

Die Thermodiffusion für ein binäres Gemisch von Gasen aus rauen Kugeln gleicher Massen und gleicher Durchmesser

Von E. TRÜBENBACHER *

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. 17 a, 539–549 [1962]; eingegangen am 19. Januar 1962)

Die BOLTZMANN-Gleichung für das Modell der rauen Kugeln wird in der Näherung isotroper Orientierung der Winkelgeschwindigkeiten der Moleküle unter Einführung eines geeigneten Streuquerschnitts formuliert und für diesen die Gültigkeit der detailed-balance-Relation dargetan. Dann wird an Hand dieses Streuquerschnitts und der allgemeinen formalen Theorie von Gasgemischen aus anregbaren Molekülen¹ der Thermodiffusionsfaktor eines binären Gemischs von Gasen aus rauen Kugeln berechnet. Die dabei gewonnenen Formeln erlauben ohne besondere Mühe nebenbei die Berechnung der Diffusionskonstanten des Gemischs und der Wärmeleitfähigkeit des einfachen Gases und damit den Vergleich mit bekannten Ergebnissen. Für das spezielle Beispiel von D₂ mit Spuren von HT wird der Thermodiffusionsfaktor numerisch berechnet. Er ergibt sich im Vergleich zur Erfahrung² zwar im Vorzeichen richtig, aber im Absolutwert um einen Faktor 15 zu klein.

In dieser Arbeit soll die allgemeine formale Theorie von Gasgemischen aus anregbaren Molekülen¹ angewandt werden auf die Berechnung der Thermodiffusion eines binären Gemischs von Gasen aus rauen Kugeln nach BRYAN³ und PIDDUCK⁴. Im Zuge dieser Rechnungen ergeben sich ohne Umweg auch die bekannten Ausdrücke für Diffusion und Wärmeleitfähigkeit des einfachen Gases. Die letztere wird allerdings in einer Näherung angegeben, die von derjenigen bei CHAPMAN und COWLING⁵ etwas abweicht.

Es gilt zunächst, die bekannte BOLTZMANN-Gleichung für das Modell der rauen Kugeln, s. Anm. 5, S. 204, in der Näherung isotroper Orientierung der Moleküle mit Hilfe eines geeigneten Streuquerschnitts zu formulieren. Bei der folgenden Auswertung wird gleich zu Beginn die Voraussetzung gleicher Massen und Durchmesser der beiden Molekülsorten eingeführt. Dies geschieht, um die Rechnungen zu vereinfachen und genügt für den Vergleich mit den zur Verfügung stehenden Messungen². Dabei ergibt sich der Wert des Thermodiffusionsfaktors dem Vorzeichen nach richtig, dem Betrag nach aber um den Faktor 15 zu klein.

1. Boltzmann-Gleichung der rauen Kugeln

Die BOLTZMANN-Gleichungen für ein binäres Gemisch zweier Gase aus rauen Kugeln schreiben sich bei Abwesenheit äußerer Kräfte und Momente (s.

Anm. 5, S. 204)

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} = \sum_{j=1}^2 d_{ij}^2 \int (f'_i f'_j - f_i f_j) \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} d\mathbf{k} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{w}_1 \quad (i=1, 2) \quad (1.1)$$

mit $d_{ij} = \frac{1}{2}(d_i + d_j)$, d_i = Durchmesser der Moleküle i , \mathbf{w} , \mathbf{w}_1 = Winkelgeschwindigkeiten der Moleküle, $\mathbf{g} = \mathbf{c}_1 - \mathbf{c}$ = Relativgeschwindigkeit der Mittelpunkte der Moleküle vor dem Stoß, \mathbf{k} = Stoßvektor = Einheitsvektor vom Mittelpunkt des Moleküls mit den Geschwindigkeiten \mathbf{c}_1 , \mathbf{w}_1 zu dem des andern. Sein Integrationsbereich ist gegeben durch die Bedingung $\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \geq 0$.

Die Verteilungsfunktion $f_i = f_i(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}, \mathbf{w})$ jeder Komponente ($i=1, 2$) hängt neben t , \mathbf{r} , \mathbf{c} jetzt auch ab von der Winkelgeschwindigkeit \mathbf{w} . f'_i , f'_j bedeutet ausführlich $f_i(\mathbf{c}', \mathbf{w}')$ bzw. $f_j(\mathbf{c}'_1, \mathbf{w}'_1)$, wobei jetzt \mathbf{c}' , \mathbf{w}' und \mathbf{c}'_1 , \mathbf{w}'_1 für diejenigen Größen vor dem Stoß stehen, die bei einem Stoß mit dem Stoßvektor $-\mathbf{k}$ nach dem Stoß zu den Werten \mathbf{c} , \mathbf{w} und \mathbf{c}_1 , \mathbf{w}_1 führen.

Wenn wir von jetzt an gleich die Voraussetzung gleicher Massen m und gleicher Durchmesser $d_i = d$ der Moleküle machen, dann können wir diese Größen schreiben in der Form (Anm. 5, S. 200):

$$\mathbf{c}' = \mathbf{c} + \frac{1}{2}(\mathbf{z}' \mathbf{g} + \mathbf{z}'' \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \mathbf{k} - \mathbf{z}' \mathbf{k} \times \mathbf{v}); \quad (1.2)$$

$$\mathbf{c}'_1 = \mathbf{c}_1 - \frac{1}{2}(\mathbf{z}' \mathbf{g} + \mathbf{z}'' \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \mathbf{k} - \mathbf{z}' \mathbf{k} \times \mathbf{v}); \quad (1.3)$$

$$\text{also } \mathbf{g}' = \mathbf{c}'_1 - \mathbf{c}' = \mathbf{z} \mathbf{g} - \mathbf{z}' \mathbf{k} \times \mathbf{v} - \mathbf{z}'' \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \mathbf{k}; \quad (1.4)$$

* Dissertation D 77, Mainz 1961.

¹ L. WALDMANN u. E. TRÜBENBACHER, Z. Naturforsch. 17 a, 363 [1962], als I zitiert.

² J. SCHIRDEWAHN, A. KLEMM u. L. WALDMANN, Z. Naturforsch. 16 a, 133 [1961].

³ G. H. BRYAN, Brit. Ass. Rep. 1894, S. 83.

⁴ F. B. PIDDUCK, Proc. Roy. Soc., Lond. A 101, 101 [1922].

⁵ S. CHAPMAN u. T. G. COWLING, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, University Press, Cambridge 1939, S. 211.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ferner $\mathbf{w}' = \mathbf{w} + \zeta_1(\mathbf{k} \times \mathbf{g} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \mathbf{k} - \mathbf{v})$; (1.5)

$$\mathbf{w}'_1 = \mathbf{w}_1 + \zeta_2(\mathbf{k} \times \mathbf{g} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \mathbf{k} - \mathbf{v}). \quad (1.6)$$

Hierin bedeutet $\mathbf{v} = \frac{1}{2} d(\mathbf{w} + \mathbf{w}_1)$, hat also die Dimension einer Geschwindigkeit.

Die Koeffizienten κ , κ' , κ'' und ζ_i hängen mit den Trägheitsmomenten Θ_i der Moleküle zusammen. Es sei

$$K_i = 4 \Theta_i / (m d^2) \quad (i = 1, 2; \quad 0 \leq K_i \leq \frac{2}{3}) \quad (1.7)$$

und $K_0 = \frac{1}{2} (K_1 + K_2)$.

Mit diesen Abkürzungen ist dann

$$\begin{aligned} \kappa' &= (2 K_1 K_2) / (K_0 + K_1 K_2); \\ \kappa'' &= (2 K_0) / (K_0 + K_1 K_2); \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\kappa = 1 - \kappa' = (K_0 - K_1 K_2) / (K_0 + K_1 K_2);$$

$$\zeta_i = \kappa' / (K_i d). \quad (1.10)$$

Später wird die Beziehung benötigt

$$(\mathbf{g} + \mathbf{g}') \cdot \mathbf{k} = 0, \quad (1.11)$$

welche die Starrheit der Modellkugeln zum Ausdruck bringt.

