbf{a}(\mathbf{e}, \mathbf{e}) \mathbf{P} - \mathbf{P} \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e})] \right].$$

Damit hat man den Ausgangspunkt für die Aufstellung der Fundamentalgleichungen des LORENTZ-Gases.

§ 6. Die Maxwell'sche Transportgleichung und die Boltzmannsche Stoßgleichung für das Lorentz-Gas aus Spinteilchen

Die Transportgleichung gibt die Antwort auf die Frage nach der Änderung, welche der Mittelwert \bar{O} eines Operators, genommen für alle Moleküle an einer gegebenen Raumstelle \mathbf{r} , pro Zeiteinheit erfährt. Dieser Mittelwert ist durch (2.10) gegeben. Ohne Stöße ändert sich, in unserer klassischen Wellenpaket-Näherung, \bar{O} offenbar nur infolge der Translationsbewegung \mathbf{c} der Wellenpakete, falls diese im Ortsraum inhomogen verteilt sind, und infolge der von einer äußeren Kraft den Wellenpaketen erteilten Beschleunigung \mathbf{b} , falls die Verteilung im Geschwindigkeitsraum inhomogen ist. Das ist insoweit ganz analog wie beim einatomigen, spinfreien Gas und man hat also ohne Stöße ***

$$\int \text{Sp} \left[\mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c}) \left(\frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial t} + \mathbf{c} \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{b} \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{c}} \right) \right] d\mathbf{c} = 0 . \quad (6.1)$$

Voraussetzung ist dabei, daß die Verteilungsmatrix und die äußere Kraft innerhalb der Ausdehnung der Wellenpakete, zumindest aber auf viele DE BROGLIE-Wellenlängen, konstant sind; andernfalls würden

*** Es bedeutet.

$$\mathbf{c} \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{r}} = c_x \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial x} + c_y \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial y} + c_z \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial z} , \text{ usw.}$$

Die weiteren Argumente t , \mathbf{r} von f sind hier und im folgenden der Kürze halber unterdrückt.

sich die Materiewelleneffekte bemerkbar machen. Ferner ist angenommen, daß kein äußeres Drehmoment (Richtfeld) auf die Teilchen wirkt.

Die Änderung von $n \langle O \rangle$ infolge der Stöße erhält man durch Addition aller Änderungen (5.11), welche bei den einzelnen Wellenpaketen der Volumeneinheit an der betreffenden Raumstelle eintreten. Bei dieser Addition entsteht zunächst gemäß (2.9) aus dem Projektionsoperator P des Einzelteilchens der Verteilungsoperator $f d\mathbf{c}$. Über \mathbf{c} ist sodann zu integrieren. Ferner ist zu berücksichtigen, daß (5.11) die Änderung des Erwartungswerts $\langle O \rangle$ beim Überstreichen eines einzigen Streuers gibt. Tatsächlich überstreicht jedes Wellenpaket pro Zeiteinheit $q c n_1$ Streuzentren, wo n_1 deren Konzentration bezeichnet. Somit bekommt man bei Berücksichtigung der Stöße an Stelle von (6.1)

$$\begin{aligned} & \int \text{Sp} \left[\mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c}) \left(\frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial t} + \mathbf{c} \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{b} \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{c}} \right) \right] d\mathbf{c} \\ & = n_1 \int \text{Sp} \left[\int \mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c}') \alpha(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k) f(\mathbf{c}) \alpha^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k) d\mathbf{e}' \right. \\ & \quad - \mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c}) \cdot \frac{2\pi}{i} [\alpha(\mathbf{e}, \mathbf{e}, k) f(\mathbf{c}) \\ & \quad \left. - f(\mathbf{c}) \alpha^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}, k)] \right] \frac{c d\mathbf{c}}{k^2}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Damit haben wir, in Matrzenschreibweise, die MAXWELLSche Transportgleichung für das LORENTZ-Gas aus Spinteilchen.

Die Stoßgleichung soll die zeitliche Änderung der Verteilungsmatrix selbst angeben. Sie kann sofort aus (6.2) gewonnen werden. Es ist nur nötig, in dem Doppelintegral auf der rechten Seite, also in dem in α , α^\dagger bilinearen Term, die Variablen \mathbf{c} , \mathbf{c}' bzw. \mathbf{e} , \mathbf{e}' in \mathbf{c}' , \mathbf{c} bzw. \mathbf{e}' , \mathbf{e} umzubenennen und den LIOUVILLESchen Satz zu benutzen. Dieser besagt, daß $d\mathbf{e}' d\mathbf{c} = d\mathbf{e} d\mathbf{c}'$.

An Stelle von (6.2) erhält man so

$$\begin{aligned} & \int \text{Sp} \left[\mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c}) \left(\frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial t} + \dots \right) \right] d\mathbf{c} \\ & = n_1 \int \text{Sp} \left\{ \mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c}) \left[\int \alpha(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k) f(\mathbf{c}') \right. \right. \\ & \quad \left. \cdot \alpha^\dagger(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k) d\mathbf{e}' - \frac{2\pi}{i} (\dots) \right] \right\} \frac{c d\mathbf{c}}{k^2}. \end{aligned}$$

Dies muß für beliebige Matrizen $\mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c})$ gelten. Das ist nur möglich, wenn

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial t} + \mathbf{c} \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{b} \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{c}} \\ & = \frac{n_1 c}{k^2} \left[\int \alpha(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k) f(\mathbf{c}') \alpha^\dagger(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k) d\mathbf{e}' \right. \\ & \quad \left. - \frac{2\pi}{i} [\alpha(\mathbf{e}, \mathbf{e}, k) f(\mathbf{c}) - f(\mathbf{c}) \alpha^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}, k)] \right]. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Damit haben wir, in Matrzenschreibweise, die Boltzmann-Gleichung für das LORENTZ-Gas aus Spinteilchen.

Die Reihenfolge der Faktoren in (6.2) und (6.3) ist wesentlich, da f , α und α^\dagger im allgemeinen nicht vertauschbar sind *. Das erste Glied rechts in (6.3) stellt den Zuwachs von $f(\mathbf{c})$ durch diejenigen Streuprozesse dar, bei denen vor dem Stoß die Geschwindigkeit irgendeine Richtung \mathbf{e}' und danach die Richtung \mathbf{e} hat; dieses Glied ist in α , α^\dagger bilinear und besitzt Integralform. Typisch ist, daß der Faktor $f(\mathbf{c})$ in der Mitte steht, so daß also nicht die Kenntnis eines „Wirkungsquerschnitts“ $\alpha \alpha^\dagger / k^2$ allein genügt, sondern die Streuamplitude selbst (mit ihren Phasen) bekannt sein muß. Das zweite Glied rechts in (6.3) stellt die Abnahme von $f(\mathbf{c})$ durch diejenigen Streuprozesse dar, bei denen vor dem Stoß die Geschwindigkeit die Richtung \mathbf{e} und danach irgendeine Richtung hat. Dieses Glied enthält die Streuamplituden α , α^\dagger in der Vorwärtsrichtung und ist in diesen linear. Es kann im allgemeinen nicht als ein dem ersten Glied ähnliches Integral geschrieben werden, wie es vom einatomigen Gas her geläufig wäre. Im speziellen mag dies aber doch der Fall sein, z. B. dann, wenn die Verteilungsmatrix f der Einheit proportional ist, worauf wir in § 8 zurückkommen, oder wenn es sich um Teilchen vom Spin $\frac{1}{2}$ und isotropen Streuer handelt; s. dazu MÜHLSCHLEGEL und KOPPE⁷.