2. Isotropienäherung

Die Verteilungsfunktion in Gl. (1.1) hängt noch von Betrag und Orientierung der Winkelgeschwindigkeit ab. Um zur BOLTZMANN-Gleichung in der Näherung isotroper Orientierung der Winkelgeschwindigkeit zu gelangen, integrieren wir beide Seiten von Gl. (1.1) über alle Richtungen von \mathbf{w} . Dazu schreiben wir $\mathbf{w} = w \mathbf{\Omega}$, wo $w = |\mathbf{w}|$ und $\mathbf{\Omega}$ ein Einheitsvektor in der Richtung von \mathbf{w} ist. Ebenso schreiben wir $\mathbf{w}_1 = w_1 \mathbf{\Omega}_1$. Dann entsteht

$$\int \left(\frac{\partial f_i(\mathbf{c}, \mathbf{w})}{\partial t} + \dots \right) d\mathbf{\Omega} = \sum_j d^2 \int (f'_i f'_j - f_i f_j) \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} d\mathbf{k} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{w}_1 d\mathbf{\Omega}. \quad (2.1)$$

Nun ersetzen wir die ursprünglichen Verteilungsfunktionen f_i näherungsweise durch Funktionen \bar{f}_i nur des Betrags der Winkelgeschwindigkeit:

$$f_i(\mathbf{c}, \mathbf{w}) \approx [1 / (4 \pi w^2)] \bar{f}_i(\mathbf{c}, w). \quad (2.2)$$

Dabei berücksichtigt der Nenner $4 \pi w^2$ die Richtungsentartung des Drehimpulses⁶. (2.2) in (2.1) eingeführt, liefert:

$$\int \frac{1}{4 \pi w^2} \left(\frac{\partial \bar{f}_i}{\partial t} + \dots \right) d\mathbf{\Omega} = \sum_j \frac{d^2}{(4 \pi)^2} \int \left(\frac{\bar{f}'_i}{w'^2} \frac{\bar{f}'_j}{w_1'^2} - \frac{\bar{f}_i}{w^2} \frac{\bar{f}_j}{w_1^2} \right) \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} d\mathbf{k} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{w}_1 d\mathbf{\Omega}.$$

Auf der linken Seite aber können wir jetzt die Integration über $\mathbf{\Omega}$ sofort ausführen wegen der Unabhängigkeit des Integranden von $\mathbf{\Omega}$. Sie liefert einfach einen Faktor 4π .

Auf der rechten Seite können wir die Integration über $\mathbf{\Omega}$ nicht sofort ausführen, da hier der Integrand über w' , w_1' noch von $\mathbf{\Omega}$, $\mathbf{\Omega}_1$ abhängt. Es bleibt

$$\frac{\partial \bar{f}_i}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial \bar{f}_i}{\partial \mathbf{r}} = \sum_j \frac{d^2}{(4 \pi)^2} \int \left(\bar{f}'_i \bar{f}'_j \frac{w^2 w_1'^2}{w'^2 w_1'^2} - f_i f_j \right) \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} d\mathbf{k} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{w}_1 d\mathbf{\Omega} d\mathbf{\Omega}_1 \quad (2.3)$$

als BOLTZMANN-Gleichung der rauen Kugeln in Isotropienäherung.

3. Streuquerschnitt

Die Gl. (2.3) läßt sich nun mit Hilfe eines Streuquerschnitts formulieren. Zu diesem Streuquerschnitt für die rauen Kugeln gelangen wir folgendermaßen.

Wir schreiben den Stoßoperator auf der rechten Seite von (1.1) in der Form:

$$\begin{aligned} \int [f_i(\mathbf{c}^*, \mathbf{w}^*) f_j(\mathbf{c}_1^*, \mathbf{w}_1^*) \\ - f_i(\mathbf{c}, \mathbf{w}) f_j(\mathbf{c}_1, \mathbf{w}_1)] \mathcal{W}_{ij}(\mathbf{c} \mathbf{c}_1 \mathbf{w} \mathbf{w}_1 | \mathbf{c}^* \mathbf{c}_1^* \mathbf{w}^* \mathbf{w}_1^*) d\mathbf{c}_1 d\mathbf{w}_1 d\mathbf{c}^* d\mathbf{c}_1^* d\mathbf{w}^* d\mathbf{w}_1^* \end{aligned} \quad (3.1)$$

⁶ Dieses \bar{f} ist das Analogon zur Funktion f in I. Der obige Faktor $4 \pi w^2$ vertritt die Gewichte $G_i(J)$ aus I.

mit der Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$\overline{W}_{ij}(\mathbf{c} \mathbf{c}_1 \mathbf{w} \mathbf{w}_1 | \mathbf{c}^* \mathbf{c}_1^* \mathbf{w}^* \mathbf{w}_1^*) = \frac{d^2}{g \cdot k \geq 0} \int \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \delta(\mathbf{c}' - \mathbf{c}^*) \delta(\mathbf{c}_1' - \mathbf{c}_1^*) \delta(\mathbf{w}' - \mathbf{w}^*) \delta(\mathbf{w}_1' - \mathbf{w}_1^*) d\mathbf{k}. \quad (3.2)$$

Hierin sind die gesterntten Größen unabhängige Variable. Die Ausführung der Integration über die (dreidimensionalen) δ -Funktionen in (3.1) liefert offensichtlich die rechte Seite von (1.1). Die Einführung der Funktionen \overline{f}_i gemäß (2.2) an Stelle von f_i in (3.1) führt auf die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \overline{f}_i(\mathbf{c}, \mathbf{w}) + \dots = \frac{d^2}{(4\pi)^2} \sum_{j=1}^2 \int \left[\overline{f}_i(\mathbf{c}^*, \mathbf{w}^*) \overline{f}_j(\mathbf{c}_1^*, \mathbf{w}_1^*) \frac{w^2 w_1^2}{w^{*2} w_1^{*2}} - \overline{f}_i(\mathbf{c}, \mathbf{w}) \overline{f}_j(\mathbf{c}_1, \mathbf{w}_1) \right] \cdot \overline{W}_{ij} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{w}_1 d\mathbf{c}^* d\mathbf{c}_1^* w^{*2} dw^* w_1^{*2} dw_1^* d\Omega d\Omega_1 d\Omega^* d\Omega_1^*. \quad (3.3)$$

Mit der neuen Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$\overline{\overline{W}}_{ij}(\mathbf{c} \mathbf{c}_1 \mathbf{w} \mathbf{w}_1 | \mathbf{c}^* \mathbf{c}_1^* \mathbf{w}^* \mathbf{w}_1^*) = [1/(4\pi)^2] w^{*2} w_1^{*2} \int \overline{W} d\Omega d\Omega_1 d\Omega^* d\Omega_1^*, \quad (3.4)$$

welche nur noch die Beträge der Winkelgeschwindigkeiten enthält, können wir die BOLTZMANN-Gleichung der Isotropienäherung schreiben als

$$\frac{\partial \overline{f}_i}{\partial t} + \dots = \sum_j \int \left[\overline{f}_i^* \overline{f}_j^* \frac{w^2 w_1^2}{w^{*2} w_1^{*2}} - \overline{f}_i \overline{f}_j \right] \overline{\overline{W}}_{ij} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{w}_1 d\mathbf{c}^* d\mathbf{c}_1^* dw^* dw_1^*. \quad (3.5)$$

Nun verlangen Impuls- und Energiesatz, daß $\overline{\overline{W}}_{ij}$ von folgender Form ist, mit einer zunächst unbekannten Funktion $\tau_{ij}(\chi, g, w, w_1, w^*, w_1^*)$ [χ = Streuwinkel = $\angle(\mathbf{g}, \mathbf{g}')$, $g = |\mathbf{g}|$]

$$\overline{\overline{W}}_{ij} = \delta(\mathbf{c}_S - \mathbf{c}_S^*) \delta(g^{*2} - g_0^2) \tau_{ij}(\chi, g, w, w_1, w^*, w_1^*). \quad (3.6)$$

Hierin ist $g^* = |\mathbf{g}^*|$; $\mathbf{g}^* = \mathbf{c}_1^* - \mathbf{c}^*$, und die Schwerpunktschwindigkeiten \mathbf{c}_S , \mathbf{c}_S^* sind in unserem Fall gleicher Massen gegeben durch

$$\mathbf{c}_S = \frac{1}{2}(\mathbf{c} + \mathbf{c}_1); \quad \mathbf{c}_S^* = \frac{1}{2}(\mathbf{c}^* + \mathbf{c}_1^*).$$

Schließlich ist

$$g_0^2 = g^2 + (\Theta_i/m_{\text{red}})(w^2 - w^{*2}) + (\Theta_j/m_{\text{red}})(w_1^2 - w_1^{*2}) = g^2 + (2\Theta_i/m)(w^2 - w^{*2}) + (2\Theta_j/m)(w_1^2 - w_1^{*2}).$$

(Natürlich könnte man die Form (3.6) auch direkt aus (3.2) finden.)

Auf Grund der allgemeinen Eigenschaft der δ -Funktion

$$\int_0^\infty f(x) \delta(x^2 - a^2) dx = \frac{1}{2a} f(a) \quad (3.7)$$

können wir (3.6) nach τ_{ij} auflösen: $\tau_{ij} = \int \overline{\overline{W}}_{ij} d\mathbf{c}_S^* \cdot 2 g^* dg^*$, woraus sich auf Grund von (3.4) ergibt

$$\tau_{ij} = [d^2/(4\pi)^2] w^{*2} w_1^{*2} \int \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \delta(\mathbf{g}' - \mathbf{g}^*) \delta(\mathbf{w}' - \mathbf{w}^*) \delta(\mathbf{w}_1' - \mathbf{w}_1^*) \cdot 2 g^* dg^* d\mathbf{k} d\Omega d\Omega_1 d\Omega^* d\Omega_1^*. \quad (3.8)$$

Hierbei wurde $\delta(\mathbf{c}' - \mathbf{c}^*) \cdot \delta(\mathbf{c}_1' - \mathbf{c}_1^*) d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1$ ersetzt durch $\delta(\mathbf{c}_S - \mathbf{c}_S^*) \cdot \delta(\mathbf{g}' - \mathbf{g}^*) d\mathbf{c}_S^* d\mathbf{g}^*$ und die Integration über \mathbf{c}_S^* ausgeführt.

Setzen wir also das $\overline{\overline{W}}_{ij}$ aus (3.6) in (3.5) ein, so entsteht nach Ausführung der Integration über die beiden δ -Funktionen in $\overline{\overline{W}}_{ij}$ [wieder mit Hilfe von (3.7)]:

$$\frac{\partial \overline{f}_i}{\partial t} + \dots = \sum_j \int \left[\overline{f}_i(\mathbf{c}_S + \frac{1}{2} g_0 \mathbf{e}^*, \mathbf{w}^*) \overline{f}_j(\mathbf{c}_S - \frac{1}{2} g_0 \mathbf{e}^*, \mathbf{w}_1^*) \frac{w^2 w_1^2}{w^{*2} w_1^{*2}} - \overline{f}_i(\mathbf{c}, \mathbf{w}) \overline{f}_j(\mathbf{c}_1, \mathbf{w}_1) \right] \cdot \frac{1}{2} g_0 \tau_{ij} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{w}_1 dw^* dw_1^* d\mathbf{e}^*. \quad (3.9)$$

Dabei hat man sich \mathbf{c}^* , \mathbf{c}_1^* in (3.5) durch \mathbf{c}_S^* , \mathbf{g}^* ausgedrückt zu denken:

$$\mathbf{c}^* = \mathbf{c}_S^* - \frac{1}{2} \mathbf{g}^*; \quad \mathbf{c}_1^* = \mathbf{c}_S^* + \frac{1}{2} \mathbf{g}^*, \quad (3.10)$$

und \mathbf{g}^* wurde zerlegt in Betrag und Einheitsvektor der Richtung $\mathbf{g}^* = g^* \mathbf{e}^*$.

Es ist $d\mathbf{c}^* d\mathbf{c}_1^* = d\mathbf{c}_S^* d\mathbf{g}^*$ und $d\mathbf{g}^* = g^{*2} dg^* d\mathbf{e}^*$.

Jetzt vergleichen wir (3.7) mit der BOLTZMANN-Gleichung, wie sie mit Hilfe des Streuquerschnitts $\sigma_{ij}(\chi, g, w, w_1, w^*, w_1^*)$ zu formulieren ist [Gl. I (1.2) ⁷, wo an die Stelle der inneren Quantenzahlen J, J_1, J', J_1' die kontinuierlichen Größen w, w_1, w^*, w_1^* treten, also auch eine Integration über w_1, w^*, w_1^* statt der Summation über J', J_1, J_1']:

$$\frac{\partial \bar{f}_i}{\partial t} + \dots = \sum_{j=1}^2 \int \left[\bar{f}_i(\mathbf{c}_S + \frac{1}{2}g_0 \mathbf{e}^*, w^*) \bar{f}_j(\mathbf{c}_S - \frac{1}{2}g_0 \mathbf{e}^*, w_1^*) \frac{w^2 w_1^2}{w^{*2} w_1^{*2}} - \bar{f}_i(\mathbf{c}, w) \bar{f}_j(\mathbf{c}_1, w_1) \right] \cdot \sigma_{ij}(w, w_1, w^*, w_1^*) g d\mathbf{e}^* d\mathbf{c}_1 dw_1 dw^* dw_1^* \quad (3.11)$$

und finden $\sigma_{ij}(\chi, g, w, w_1, w^*, w_1^*) = \frac{1}{2}(g_0/g) \tau_{ij}(\chi, g, w, w_1, w^*, w_1^*)$. (3.12)

Indem wir τ_{ij} aus (3.8) einsetzen und folgende Funktion V_{ij} einführen

$$V_{ij}(E; \mathbf{e}, \mathbf{w}, \mathbf{w}_1 | \mathbf{e}^*, \mathbf{w}^*, \mathbf{w}_1^*) = [d^2/(4\pi)^2] g g_0 w^2 w_1^2 w^{*2} w_1^{*2} \int \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \delta(\mathbf{g}' - \mathbf{g}^*) \delta(\mathbf{w}' - \mathbf{w}^*) \delta(\mathbf{w}_1' - \mathbf{w}_1^*) d\mathbf{k} g^* dg^*, \quad (3.13)$$

wobei wir uns überdies auch noch g durch die Energie E ersetzt denken gemäß

$$\frac{1}{2} m_{\text{red}} g^2 = E - \frac{1}{2} \Theta_i w^2 - \frac{1}{2} \Theta_j w_1^2, \quad (3.14)$$

also auch $\frac{1}{2} m_{\text{red}} g_0^2 = E - \frac{1}{2} \Theta_i w^{*2} - \frac{1}{2} \Theta_j w_1^{*2},$ (3.15)

gelangen wir schließlich zu

$$\sigma_{ij}(\chi, g, w, w_1, w^*, w_1^*) = [1/(g^2 w^2 w_1^2)] \int V_{ij} d\Omega d\Omega_1 d\Omega^* d\Omega_1^*. \quad (3.16)$$

Dabei wurde folgende Zerlegung der Funktion $\delta(\mathbf{w}' - \mathbf{w}^*)$ benutzt, vgl. (3.7),

$$\delta(\mathbf{w}' - \mathbf{w}^*) = (2/w^*) \delta(w'^2 - w^{*2}) \delta(\Omega' - \Omega^*), \quad (3.17)$$

wobei $\delta(\Omega' - \Omega^*)$ eine δ -Funktion auf der Einheitskugel bedeutet.

Im Argument von σ_{ij} können wir schreiben χ statt \mathbf{e}, \mathbf{e}^* , da nach der Integration ja keine Raumrichtung mehr ausgezeichnet ist, die Abhängigkeit von \mathbf{e}, \mathbf{e}^* also nur noch über $\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}^* = \cos \chi$ möglich ist.

Das V_{ij} ist gewissermaßen ein Streuquerschnitt, der noch von der Orientierung der Winkelgeschwindigkeiten abhängt, und als solcher das Analogon des Streuamplitudenquadrats der Wellenmechanik.

4. Die Relation der "detailed balance"

Für unseren Streuquerschnitt (3.15) wollen wir noch die Gültigkeit der sog. „detailed-balance-Relation“ [vgl. I (1.7)] dartun. Zu diesem Zweck betrachten wir den zu dem Stoß (das \mathbf{k} unter dem Pfeil soll den Stoßvektor angeben)

$$\begin{array}{c} \mathbf{g}, \mathbf{w}, \mathbf{w}_1 \xrightarrow{\mathbf{k}} \mathbf{g}^*, \mathbf{w}^*, \mathbf{w}_1^* \\ \text{zeitumgekehrten Stoß} \quad -\mathbf{g}^*, -\mathbf{w}^*, -\mathbf{w}_1^* \xrightarrow{-\mathbf{k}} -\mathbf{g}, -\mathbf{w}, -\mathbf{w}_1. \end{array} \quad (4.1)$$

Dieser existiert immer, im Gegensatz zum inversen Stoß

$$\mathbf{g}^*, \mathbf{w}^*, \mathbf{w}_1^* \xrightarrow{-\mathbf{k}} \mathbf{g}, \mathbf{w}, \mathbf{w}_1, \quad (4.2)$$

den es nur in wenigen speziellen Fällen gibt, bei den rauen Kugeln z. B. nicht.

Wir untersuchen die Funktion V_{ij} für den zeitumgekehrten Stoß. Wir müssen beachten, daß in (3.12) $\mathbf{g}', \mathbf{w}', \mathbf{w}_1'$ gemäß (1.4) bis (1.6) als Funktionen von $\mathbf{g}, \mathbf{w}, \mathbf{w}_1$ einzusetzen sind. Wir schreiben daher

⁷ Gl. I (1.2) soll bedeuten Gl. (1.2) aus I.

ausführlich

$$V_{ij}(E; -\mathbf{e}^*, -\mathbf{w}^*, -\mathbf{w}_1^* | -\mathbf{e}, -\mathbf{w}, -\mathbf{w}_1) = \frac{d^2}{(4\pi)^2} g g_0 w^2 w_1^2 w^{*2} w_1^{*2} \cdot \int -g_0 \mathbf{e}^* \cdot \mathbf{k} \delta(\mathbf{g}'(-g_0 \mathbf{e}^*, -\mathbf{w}^*, -\mathbf{w}_1^*) + g^* \mathbf{e}) \delta(\mathbf{w}' + \mathbf{w}) \delta(\mathbf{w}_1' + \mathbf{w}_1) g^* d\mathbf{g}^* d\mathbf{k}, \quad (4.3)$$

wobei zu \mathbf{w}' , \mathbf{w}_1' dieselben Argumente zu denken sind, wie sie bei \mathbf{g}' angeführt sind. Bei der Zeitumkehr geht nämlich nach (3.14), (3.15) g in g_0 und g_0 in g über, also $\mathbf{g} = g \mathbf{e}$ in $-g_0 \mathbf{e}^*$ und $\mathbf{g}^* = g^* \mathbf{e}^*$ in $-g^* \mathbf{e}$.