§ 7. Übertragung der Überlegungen von § 5 und § 6 auf reine Gase aus Spinteilchen

In den beiden vorigen Paragraphen haben wir uns der Einfachheit halber auf das LORENTZ-Gas beschränkt. Die Erweiterung auf den Fall eines reinen Gases, dessen Moleküle einheitlichen Spinbetrag haben, läßt sich ohne Schwierigkeit vornehmen.

a) Änderung von $\langle O \rangle$ beim Stoß zweier Gasteilchen

Bei den Betrachtungen in § 5 über das LORENTZ-Gas hatten wir das Streuzentrum als unveränderlich angenommen und demgemäß kam in (5.1) nur eine einzige, auf das stoßende Teilchen sich beziehende innere Wellenfunktion $\sum_M \Psi_M(X) \alpha_M$ vor. Beim Stoß zweier gleichartiger Partner mit den Geschwindigkeiten \mathbf{c} und \mathbf{c}_1 im Laboratoriumssystem, welcher jetzt betrachtet werden soll, müssen dagegen die inneren Wellenfunktionen beider Teilchen,

* Die andere Reihenfolge der Faktoren in Gl. (5) der Note⁶ führt davon her, daß dort die Streuamplitude α anders definiert ist.

$$\sum_M \Psi_M(X) \alpha_M(\mathbf{c}) \quad \text{und} \quad \sum_{M_1} \Psi_{M_1}(X_1) \alpha_{M_1}(\mathbf{c}_1),$$

gegeben sein. Die Variablen \mathbf{c} und \mathbf{c}_1 im Argument der Superpositionscoeffizienten α sollen lediglich darauf hinweisen, daß es sich im allgemeinen um zwei verschiedene α -Sätze handelt. Das genügt vorläufig zur Unterscheidung. Es soll damit natürlich nicht zum Ausdruck gebracht sein, daß im Gas alle Moleküle mit gleicher Geschwindigkeit \mathbf{c} die gleichen Werte α hätten. Den Ortsvektor vom einen Molekülschwerpunkt zum anderen bezeichnen wir wieder mit $\mathbf{r}' = r' \mathbf{e}'$, die Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß mit $\mathbf{c} - \mathbf{c}_1 = \mathbf{g} = g \mathbf{e}$. Mit letzterer hängt gemäß (3.1) der Wellenvektor $\mathbf{k} = k \mathbf{e}$ zusammen. Die Geschwindigkeiten \mathbf{c} , \mathbf{c}_1 der beiden Teilchen im Laboratoriumssystem vor dem Stoß werden durch die Schwerpunktsgeschwindigkeit \mathbf{c}_S und die Relativgeschwindigkeit $g \mathbf{e}$ gemäß

$$\begin{aligned} \mathbf{c} &= \mathbf{c}_S + \frac{1}{2} g \mathbf{e}, & \mathbf{c}_1 &= \mathbf{c}_S - \frac{1}{2} g \mathbf{e} \\ \text{mit } \mathbf{c}_S &= \frac{1}{2} (\mathbf{c} + \mathbf{c}_1) \end{aligned} \quad (7.1)$$

dargestellt. Analog gilt nach einem Stoß, bei dem die Relativgeschwindigkeit die Richtung \mathbf{e}' annimmt, für die entsprechenden Teilchengeschwindigkeiten im Laboratoriumssystem

$$\mathbf{c}' = \mathbf{c}_S + \frac{1}{2} g \mathbf{e}', \quad \mathbf{c}'_1 = \mathbf{c}_S - \frac{1}{2} g \mathbf{e}'. \quad (7.1')$$

Indem wir die Wellen (3.12) bzw. (3.14) mittels der Koeffizienten $\alpha_M(\mathbf{c}) \alpha_{M_1}(\mathbf{c}_1)$ linear kombinieren und, analog wie in § 5, zum Wellenpaket übergehen, erhalten wir als Verallgemeinerung von (5.1) und (5.2) für den im Schwerpunktssystem betrachteten Zweierstoß die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_{MM_1} \Psi_{MM_1} \alpha_{MM_1} \exp(i \mathbf{k} \mathbf{r}') A & (7.2) \\ &\quad + \sum_{M'M'_1} \Psi_{M'M'_1} \alpha'_{M'M'_1} \frac{e^{ikr'}}{k r'} A', \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi^* &= A^* \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{r}') \sum_{NN_1} \alpha_{NN_1}^* \Psi_{NN_1}^* & (7.3) \\ &\quad + A'^* \frac{e^{-ikr'}}{k r'} \sum_{N'N'_1} \alpha'_{N'N'_1}^* \Psi_{N'N'_1}^*. \end{aligned}$$