Denken wir uns nun für \mathbf{e}^* , \mathbf{w}^* , \mathbf{w}_1^* Werte eingesetzt, die für feste \mathbf{e} , \mathbf{w} , \mathbf{w}_1 mit den aus (1.4) bis (1.6) für ein bestimmtes \mathbf{k} berechneten \mathbf{e}' , \mathbf{w}' , \mathbf{w}_1' übereinstimmen, so ist in diesem Fall nach (1.11)

$$-g_0 \mathbf{e}^* \cdot \mathbf{k} = -\mathbf{g}' \cdot \mathbf{k} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \quad \text{und} \quad \mathbf{g}'(-g_0 \mathbf{e}^*, -\mathbf{w}^*, -\mathbf{w}_1^*; \mathbf{k}) = -\mathbf{g}, \\ \mathbf{w}'_{(1)}(-g_0 \mathbf{e}^*, -\mathbf{w}^*, -\mathbf{w}_1^*; \mathbf{k}) = -\mathbf{w}_{(1)}$$

auf Grund der Bedeutung der Funktionen \mathbf{g}' , $\mathbf{w}'_{(1)}$ und der Zeitumkehrbarkeit. Für diesen Wert \mathbf{k} sind die δ -Funktionen in (3.13) und (4.3) also gleich und da für alle anderen Werte von \mathbf{k} die Integranden in (3.13) und (4.3) verschwinden, haben wir in diesem Fall Gleichheit der beiden V_{ij} aus (3.13) und (4.3).

Für alle Werte von \mathbf{e}^* , \mathbf{w}^* , \mathbf{w}_1^* , die nicht mit einem gestrichenen Wertsystem nach (1.4) bis (1.6) übereinstimmen, verschwindet V_{ij} für den direkten wie auch den zeitumgekehrten Stoß, so daß wir also gefunden haben:

$$V_{ij}(E; -\mathbf{e}^*, -\mathbf{w}^*, -\mathbf{w}_1^* | -\mathbf{e}, -\mathbf{w}, -\mathbf{w}_1) = V_{ij}(E; \mathbf{e}, \mathbf{w}, \mathbf{w}_1 | \mathbf{e}^*, \mathbf{w}^*, \mathbf{w}_1^*), \quad (4.4)$$

woraus auf Grund von (3.16) sofort für σ_{ij} folgt

$$w^{*2} w_1^{*2} g_0^2 \cdot \sigma_{ij}(\chi, g, w^*, w_1^*, w, w_1) = w^2 w_1^2 g^2 \cdot \sigma_{ij}(\chi, g, w, w_1, w^*, w_1^*). \quad (4.5)$$

Dies ist die „detailed-balance-Relation“ im Fall kontinuierlicher Werte des Drehimpulses, das Analogon zu I (1.7).

5. Berechnung der Matricelemente

Bei der expliziten Berechnung der für die Thermodiffusion nach I (13.6) und I (13.3) benötigten Matricelemente können wir uns beschränken auf

$$a'_{ij\ 00\ 00}; \quad a'_{ij\ 10\ 10}; \quad a'_{ij\ 10\ 10}; \quad a'_{ij\ 01\ 01}; \quad a'_{ij\ 01\ 01}; \quad a'_{ij\ 10\ 00}; \quad a'_{ij\ 01\ 00}; \quad a'_{ij\ 10\ 01}; \quad a'_{ij\ 10\ 01}. \quad (5.1)$$

Die übrigen sind dann bekannt auf Grund der Symmetrierelationen I (12.13) und (12.15):

$$a'_{ij\ 00\ 10} = a'_{ij\ 10\ 00}; \quad a'_{ij\ 00\ 01} = a'_{ij\ 01\ 00}; \quad a'_{ij\ 01\ 10} = a'_{ij\ 10\ 01}; \\ a'_{ij\ 00\ 00} = -a'_{ij\ 00\ 00}; \quad a'_{ij\ 01\ 00} = -a'_{ij\ 01\ 00}; \quad a'_{ij\ 10\ 00} = -a'_{ij\ 10\ 00}; \quad a'_{ij\ 00\ 10} = -a'_{ij\ 10\ 00}; \\ a'_{ij\ 00\ 01} = -a'_{ji\ 01\ 00}; \quad a'_{ij\ 01\ 10} = -a'_{ji\ 10\ 01}. \quad (5.2)$$

Die Antisymmetrie $a'_{ij\ 00\ 10} = -a'_{ji\ 10\ 00}$ ist eine Folge der Annahme gleicher Massen. Zunächst gilt nur $a'_{ij\ 00\ 10} = -a'_{ji\ 10\ 00}$. Da aber die Trägheitsmomente in $a'_{ji\ 10\ 00}$ symmetrisch eingehen, die unsymmetrisch eingehenden Massen m_i , m_j aber gleich sind, können wir bei diesem Matricelement die Indizes ij vertauschen.

In unserem Fall kontinuierlicher Werte des Drehimpulses ist

$$E_i(J) \rightarrow E_i(w) = \frac{1}{2} \Theta_i w^2, \quad (5.3)$$

so daß wir für den Anteil $n_i G_i(J) \exp\{-E_i(J)/kT\}$ in F_i aus I (1.4) erhalten

$$n_i \cdot 4\pi w^2 (\vartheta_i/\pi)^{1/2} \exp\{-\vartheta_i w^2\} dw \quad \text{mit} \quad \vartheta_i = \Theta_i / (2kT). \quad (5.4)$$

Dabei ist der Normierungsfaktor I (3.3) gleich explizit ausgerechnet.

$$\text{Damit wird [vgl. I (3.5a)]} \quad \bar{E}_i = \bar{E} = \frac{3}{2} kT \quad (5.5)$$

$$\text{und nach I (3.5b)} \quad [\bar{E}_i^2 - (\bar{E}_i)^2] / (kT)^2 = (1/k) (d\bar{E}_i/dT) = \frac{3}{2}; \quad (5.6)$$

Die orthogonalen Polynome $P_i^{(p)}[E_i(J)/kT]$ aus I (9.1) werden in unserem Fall Polynome in $[\Theta_i/(2kT)] w^2 = \vartheta_i w^2$; speziell ist

$$P_i^{(0)} = 1; \quad P_i^{(1)} = \frac{3}{2} - \vartheta_i w^2. \quad (5.7)$$

Setzen wir nun in die Definitionen I (12.1) und I (12.2) unseren Streuquerschnitt (3.16) ein, so erhalten wir gemäß I (12.9) nach Ausführung der Integrationen über die δ -Funktionen schließlich

$$\begin{aligned} a'_{ijrpsq} = & (d^2/\pi^6) \beta^5 \vartheta_i^{3/2} \vartheta_j^{3/2} \cdot \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \geq 0} \exp\{-\beta(C^2 + C_1^2) - \vartheta_i w^2 - \vartheta_j w_1^2\} \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} \\ & \cdot P_i^{(p)}(\vartheta_i w^2) S_{1/2}^{(q)}(\beta C^2) C_\mu [P_i^{(q)}(\vartheta_i w^2) S_{1/2}^{(q)}(\beta C^2) C_\mu - P_i^{(q)}(\vartheta_i w'^2) S_{1/2}^{(q)}(\beta C'^2) C_\mu'] \\ & \cdot w^2 w_1^2 dw dw_1 d\Omega d\Omega_1 d\mathbf{k} d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1, \end{aligned} \quad (5.8)$$

wobei wir gegenüber I die Bedeutung von β abgeändert haben in $\beta = m/(2kT)$.

a''_{ijrspq} entsteht aus (5.8), indem man die eckige Klammer unter dem Integral ersetzt durch

$$[P_j^{(q)}(\vartheta_j w_1^2) S_{1/2}^{(q)}(\beta C_1^2) C_{1\mu} - P_j^{(q)}(\vartheta_j w_1'^2) S_{1/2}^{(q)}(\beta C_1'^2) C_{1\mu}']. \quad (5.9)$$

Die Rechnungen sind alle elementar und ohne Vernachlässigungen durchführbar, wenn auch umfangreich. Es soll daher ihr Verlauf zusammen mit einigen Zwischenergebnissen gerade soweit angegeben werden, daß sie sich ohne weiteres verfolgen lassen.