Dabei ist abkürzend gesetzt

$$\begin{aligned} \alpha_{MM_1} &= \alpha_{MM_1}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) = \alpha_M(\mathbf{c}) \alpha_{M_1}(\mathbf{c}_1); \\ \alpha_{NN_1}^* &\text{analog} \end{aligned} \quad (7.4)$$

und

$$\left. \begin{aligned} \alpha'_{M'M'_1} &= \sum_{MM_1} a_{M'M'_1, MM_1}(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k) \alpha_{MM_1}, \\ \alpha'_{N'N'_1}^* &= \sum_{NN_1} \alpha_{NN_1}^* a_{NN_1, N'N'_1}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k). \end{aligned} \right\} \quad (7.5)$$

Für die orts- und zeitabhängigen Amplituden A, \dots, A^* , welche die Gestalt des Wellenpakets vom Querschnitt q bzw. diejenige der Hohlkugelwelle festlegen, gelten wieder die Beziehungen (5.4) und (5.5). Formal besteht also der einzige Unterschied gegenüber den entsprechenden Gleichungen von § 5 in der Verdopplung der Indizes. Somit können die weiteren Überlegungen von § 5 weitgehend benutzt werden.

Zunächst sei der Erwartungswert eines Operators $\mathcal{O}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1)$ berechnet, welcher auf die magnetischen Quantenzahlen beider Partner-Moleküle wirkt und welcher von deren Geschwindigkeiten sowie vom Ort als klassischen Parametern abhängen kann. Für $\langle O \rangle$ gilt eine ganz ähnliche Formel wie (5.8). Wir brauchen nur, entsprechend der jetzigen Indizesverdopplung, im Anschluß an (2.5) und an (7.4) den Projektionsoperator eines Molekülpaares

$$P_{MM_1, NN_1}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) = \alpha_{MM_1}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) \alpha_{NN_1}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1)^* \quad (7.6)$$

einzuführen. Man sieht, daß dieser Paar-Projektionsoperator mit den Projektionsoperatoren der Einzelmoleküle nach Art des direkten Produkts zusammenhängt:

$$P_{MM_1, NN_1}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) = P_{MN}(\mathbf{c}) P_{M_1 N_1}(\mathbf{c}_1) \quad (7.7 \text{ a})$$

oder in Matrizenschreibweise

$$\mathbf{P}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) = \mathbf{P}(\mathbf{c}) \times \mathbf{P}(\mathbf{c}_1). \quad (7.7 \text{ b})$$

Ferner ist die Spurbildung jetzt über beide Indizes zu erstrecken. Um dies zu verdeutlichen, wollen wir künftig bei Matrizen mit paarweisen Indizes die Spurbildungen über einen Index

$$\begin{aligned} (\mathbf{Sp}_1 a)_{MN} &= \sum_{M_1} a_{MM_1, NM_1} \\ \text{oder } (\mathbf{Sp} a)_{M_1 N_1} &= \sum_M a_{MM_1, MN_1} \end{aligned} \quad (7.8)$$

unterscheiden von der Doppelpur über beide Indizes:

$$\mathbf{Sp} \mathbf{Sp}_1 \mathbf{a} = \sum_{MM_1} a_{MM_1, MM_1} = \mathbf{Sp}_1 \mathbf{Sp} \mathbf{a}. \quad (7.9)$$

Demnach sind $\mathbf{Sp}_1 \mathbf{a}$ und $\mathbf{Sp} \mathbf{a}$ noch Matrizen, und zwar solche mit einfachen Indizes, während die Doppelpur eine gewöhnliche Zahl darstellt. Damit ist genug gesagt zu der Übertragung von (5.8) auf das Zweiteilchensystem und wir können uns nun sofort das Ergebnis für die Änderung von $\langle O \rangle$ beim Zweierstoß notieren. Wir erhalten es einfach durch Verdopplung der Variablen \mathbf{c} und der hinzu zu denkenen Indizes in (5.11):