Zunächst ersetzt man die Integrationsvariablen \mathbf{C} , \mathbf{C}_1 durch die Schwerpunktschwindigkeit \mathbf{G}_0 und Relativgeschwindigkeit \mathbf{g} :

$$\mathbf{C} = \mathbf{G}_0 + \frac{1}{2}\mathbf{g}; \quad \mathbf{C}' = \mathbf{G}_0 + \frac{1}{2}\mathbf{g}'; \quad \mathbf{C}_1 = \mathbf{G}_0 - \frac{1}{2}\mathbf{g}; \quad \mathbf{C}_1' = \mathbf{G}_0 - \frac{1}{2}\mathbf{g}';$$

$$d\mathbf{C} d\mathbf{C}_1 = d\mathbf{G}_0 d\mathbf{g}; \quad \beta(C^2 + C_1^2) = 2\beta G_0^2 + \frac{\beta}{2}g^2.$$

Wir schreiben zur Abkürzung

$$H'_{ijrpsq} = P_i^{(p)}(\vartheta_i w^2) S_{1/2}^{(q)}(\beta C^2) C_\mu [P_i^{(q)}(\vartheta_i w^2) S_{1/2}^{(q)}(\beta C^2) C_\mu - P_i^{(q)}(\vartheta_i w'^2) S_{1/2}^{(q)}(\beta C'^2) C_\mu'].$$

und H''_{ijrspq} für den entsprechenden Ausdruck im Matricelement a''_{ijrspq} . Ferner lassen wir Terme, die zu den Integralen keinen Beitrag leisten, gleich fort und deuten dies durch das Zeichen \cong an.

Dazu gehören die in \mathbf{G}_0 ungeraden Glieder wie auch solche, die von \mathbf{w} , \mathbf{w}_1 nur abhängen über $P_i^{(1)}(\vartheta_i w^2)$ bzw. $P_j^{(1)}(\vartheta_j w_1^2)$, wegen

$$\int e^{-\vartheta w^2} P^{(1)}(\vartheta w^2) w^2 dw = 0.$$

Dann bekommen wir, geordnet nach Potenzen von β und \mathbf{G}_0 :

$$H'_{ij0000} \cong \frac{1}{4}(g^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}');$$

$$H'_{ij1000} \cong -\beta[\frac{1}{4}G_0^2(g^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') + \frac{1}{2}(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})^2 - \frac{1}{2}(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}') + \frac{1}{16}g^2(g^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}')] + \frac{5}{8}(g^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}');$$

$$\begin{aligned} H'_{ij1010} \cong & \beta^2[G_0^4(\frac{1}{2}g^2 - \frac{1}{4}g'^2 - \frac{1}{4}\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') + \frac{5}{2}G_0^2(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})^2 - \frac{1}{2}G_0^2(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}')^2 - 2G_0^2(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}') \\ & + G_0^2(\frac{3}{16}g^4 - \frac{1}{16}g^2g'^2 - \frac{1}{16}g^2\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' - \frac{1}{16}g'^2\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') + (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})^2(\frac{3}{4}g^2 - \frac{1}{8}g'^2) \\ & - (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}')(\frac{1}{8}g^2 + \frac{1}{8}g'^2 + \frac{1}{4}\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') - \frac{1}{8}(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}')^2g^2 + \frac{1}{64}g^6 - \frac{1}{64}g^2g'^2\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'] \\ & - \frac{5}{2}\beta[G_0^2(\frac{3}{4}g^2 - \frac{1}{4}g'^2 - \frac{1}{2}\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') + \frac{3}{2}(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})^2 - (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}') - \frac{1}{2}(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}')^2 \\ & + \frac{1}{8}g^4 - \frac{1}{16}g^2\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' - \frac{1}{16}g'^2\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'] + \frac{25}{16}(g^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H''_{ij1010} \cong & \beta^2[\frac{1}{4}G_0^4(-g'^2 + \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') - \frac{3}{2}G_0^2(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})^2 - \frac{1}{2}G_0^2(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}')^2 + 2G_0^2(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}') \\ & + G_0^2(-\frac{1}{16}g^4 - \frac{1}{16}g^2g'^2 + \frac{1}{16}g^2\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' + \frac{1}{16}g'^2\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') - \frac{1}{8}(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}')^2g^2 \\ & + (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})^2(\frac{1}{4}g^2 - \frac{1}{8}g'^2) + (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}')(\frac{1}{8}g^2 + \frac{1}{8}g'^2 - \frac{1}{4}\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') - \frac{1}{64}g^6 + \frac{1}{64}g^2g'^2\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'] \\ & - \frac{5}{2}\beta[\frac{1}{4}G_0^2(-g^2 - g'^2 + 2\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') - \frac{1}{2}(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})^2 + (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}') - \frac{1}{2}(\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}')^2 \\ & - \frac{1}{8}g^4 + \frac{1}{16}g^2\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' + \frac{1}{16}g'^2\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'] - \frac{25}{16}(g^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H'_{ij\ 10\ 01} &\triangleq (\partial_i w'^2 - \tfrac{3}{2}) [\beta (G_0^4 + G_0^2 (\tfrac{1}{4} g^2 + \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') + \tfrac{1}{2} (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})^2 + \tfrac{1}{2} (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}) (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}') + \tfrac{1}{16} g^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') \\
&\quad - \tfrac{5}{2} (G_0^2 + \tfrac{1}{4} \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}')]; \\
H''_{ij\ 10\ 01} &\triangleq (\partial_j w_1'^2 - \tfrac{3}{2}) [\beta (G_0^4 + G_0^2 (\tfrac{1}{4} g^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') + \tfrac{1}{2} (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g})^2 - \tfrac{1}{2} (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}) (\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{g}') - \tfrac{1}{16} g^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') \\
&\quad - \tfrac{5}{2} (G_0^2 - \tfrac{1}{4} \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}')]; \\
H'_{ij\ 0\ 100} &\triangleq 0; \\
H'_{ij\ 01\ 01} &\triangleq (\partial_i w^2 - \tfrac{3}{2})^2 (G_0^2 + \tfrac{1}{4} g^2) - (\partial_i w^2 - \tfrac{3}{2}) (\partial_i w'^2 - \tfrac{3}{2}) (G_0^2 + \tfrac{1}{4} \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'); \\
H''_{ij\ 01\ 01} &\triangleq (\partial_i w^2 - \tfrac{3}{2}) (\partial_j w_1'^2 - \tfrac{3}{2}) (-G_0^2 + \tfrac{1}{4} \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}');
\end{aligned}$$

Wir kümmern uns vorläufig nicht um die Faktoren vor dem Integral in (5.8), schreiben also nur die, die bei der \mathbf{G}_0 -Integration entstehen. Diese macht aus

$$\begin{aligned}
H'_{ij\ 00\ 00} &\rightarrow \frac{\pi}{8\beta} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} (g^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'); \\
H'_{ij\ 10\ 00} &\rightarrow \frac{\pi}{32\beta} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} [\beta (-g^4 + g^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' + 5(g^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'))]; \\
H'_{ij\ 10\ 10} &\rightarrow \frac{\pi}{32\beta} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} [\tfrac{15}{2} g^2 + \tfrac{25}{4} g'^2 - \tfrac{55}{4} \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' \\
&\quad + \tfrac{1}{4} \beta (g^4 + 5 g^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' + 5 g'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' - 7 g^2 g'^2 - 4(\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}')^2) + \tfrac{1}{4} \beta^2 (g^6 - g^2 g'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}')]; \\
H''_{ij\ 10\ 10} &\rightarrow \frac{\pi}{32\beta} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} [-20 g^2 + \tfrac{25}{4} g'^2 + \tfrac{55}{4} \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' \\
&\quad + \tfrac{1}{4} \beta (21 g^4 - 5 g^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' - 5 g'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' - 7 g^2 g'^2 - 4(\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}')^2) \\
&\quad + \tfrac{1}{4} \beta^2 (-g^6 + g^2 g'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}')]; \\
H'_{ij\ 10\ 01} &\rightarrow \frac{\pi}{32\beta^2} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} (\partial_i w'^2 - \tfrac{3}{2}) (\beta^2 g^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' + 5\beta g^2 - 5\beta \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' - 15); \\
H''_{ij\ 10\ 01} &\rightarrow \frac{\pi}{32\beta^2} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} (\partial_j w_1'^2 - \tfrac{3}{2}) (-\beta^2 g^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' + 5\beta g^2 + 5\beta \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' - 15); \\
H'_{ij\ 01\ 01} &\rightarrow \frac{\pi}{8\beta^2} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} [(\partial_i w^2 - \tfrac{3}{2})^2 (-\beta g^2 + 3) - (\partial_i w^2 - \tfrac{3}{2}) (\partial_i w'^2 - \tfrac{3}{2}) (\beta \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' + 3)]; \\
H''_{ij\ 01\ 01} &\rightarrow \frac{\pi}{8\beta^2} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} (\partial_i w^2 - \tfrac{3}{2}) (\partial_j w_1'^2 - \tfrac{3}{2}) (\beta \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' - 3).
\end{aligned}$$