$$\begin{aligned} \langle O \rangle_{\text{nach}} - \langle O \rangle_{\text{vor}} &= \frac{1}{k^2 q} \text{Sp} \text{Sp}_1 \left[\int \mathbf{O}(\mathbf{c}', \mathbf{c}'_1) \mathbf{a}(\mathbf{e}', \mathbf{e}) \mathbf{P}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}') d\mathbf{e}' \right. \\ &\quad \left. - \mathbf{O}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) \cdot \frac{2\pi}{i} [\mathbf{a}(\mathbf{e}, \mathbf{e}) \mathbf{P}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) - \mathbf{P}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e})] \right]. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Im weiteren interessiert nur ein Operator $\mathbf{O}(\mathbf{c})$, welcher sich auf ein einziges Molekül, sagen wir dasjenige mit der Geschwindigkeit \mathbf{c} bzw. \mathbf{c}' , bezieht und demnach auch nur auf die diesem zugeordneten Indizes wirkt. Wir nehmen jetzt also speziell an, daß

$$O_{MM_1, NN_1}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) = O_{MN}(\mathbf{c}) \delta_{M_1 N_1}. \quad (7.11)$$

Für einen solchen Operator und irgendeine Matrix \mathbf{a}

mit paarweisen Indizes gilt nach (7.8) und (7.9)

$$\begin{aligned} \text{Sp} \text{Sp}_1[\mathbf{O}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) \mathbf{a}] &= \sum_{MM_1, MM_1} O_{MN}(\mathbf{c}) a_{NM_1, MM_1} \\ &= \text{Sp}[\mathbf{O}(\mathbf{c}) \text{Sp}_1 \mathbf{a}]. \end{aligned}$$

Dies wenden wir in (7.10) an und erhalten so für den speziellen Operator aus (7.11)

$$\begin{aligned} \langle O \rangle_{\text{nach}} - \langle O \rangle_{\text{vor}} &= \frac{1}{k^2 q} \text{Sp} \left\{ \int \mathbf{O}(\mathbf{c}') \text{Sp}_1[\mathbf{a}(\mathbf{e}', \mathbf{e}) \mathbf{P}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}')] d\mathbf{e}' \right. \\ &\quad \left. - \mathbf{O}(\mathbf{c}) \cdot \frac{2\pi}{i} \text{Sp}_1[\mathbf{a}(\mathbf{e}, \mathbf{e}) \mathbf{P}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) - \mathbf{P}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e})] \right\}. \end{aligned} \quad (7.12)$$

Jetzt können wir zur Transportgleichung für einen Operator der Art (7.11) übergehen.

b) *Die Maxwell'sche Transportgleichung für ein reines Gas aus Spinteilchen*

Ohne Stöße lautet die Transportgleichung für ein reines Gas genau so wie für das LORENTZ-Gas, siehe (6.1). Auch die Voraussetzungen, welche dabei erfüllt sein müssen, sind die gleichen.

Um die zeitliche Änderung von $n \bar{O}$ infolge der Stöße zu erhalten, hat man jetzt von (7.12) auszugehen. Diese Gleichung gilt für ein einzelnes Molekülpaar. Wir haben über alle Molekülpaares i, i_1 der Volumeinheit zu summieren, deren Partner Geschwindigkeiten \mathbf{c}, \mathbf{c}_1 in den Intervallen $d\mathbf{c}, d\mathbf{c}_1$ besitzen. In Analogie zur Definition (7.7 a, b) des Paar-Projektionsoperators führen wir einen Paar-Verteilungsoperator ein gemäß

$$f_{MM_1, NN_1}(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}, \mathbf{c}_1) = f_{MN}(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) f_{M_1 N_1}(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}_1) \quad (7.13 \text{ a})$$

oder in Matrzenschreibweise

$$\mathbf{f}(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}, \mathbf{c}_1) = \mathbf{f}(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) \times \mathbf{f}(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}_1) \quad (7.13 \text{ b})$$

(direktes Produkt). Durch die genannte Summation entsteht somit gemäß dem Zusammenhang (2.9) von \mathbf{f} mit \mathbf{P} aus dem Paar-Projektionsoperator in (7.12) die Paar-Verteilungsmatrix:

$$\sum_{i, i_1} \mathbf{P}^{(i, i_1)}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) = \mathbf{f}(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}, \mathbf{c}_1) d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1. \quad (7.14)$$

Nun ist noch zu bemerken, daß jedes Molekül \mathbf{c} in der Zeiteinheit mit allen Molekülen \mathbf{c}_1 zusammenstößt, welche im Volumen $q g$ enthalten sind; g bedeutet – wie in (7.12) – den Querschnitt des Wellenpakets. Indem wir schließlich über alle Geschwindigkeiten \mathbf{c} und \mathbf{c}_1 integrieren, entsteht aus der Vereinigung von (6.1) und (7.12) die Verallgemeinerung der MAXWELLSchen Transportgleichung auf Gase aus Spinteilchen:

$$\begin{aligned} \int \text{Sp} \left[\mathbf{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c}) \left(\frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{c})}{\partial t} + \mathbf{c} \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{b} \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{c}} \right) \right] d\mathbf{c} \\ = \int \int \text{Sp} \left\{ \int \mathbf{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c}') \text{Sp}_1[\mathbf{a}(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k) \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k)] d\mathbf{e}' \right. \\ \left. - \mathbf{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c}) \cdot \frac{2\pi}{i} \text{Sp}_1[\mathbf{a}(\mathbf{e}, \mathbf{e}, k) \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) - \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}, k)] \right\} \frac{g d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1}{k^2}. \end{aligned} \quad (7.15)$$

c) Die Erhaltungssätze für Teilchenzahl, Energie und Impuls

Als eine erste Anwendung von (7.15) möge das Bestehen der Erhaltungssätze verifiziert werden. Es sei speziell der Operator $O(\mathbf{r}, \mathbf{c})$ proportional der Einheit, so daß er als gewöhnliche Zahl zu behandeln ist und in (7.15) das Zeichen Sp hinter O gesetzt werden kann. Nun hängt allgemein die Spur (über alle Indizes) des Produkts zweier beliebiger Matrizen \mathbf{a} und \mathbf{b} nicht von der Reihenfolge der Faktoren ab:

$$\text{Sp } \mathbf{S}\mathbf{p}_1(\mathbf{a} \mathbf{b}) = \text{Sp } \mathbf{S}\mathbf{p}_1(\mathbf{b} \mathbf{a}).$$

Daher kann in (7.15) in dem zweiten Term rechts, welcher in \mathbf{a} und \mathbf{a}^\dagger linear ist, der Faktor f unter der

$$\frac{\partial n}{\partial t} O + \dots = \frac{1}{2} \int \int \int [O(\mathbf{c}') + O(\mathbf{c}'_1) - O(\mathbf{c}) - O(\mathbf{c}_1)] \cdot \text{Sp } \mathbf{S}\mathbf{p}_1[\mathbf{a}(\mathbf{e}', \mathbf{e}) f(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}')] \frac{g d\mathbf{e}' d\mathbf{c} d\mathbf{e}_1}{k^2}.$$

Für die Erhaltungsgrößen des Stoßes $O=1$; $(m/2)c^2$; $m\mathbf{c}$ verschwindet der Ausdruck in der ersten eckigen Klammer auf der rechten Seite identisch. So hat man für das Gas die Erhaltungssätze der Teilchenzahl, der Energie und des Impulses. Der Erhaltungssatz des Drehimpulses kann mittels der Transportgleichung (7.15) nicht in voller Strenge zum Ausdruck gebracht werden. Weil in (7.15) die Verteilungsmatrizen f alle an derselben Raumstelle \mathbf{r} zu nehmen sind, wird die beim Stoß eintretende Änderung des Bahndrehimpulses nicht wiedergegeben (wohl aber diejenige des Spins).

d) Die Boltzmannsche Stoßgleichung für ein reines Gas aus Spinteilchen

Als zweite Anwendung von (7.15) fragen wir

$$\frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial t} + \mathbf{c} \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{b} \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{c}} = \int \mathbf{S}\mathbf{p}_1 \left[\int \mathbf{a}(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k) f(\mathbf{c}', \mathbf{c}'_1) \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k) d\mathbf{e}' - \frac{2\pi}{i} [\mathbf{a}(\mathbf{e}, \mathbf{e}, k) f(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) - f(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e}, k)] \right] \frac{g d\mathbf{c}_1}{k^2} \quad (7.16)$$

als Verallgemeinerung der BOLTZMANNSchen Stoßgleichung auf Gase aus Spinteilchen. An die Definition (7.13) der Paarverteilungsmatrix $f(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1)$ und an die Definition (7.8) des Zeichens $\mathbf{S}\mathbf{p}_1$ sei nochmals erinnert.