Es bleiben nun noch Integrale zu berechnen von der Form

$$J(F) = \pi^{-6} \beta^5 \partial_i^{1/2} \partial_j^{1/2} \int \exp\left(-\frac{\beta}{2} g^2 - \partial_i w^2 - \partial_j w_1'^2\right) F \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} w^2 w_1'^2 dw dw_1 d\Omega d\Omega_1 d\mathbf{k} d\mathbf{g},$$

wo F für eine der folgenden 28 Funktionen steht:

$$\begin{aligned}
&1; g^2; g'^2; \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'; g^4; g^2 g'^2; g^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'; g'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'; (\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}')^2; g^6; g^2 g'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}'; \\
&w^2; w'^2; w_1'^2; g^2 w^2; g^2 w'^2; g^2 w_1'^2; \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' w^2; \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' w'^2; \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' w_1'^2; g^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' w'^2; g^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' w_1'^2; \\
&w^4; w^2 w'^2; w^2 w_1'^2; g^2 w^4; \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' w^2 w'^2; \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' w^2 w_1'^2.
\end{aligned}$$

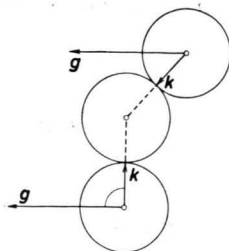
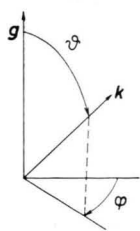
Wir legen das Koordinatensystem so, daß \mathbf{g} in die Richtung der z -Achse (Polarachse) fällt. Dann ergibt sich wegen (vgl. die Skizzen auf S. 546)

$$\begin{aligned}
\int \mathbf{g} \cdot \mathbf{k} d\mathbf{k} &= \int g \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\
(0 \leq \vartheta \leq \pi/2!)
\end{aligned}$$

sofort

$$\begin{aligned}
J(1) &= 8\pi\beta^3; & J(w^2) &= 12\pi\beta^3 \partial_i^{-1}; \\
J(g^2) &= 32\pi\beta^2; & J(w^4) &= 30\pi\beta^3 \partial_i^{-2}; \\
J(g^4) &= 192\pi\beta; & J(g^2 w^2) &= 48\pi\beta^2 \partial_i^{-1}; \\
J(g^6) &= 1536\pi; & J(g^2 w^4) &= 120\pi\beta^2 \partial_i^{-2}.
\end{aligned}$$

Etwas umständlicher ist dann aber schon z. B. die Rechnung für $F = g'^2$. Sie soll als Beispiel für alle übrigen etwas ausführlicher stehen.



Nach (1.4) ist

$$g'^2 = \kappa^2 g^2 + (\kappa'^2 - 2\kappa\kappa'') (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 - 2\kappa\kappa' \mathbf{g} \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{v}) + \kappa'^2 (\mathbf{k} \times \mathbf{v})^2.$$

Hiervon liefert der vorletzte Term, da ungerade, in \mathbf{w} , \mathbf{w}_1 keinen Beitrag. Für $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2$ erhalten wir

$$J((\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2) = J(g^2 \cos^2 \vartheta) = 16\pi\beta^2.$$

Ferner ist

$$(\mathbf{k} \times \mathbf{v})^2 = \frac{1}{4} d^2 [(\mathbf{k} \times \mathbf{w})^2 + (\mathbf{k} \times \mathbf{w}_1)^2 + 2(\mathbf{k} \times \mathbf{w})(\mathbf{k} \times \mathbf{w}_1)],$$

worin das letzte Glied wiederum keinen Beitrag liefert. Auf \mathbf{g} als Polarachse bezogen, schreiben wir

$$\mathbf{w} = w \begin{pmatrix} \sin \eta \cos \varepsilon \\ \sin \eta \sin \varepsilon \\ \cos \eta \end{pmatrix}$$

und bekommen $(\mathbf{k} \times \mathbf{w})^2 = w^2 - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{w})^2$

mit

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{w})^2 = w^2 [\sin \vartheta \sin \eta \cos(\varphi - \varepsilon) + \cos \vartheta \cos \eta]^2.$$

Ferner

$$J((\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}')^2) = 2\pi\beta[32(-3\kappa + \kappa''^2) + \beta(\vartheta_i^{-1} + \vartheta_j^{-1}) d^2 \kappa'^2];$$

$$J(g'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') = 4\pi\beta[8(2\kappa^3 - \kappa^2 + \kappa - 2) + \beta(\vartheta_i^{-1} + \vartheta_j^{-1}) d^2 \kappa'^2 (2\kappa - 1)];$$

aus letzterem:

$$J(g^2 g'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') = 8\pi[32(2\kappa^3 - \kappa^2 + \kappa - 2) + 3\beta(\vartheta_i^{-1} + \vartheta_j^{-1}) d^2 \kappa'^2 (2\kappa - 1)].$$

Ferner

$$J(w'^2) = 2\pi\beta^2[8\zeta_i^2 + \beta((6 - 4d\zeta_i + d^2\zeta_i^2)\vartheta_i^{-1} + d^2\zeta_i^2\vartheta_j^{-1})];$$

also sofort auch

$$J(w_1'^2) = 2\pi\beta^2[8\zeta_j^2 + \beta(d^2\zeta_j^2\vartheta_i^{-1} + (6 - 4d\zeta_j + d^2\zeta_j^2)\vartheta_j^{-1})]$$

und daraus wiederum durch Differenzieren nach β , ϑ_i :

$$J(g^2 w'^2) = 8\pi\beta[12\zeta_i^2 + \beta((6 - 4d\zeta_i + d^2\zeta_i^2)\vartheta_i^{-1} + d^2\zeta_i^2\vartheta_j^{-1})];$$

$$J(g^2 w_1'^2) = 8\pi\beta[12\zeta_j^2 + \beta(d^2\zeta_j^2\vartheta_i^{-1} + (6 - 4d\zeta_j + d^2\zeta_j^2)\vartheta_j^{-1})];$$

$$J(w^2 w'^2) = \pi\beta^2\vartheta_i^{-1}[24\zeta_i^2 + \beta(5(6 - 4d\zeta_i + d^2\zeta_i^2)\vartheta_i^{-1} + 3d^2\zeta_i^2\vartheta_j^{-1})];$$

$$J(w^2 w_1'^2) = \pi\beta^2\vartheta_i^{-1}[24\zeta_j^2 + \beta(5d^2\zeta_j^2\vartheta_i^{-1} + 3(6 - 4d\zeta_j + d^2\zeta_j^2)\vartheta_j^{-1})].$$

Ferner: $J(\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' w'^2) = 8\pi\beta[4\zeta_i^2(3\kappa - \kappa'') + \beta((-3 + 3d\zeta_i - d^2\zeta_i^2)\vartheta_i^{-1} - d^2\zeta_i^2\vartheta_j^{-1})\kappa']$;

$$J(\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}' w_1'^2) = 8\pi\beta[4\zeta_j^2(3\kappa - \kappa'') + (-d^2\zeta_j^2\vartheta_i^{-1} + (-3 + 3d\zeta_j - d^2\zeta_j^2)\vartheta_j^{-1})\kappa']$$

Daraus berechnet sich

$$J((\mathbf{k} \cdot \mathbf{w})^2) = 4\pi\beta^3\vartheta_i^{-1}$$

und daher natürlich auch

$$J((\mathbf{k} \cdot \mathbf{w}_1)^2) = 4\pi\beta^3\vartheta_j^{-1},$$

so daß wir mit Hilfe unseres früheren Ergebnisses für $J(w^2)$, $J(w_1^2)$ erhalten

$$J((\mathbf{k} \times \mathbf{v})^2) = 2\pi d^2 \beta^3 (\vartheta_i^{-1} + \vartheta_j^{-1}),$$

also schließlich

$$J(g'^2) = 2\pi\beta^2[8(\kappa^2 + 1) + \beta(\vartheta_i^{-1} + \vartheta_j^{-1}) d^2 \kappa'^2].$$

Dabei ist der einfachere Ausdruck $\kappa^2 + 1$ gewonnen aus $2\kappa^2 - 2\kappa\kappa'' + \kappa''^2$ auf Grund der Definitionen (1.9) von κ , κ' , κ'' . Aus dem $J(g'^2)$ gewinnt man sofort

$$J(g^2 g'^2) = 8\pi\beta[12(\kappa^2 + 1) + \beta(\vartheta_i^{-1} + \vartheta_j^{-1}) d^2 \kappa'^2]$$

auf Grund der Bemerkung, vgl. die Definition von $J(F)$:

$$J(g^2 F) = -2 \frac{\partial}{\partial \beta} [\beta^{-5} J(F)].$$

Ebenso ist $J(w^2 F) = -\frac{\partial}{\partial \vartheta_i} [\vartheta_i^{-3/2} J(F)]$.