Eine Bemerkung zur Schreibweise sei noch angefügt. Statt der Indizierung, wie sie in (3.12)

Doppelpur ausgeklammert werden. In der Klammer steht dann die Differenz $\mathbf{a}(\mathbf{e}, \mathbf{e}) - \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}, \mathbf{e})$, welche nach dem Schattentheorem (4.1 b) durch ein Integral über \mathbf{e}' dargestellt werden kann. Nach dieser Umformung werde die Umbenennung $\mathbf{c}, \mathbf{c}_1, \mathbf{c}', \mathbf{c}'_1 \rightarrow \mathbf{c}_1, \mathbf{c}, \mathbf{c}'_1, \mathbf{c}'$ vorgenommen. Bei dieser kehren \mathbf{e}, \mathbf{e}' das Vorzeichen um, man hat aber wegen der Gleichartigkeit der Teilchen die selbstverständliche Beziehung

$$a_{M_1 M', M_1 M} (-\mathbf{e}', -\mathbf{e}) = a_{M' M'_1, M M_1} (\mathbf{e}', \mathbf{e}).$$

Nun nimmt man das arithmetische Mittel aus dem ursprünglichen Ausdruck und dem durch die Umbenennung entstandenen. Damit erhält man für solch einen „klassischen“ Operator die Transportgleichung in der Gestalt

nach der zeitlichen Änderung der Verteilungsmatrix selbst. Dazu vertauschen wir in dem dreifachen Integral, erster Term rechts in (7.15), die gestrichenen und die ungestrichenen Variablen und benutzen den LIOUVILLEschen Satz

$$d\mathbf{e}' d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1 = d\mathbf{e} d\mathbf{c}' d\mathbf{c}'_1.$$

Dadurch steht auf der rechten Seite von (7.15) in beiden Termen derselbe Operator $\mathbf{O}(\mathbf{r}, \mathbf{c})$ vor dem Symbol $\mathbf{S}\mathbf{p}_1$. Nun kann man, da die Transportgleichung für ganz beliebige Operatoren \mathbf{O} gilt, beiderseits auf die Integration über \mathbf{c} sowie die Spurbildung Sp verzichten und den Matrix-Faktor \mathbf{O} überall weglassen. Damit erhält man

bzw. (3.14) für die Streuamplitude \mathbf{a} bzw. \mathbf{a}^\dagger vorgenommen ist, könnte man auch die Indizierung $a_{M' M; M'_1 M_1}$ bzw. $a_{MM'; M_1 M'_1}^\dagger$ wählen. Die Matrizenmultiplikation wäre dann in der Weise

$$(a b)_{MM'; M_1 M'_1} = \sum_{M'' M'_1''} a_{MM''; M_1 M_1''} b_{M'' M'; M_1'' M'_1} \quad (7.17)$$

vorzunehmen. Das direkte Produkt (7.13) wäre besonders einfach durch

$$f_{MN; M_1 N_1}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) = f_{MN}(\mathbf{c}) f_{M_1 N_1}(\mathbf{c}_1)$$

definiert und man könnte in (7.15) und (7.16) unmißverständlich

$$\mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1) = \mathbf{f}(\mathbf{c}) \mathbf{f}_1(\mathbf{c}_1), \text{ usw.} \quad (7.18)$$

schreiben. Diese Schreibweise ist von Vorteil, wenn man die Operatoren \mathbf{a} , \mathbf{a}^\dagger , \mathbf{f} , \mathbf{f}_1 durch Funktionen (Polynome) der Spinoperatoren \vec{s} , \vec{s}_1 ausdrücken will.

§ 8. Die Näherung isotroper Spinverteilung

Die bei den Transportvorgängen in Gasen stattfindende Ausrichtung der Moleküle ist im allgemeinen sehr geringfügig und zu vernachlässigen. Wenn nicht gerade ein starkes äußeres Richtfeld da ist wie bei den Untersuchungen von SENFTLEBEN¹¹, was wir jedoch ausgeschlossen haben, so kann man in guter Näherung die Annahme machen, daß die Verteilungsmatrix der Einheit proportional ist:

$$f_{MN}(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) = \frac{1}{2J+1} f(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}) \delta_{MN}. \quad (8.1)$$

Dann ist also statt einer Matrix nur eine gewöhnliche Funktion $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{c})$ zu bestimmen. Die Matrixgleichung (7.16) muß formal in die klassische BOLTZMANN-Gleichung übergehen. Dies kommt folgendermaßen zustande. Im zweiten Glied auf der rechten Seite von (7.16) kann wegen (8.1) der Faktor $f(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1)$ ausgeklammert und das Schattentheorem (4.1 b) angewandt werden. Sodann werde beiderseits die Spur Sp über die noch freien Indizes genommen mit dem Ergebnis

¹¹ H. SENFTLEBEN, Phys. Z. 31, 822, 961 [1930].

¹² Siehe z. B. L. WALDMANN, Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck, in Flügge's Handbuch der Physik,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial t} + \mathbf{c} \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{b} \frac{\partial f(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{c}} \\ & \approx \int \int [f(\mathbf{c}') f(\mathbf{c}_1') - f(\mathbf{c}) f(\mathbf{c}_1)] \bar{\sigma}(\mathbf{e}', \mathbf{e}, g) g d\mathbf{e}' d\mathbf{c}_1. \end{aligned} \quad (8.2)$$

Hierbei wurde ein effektiver Streuquerschnitt $\bar{\sigma}$ eingeführt gemäß

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}(\mathbf{e}', \mathbf{e}, g) & \quad (8.3) \\ & = \frac{1}{(2J+1)^2 k^2} \text{Sp} \text{Sp}_1 [\mathbf{a}(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k) \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{e}', \mathbf{e}, k)] \\ & = \frac{1}{(2J+1)^2 k^2} \sum_{M, \dots, M_1'} |a_{MM_1, M'M_1'}(\mathbf{e}, \mathbf{e}', k)|^2. \end{aligned}$$

Der Streuquerschnitt $\bar{\sigma}$ hat keinen Index mehr. Da keine Raumrichtung (Bezugsrichtung) bei dem Zweierstoß mehr ausgezeichnet ist, kann $\bar{\sigma}$ nur von dem Winkel χ zwischen der Einfallsrichtung \mathbf{e} und der Streurichtung \mathbf{e}' abhängen:

$$\bar{\sigma}(\mathbf{e}', \mathbf{e}, g) = \bar{\sigma}(\chi, g) = \bar{\sigma}(\mathbf{e}, \mathbf{e}', g). \quad (8.4)$$

Demnach stimmt (8.2) formal vollständig überein mit der BOLTZMANN-Gleichung für das einatomige Gas.

Die Gl. (8.4) wird als die Relation des detaillierten Gleichgewichts (detailed balance) bezeichnet. Es ist typisch, daß die einfache BOLTZMANN-Gleichung (8.2) ganz von selbst in Verbindung mit der detailed balance erscheint. Wenn letztere wegfällt, weil es auf die Orientierungseffekte ankommt und die einzelnen richtungsquantisierten Zustände unterschieden werden sollen, so muß man zu der komplizierteren BOLTZMANNSchen Matrizengleichung (7.16) zurückkehren. An dieser Sachlage ändert sich auch nichts, wenn man diejenigen Symmetrierelationen der Streuamplitude heranzieht, welche durch die Zeitumkehrinvarianz der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen¹² bedingt sind.

Bd. 12, Ziff. 89 und 95, im Erscheinen; dort finden sich einschlägige Literaturangaben zur Zeitumkehrinvarianz.