In derselben Weise findet man nun

$$J(\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') = -16\pi\beta^2\kappa'$$

und daraus $J(g^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') = -96\pi\beta\kappa'$;

$$J(w^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') = -24\pi\beta^2\kappa'.$$

und daraus schließlich durch Differenzieren

$$\begin{aligned} J(g^2 w'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') &= 16 \pi [16 \zeta_i^2 (3 \kappa - \kappa'') + 3 \beta ((-3 + 3 d \zeta_i - d^2 \zeta_i^2) \vartheta_i^{-1} - d^2 \zeta_i^2 \vartheta_j^{-1}) \kappa']; \\ J(g^2 w_1'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') &= 16 \pi [16 \zeta_j^2 (3 \kappa - \kappa'') + 3 \beta (-d^2 \zeta_j^2 \vartheta_i^{-1} + (-3 + 3 d \zeta_j - d^2 \zeta_j^2) \vartheta_i^{-1}) \kappa']; \\ J(w^2 w'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') &= 4 \pi \beta \vartheta_i^{-1} [12 \zeta_i^2 (3 \kappa - \kappa'') + \beta (5 (-3 + 3 d \zeta_i - d^2 \zeta_i^2) \vartheta_i^{-1} - 3 d^2 \zeta_i^2 \vartheta_j^{-1}) \kappa']; \\ J(w^2 w_1'^2 \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}') &= 4 \pi \beta \vartheta_i^{-1} [12 \zeta_j^2 (3 \kappa - \kappa'') + \beta (-5 d^2 \zeta_j^2 \vartheta_i^{-1} + 3 (-3 + 3 d \zeta_j - d^2 \zeta_j^2) \vartheta_j^{-1}) \kappa']. \end{aligned}$$

Damit sind die angegebenen Integraltypen alle berechnet und wir können daraus unsere Matrixelemente zusammenbauen. Man bekommt nach ziemlicher Rechenarbeit schließlich:

$$\begin{aligned} a'_{ij\ 00\ 00} &= \sqrt{2 \pi \beta} d^2 (3 - \kappa); & a'_{ij\ 10\ 00} &= -\frac{1}{4} \sqrt{2 \pi \beta} d^2 (3 - \kappa); & a'_{ij\ 01\ 00} &= 0; \\ a'_{ij\ 10\ 10} &= -\frac{1}{16} \sqrt{2 \pi \beta} d^2 (8 \kappa^3 + 22 \kappa^2 + 19 \kappa - 167); & a'_{ij\ 10\ 10} &= \frac{1}{16} \sqrt{2 \pi \beta} d^2 (8 \kappa^3 - 30 \kappa^2 + 51 \kappa - 83); \\ a'_{ij\ 10\ 01} &= -\frac{1}{32} \sqrt{2 \pi \beta} (\beta d^4 / \vartheta_i) (1 - \kappa)^2 (4 \kappa + 3); & a'_{ij\ 10\ 01} &= -\frac{1}{32} \sqrt{2 \pi \beta} (\beta d^4 / \vartheta_j) (1 - \kappa)^2 (4 \kappa - 7); \\ a'_{ij\ 01\ 01} &= \frac{1}{8} \sqrt{2 \pi \beta} d^2 [12 (3 - \kappa) + 12 d \zeta_i \kappa + d^2 \zeta_i^2 (1 - 4 \kappa)]; & a'_{ij\ 01\ 01} &= -\frac{1}{8} \sqrt{2 \pi \beta} d^4 \zeta_i \zeta_j (7 - 4 \kappa). \end{aligned}$$

Aus diesen expliziten Formeln läßt sich erkennen, daß trotz des extremen Modells, das die rauen Kugeln darstellen, die Diagonalelemente $r = s$, $p = q$ für die zulässigen Werte von κ , ζ_i , ζ_j (K_i ist auf den Bereich von 0 bis $2/3$ beschränkt) die anderen Matrixelemente dem Betrag nach doch meist beträchtlich übertreffen.

6. Berechnung des Thermodiffusionsfaktors für das binäre Gemisch

Nach I (13.6) brauchen wir für die Kenntnis von α_{12} die Größen $A_{i;10}$ und $A_{i;01}$. Da in unserem speziellen Fall aber $a'_{ij\ 00\ 01}$ und $a''_{ij\ 00\ 01}$ verschwinden, genügt es $A_{1;10}$ und $A_{2;10}$ auszurechnen. Das zugehörige Gleichungssystem lautet nach I (13.3):

$$i = 1: \quad (\gamma_1 a_{1;10\ 10} + \gamma_2 a'_{12\ 10\ 10}) A_{1;10} + \gamma_2 a'_{12\ 10\ 10} A_{2;10} = \frac{1}{4} \kappa; \quad (6.1)$$

$$i = 2: \quad \gamma_1 a'_{21\ 10\ 10} A_{1;10} + (\gamma_1 a'_{21\ 10\ 10} + \gamma_2 a_{2;10\ 10}) A_{2;10} = \frac{1}{4} \kappa. \quad (6.2)$$

Dabei ist abgekürzt $a'_{ii\ 10\ 10} + a'_{ii\ 10\ 10} = a_{i;10\ 10}$ ($i = 1, 2$).

Die Determinante des Systems (6.1), (6.2), etwa Det_{10} , schreiben wir in der Form

$$\text{Det}_{10} = \frac{\pi \beta d^4}{128} \{ \gamma_1 \gamma_2 [P_1^2(\kappa) + Q(\kappa_1) Q(\kappa_2) - P_2^2(\kappa)] + P_1(\kappa) [\gamma_1^2 Q(\kappa_1) + \gamma_2^2 Q(\kappa_2)] \}. \quad (6.3)$$

Hierin bedeutet, mit den K_i aus (1.7),

$$\kappa_1 = \kappa_{11} = \frac{1 - K_1}{1 + K_1}; \quad \kappa_2 = \kappa_{22} = \frac{1 - K_2}{1 + K_2}; \quad \bar{\kappa} = \kappa_{12} = \kappa_{21} = \frac{K_1 + K_2 - 2 K_1 K_2}{K_1 + K_2 + 2 K_1 K_2}$$

und P_1, P_2, Q die Polynome $P_1(x) = -8x^3 - 22x^2 - 19x + 167$;
 $P_2(x) = -8x^3 + 30x^2 - 51x + 83$;
 $Q(x) = -52x^2 + 32x + 84 = P_1 - P_2$.

Für $A_{1;10}$ bekommen wir

$$A_{1;10} = \frac{60}{d^2 \sqrt{2 \pi \beta}} \frac{\gamma_1 P_1(\kappa) + \gamma_2 [P_2(\kappa) + Q(\kappa_2)]}{P_1(\kappa) [\gamma_1^2 Q(\kappa_1) + \gamma_2^2 Q(\kappa_2)] + \gamma_1 \gamma_2 [P_1^2(\kappa) + Q(\kappa_1) Q(\kappa_2) - P_2^2(\kappa)]}; \quad (6.4)$$

und für $A_{2;10}$

$$A_{2;10} = \frac{60}{d^2 \sqrt{2 \pi \beta}} \frac{\gamma_1 [P_2(\kappa) + Q(\kappa_1)] + \gamma_2 P_1(\kappa)}{P_1(\kappa) [\gamma_1^2 Q(\kappa_1) + \gamma_2^2 Q(\kappa_2)] + \gamma_1 \gamma_2 [P_1^2(\kappa) + Q(\kappa_1) Q(\kappa_2) - P_2^2(\kappa)]}. \quad (6.5)$$

Diese Ausdrücke sind immer noch reichlich kompliziert. Da die entsprechenden Messungen aber ohnehin mit einem „tracer“-Gas ausgeführt wurden², was heißt, daß die eine Komponente nur in verschwindender Konzentration vorhanden ist, begnügen wir uns mit den Endwerten, setzen also etwa

$$\gamma_1 = 1; \quad \gamma_2 = 0.$$

$$\text{Dann wird } A_{1;10} = \frac{60}{d^2 \sqrt{2\pi\beta}} \frac{1}{Q(\kappa_1)}; \quad (6.6)$$

$$A_{2;10} = \frac{60}{d^2 \sqrt{2\pi\beta}} \frac{P_2(\kappa) + Q(\kappa_1)}{P_1(\kappa) Q(\kappa_1)}. \quad (6.7)$$

Mit diesen beiden Ausdrücken gehen wir in I (13.6) ein und bekommen

$$\alpha_{12} = 10 \frac{3-\kappa}{Q(\kappa_1)} \frac{Q(\kappa_1) - Q(\kappa)}{P_1(\kappa)}. \quad (6.8)$$

Für kleine Unterschiede $\Delta K_{12} = K_2 - K_1$ ergibt sich, wenn wir an Stelle von K_1 kurz K schreiben:

$$\alpha_{12} = -10 \frac{(1+K)(1+2K)(72-136K)}{(32+136K)(118+228K+218K^2+172K^3)} \cdot \Delta K_{12}. \quad (6.9)$$

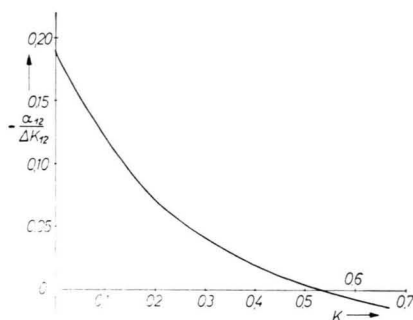


Abb. 1. Thermodiffusionsfaktor α_{12} der rauen Kugeln für kleinen Unterschied der Trägheitsmomente. $\Delta K_{12} = K_2 - K_1$, wo $K_1 \approx K_2$ die reduzierten Trägheitsmomente der Komponenten 1, 2 sind [s. Gl. (1.7)].

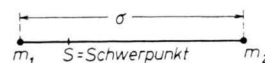
Es sei daran erinnert, daß negatives α_{12} bedeutet, daß die Komponente 1 in Richtung des Temperaturgradienten sich bewegt⁸.

7. Beispiel D_2 mit Spuren von H_2

Bezeichnen wir den Kernabstand eines zweiatomigen Moleküls mit σ , die Massen der Kerne mit m_1 und m_2 , so ist das Trägheitsmoment solch eines

hantelförmigen Gebildes

$$\Theta = [m_1 m_2 / (m_1 + m_2)] \sigma^2. \quad (7.1)$$



Daraus folgt für $K = [4 \Theta / (m d^2)]$:

$$K = [(4 m_1 m_2) / (m_1 + m_2)^2] (\sigma^2 / d^2). \quad (7.2)$$

Wir nehmen für D_2 und H_2 gleichen Kernabstand σ und Durchmesser d ; damit ist also

$$K(H_2) = K_1 = \frac{3}{4} (\sigma^2 / d^2),$$

und

$$K(D_2) = K_2 = \sigma^2 / d^2.$$

Nun ist $d(H_2) = 2,47 \text{ \AA}$; $\sigma(H_2) = 0,74 \text{ \AA}$;

also $\sigma^2 / d^2 = 0,09$ und $K_1 = 0,068$; $K_2 = 0,090$.

Das ergibt $\kappa_1 = 0,873$; $\bar{\kappa} = 0,859$;

und daher nach (6.8)

$$\alpha_{12} = -1,9 \cdot 10^{-3}. \quad (7.3)$$

Dieses Ergebnis liegt aber nun in der Tat um den Faktor 15 unter den entsprechenden Messungen, die $\alpha_{12} = -2,8 \cdot 10^{-2}$ lieferten². Die Komponente mit dem kleineren Trägheitsmoment bevorzugt also den wärmeren Bereich.

8. Wärmeleitfähigkeit und Diffusion

a) Die Formel für die Wärmeleitfähigkeit des binären Gemischs, wie sie sich nach I (11.4) aus den $A_{i;10}$ (6.4), (6.5) und den entsprechend berechneten $A_{i;01}$ zusammensetzt, ist zu umfangreich, als daß wir sie hier ausschreiben wollen. Wir begnügen uns daher mit der Wärmeleitfähigkeit des einfachen Gases. Aus den Gln. I (13.3) folgt für $i = 1$ und $\gamma_1 = 1$:

$$A_{1;10} = 15 / (4 a_{1;10;10}); \quad (8.1)$$

und

$$A_{2;10} = 9 / (4 a_{1;01;01}). \quad (8.2)$$

Das heißt:

$$A_{1;10} = \frac{1}{d^2 \sqrt{2\pi\beta}} \cdot \frac{15}{4} \frac{(1+K)^2}{4+17K} \quad (8.3)$$

und

$$A_{2;10} = \frac{1}{d^2 \sqrt{2\pi\beta}} \cdot \frac{3}{4} \frac{(1+K)^2}{1+2K+2K^2} \quad (8.4)$$

Beide Größen sind im Bereich $0 \leq K \leq 2/3$ ungefähr gleich groß, Translation und Rotation sind also etwa gleich stark am Wärmetransport beteiligt.

⁸ Siehe z. B. L. WALDMANN in FLÜGGE's Handbuch d. Physik, Springer-Verlag, Berlin 1958, Bd. XII, S. 413, Gl. (59.6), wo α steht für unser α_{12} .

Für die Wärmeleitfähigkeit selbst ergibt sich nach I (11.4)

$$\lambda = \frac{k}{d^2 \sqrt{2} \pi \beta} \cdot \frac{9}{16} \frac{(1+K)^2 (37+101 K+50 K^2)}{12+75 K+126 K^2+102 K^3}, \quad (8.5)$$

also mit $\lambda_{\text{starr}} = (75/64) [k/(d^2 \sqrt{2} \pi \beta)]$,

der Wärmeleitfähigkeit des einfachen Gases aus starren Kugeln:

$$\frac{\lambda_{\text{rauh}}}{\lambda_{\text{starr}}} = \frac{12}{25} \frac{(1+K)^2 (37+101 K+50 K^2)}{12+75 K+126 K^2+102 K^3}. \quad (8.6)$$

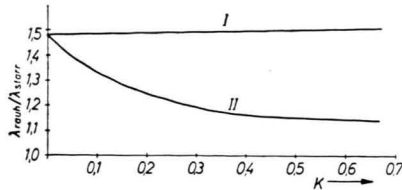


Abb. 2. Wärmeleitfähigkeit der rauhen Kugeln, verglichen mit der von starren Kugeln. Kurve I nach PIDDUCK, Gl. (8.7); Kurve II nach Gl. (8.6).

(Vgl. PIDDUCK:

$$\frac{\lambda_{\text{rauh}}}{\lambda_{\text{starr}}} = \frac{12}{25} \frac{(1+K)^2 (37+151 K+50 K^2)}{12+75 K+101 K^2+102 K^3}. \quad (8.7)$$

Es bleibt noch ein Wort zu sagen über den Zusammenhang der Wärmeleitfähigkeit, wie sie aus I (13.3) folgt, mit der von PIDDUCK⁴ für das einfache Gas aus rauhen Kugeln berechneten [vgl. (8.7)].

Für das einfache Gas liefert I (12.10) (etwa $\gamma_1 = 1$, $\gamma_i = 0$ für $i \neq 1$)

$$\sum_{s,q} a_{1;rp sq} A_{1;sq} = \frac{3}{2} \left(\frac{5}{2} \delta_{rs} \delta_{p0} + \frac{3}{2} \delta_{r0} \delta_{p1} \right),$$

wobei abgekürzt ist

$$a'_{11 rp sq} + a''_{11 rp sq} = a_{1;rp sq}$$

(bedeutet das Matricelement des einfachen Gases der Komponente 1).

Wir schreiben diese Reihe an für die beiden Fälle $p=0$, $r=1$ bzw. $p=1$, $r=0$. Brechen wir bei $s=1$, $q=1$ ab, so entsteht, wegen $a_{1;10 00} = 0$, nach I (12.16)

$$a_{1;10 10} A_{1;10} + a_{1;10 01} A_{1;01} = 15/4;$$

$$a_{1;01 10} A_{1;10} + a_{1;01 01} A_{1;01} = 9/4.$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich von I (13.3), angeschrieben für den Fall des einfachen Gases, durch die zusätzlichen Nicht-Diagonalglieder

$$a_{1;10 01} A_{1;01} \quad \text{und} \quad a_{1;01 10} A_{1;10}.$$

Sie sind aber noch so einfach, daß PIDDUCK diese Nicht-Diagonalglieder beibehält und aus den so berechneten $A_{1;10}$, $A_{1;01}$ die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Die beiden Ergebnisse unterscheiden sich nur um einen Faktor, der je nach dem Trägheitsmoment schwankt zwischen 0,75 und 1. Eine viel größere Genauigkeit läßt aber dieses im Grunde unphysikalische Modell der rauhen Kugeln ohnehin nicht erwarten. In Abb. 1 ist die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von $K = 4 \Theta / (m d^2)$ aufgetragen.

b) Für die Diffusion folgt sofort nach I (11.2)

$$D(1,2) = \frac{1}{d^2 \sqrt{2} \pi \beta} \cdot \frac{3}{8n} \frac{K_1 + K_2 + 2 K_1 K_2}{K_1 + K_2 + 4 K_1 K_2}, \quad (8.8)$$

in voller Übereinstimmung mit dem Ergebnis von CHAPMAN und COWLING für den Fall gleicher Massen (siehe Anm. ⁵, S. 214).

Aufrichtigen Dank bin ich Herrn Prof. Dr. LUDWIG WALDMANN schuldig für die Anregung dieser Arbeit und die zahlreichen Diskussionen, in denen er durch nützliche Hinweise und fruchtbare Kritik ihr Zustandekommen gefördert hat.