

Verallgemeinerte Boltzmann-Gleichung für mehratomige Gase*

S. HESS

Institut für Theoretische Physik der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen

(Z. Naturforschg. 22 a, 1871—1889 [1967]; eingegangen am 14. Juni 1967)

A generalized quantum mechanical BOLTZMANN equation is derived for the one particle distribution operator of a dilute gas consisting of molecules with arbitrary internal degrees of freedom. The effect of an external, time-independent potential on the scattering process is taken into account. The collision term of the transport equation contains the two-particle scattering operator T and its adjoint in a bilinear way and is non-local. The conservation equations for number of particles, energy, momentum and angular momentum as well as the H -theorem are deduced from the transport equation. One obtains the correct equilibrium distribution operator even in the presence of an external field (e.g. for particles with spin in a homogeneous magnetic field). Some special cases of the generalized BOLTZMANN equation are discussed treating position and momentum of a particle as classical variables but characterizing the internal state of a molecule by quantum mechanical observables. Using the local part of the collision term only and considering molecules with degenerate, but sufficiently separated internal energy levels one arrives at the WALDMANN-SNIDER equation, which in turn comprises the WALDMANN equation for particles with spin and the WANG CHANG-UHLENBECK equation. Special attention is drawn to the case of particles with spin in a magnetic field. Finally, for particles with spin, the local conservation equation for angular momentum, i.e. the BARNETT effect (magnetization by rotation) and the antisymmetric part of the pressure tensor are derived from the generalized BOLTZMANN equation with non-local collision term.

Grundlage einer kinetischen Theorie zur Behandlung von Transportvorgängen in Gasen (von „mittlerem Druck“¹⁾) bildet eine „BOLTZMANN-Gleichung“. Darunter verstehen wir hier eine Transportgleichung für die Einteilchen-Verteilungsfunktion, die im (momentanen) Stoßterm nur Zweierstöße berücksichtigt. Erstmals wurde eine solche Transportgleichung von BOLTZMANN im Jahre 1872 angegeben². Die klassische BOLTZMANN-Gleichung gilt für einatomige Gase. Zur Charakterisierung des Stoßes wird der Stoßparameter benützt. Statt dessen kann im Stoßterm der BOLTZMANN-Gleichung auch ein differentieller Wirkungsquerschnitt verwendet werden. Da der Wirkungsquerschnitt jedoch eine quantenmechanische Größe ist, kann die so abgeänderte BOLTZMANN-Gleichung auch als eine quantenmechanische Transportgleichung für einatomige Gase aufgefaßt werden, da für Gase die mit der Bewegung eines freien Teilchens verbundenen Quanteneffekte vernachlässigbar sind.

Die innere Struktur eines Moleküls ist nur quantentheoretisch zu verstehen, daher sollte man zur Formulierung einer BOLTZMANN-Gleichung für mehratomige Gase nicht eine klassische Gleichung zu verbessern versuchen, sondern von der Quantentheorie

ausgehen. Eine quantenmechanische Transportgleichung für mehratomige Gase wurde von WANG CHANG und UHLENBECK³ angegeben (WCU-Gleichung). Sie erwies sich als besonders nützlich zum Verständnis der Volumviskosität und der Schalldispersion; dabei sollten die Moleküle als kugelsymmetrisch angenommen werden. WALDMANN⁴ leitete eine Transportgleichung für Gase aus Spinteilchen ab, welche besonders geeignet ist, jene Phänomene zu beschreiben, die mit der Abweichung der Moleküle von der Kugelsymmetrie verknüpft sind. Dies sind z.B. die Ausrichtung (Polarisation) der Teilchen bei Transportvorgängen (in Gasen bestehend aus Teilchen mit Spin) und der Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf die Transportkoeffizienten: SENFTLEBEN-Effekt.

Einen Überblick über die Grenzen der Anwendbarkeit der beiden erwähnten Transportgleichungen für mehratomige Gase gab WALDMANN⁵. Die WCU-Gleichung nämlich gilt nur für jene Gase, deren Moleküle hinreichend weit auseinander liegende, nicht-entartete Energieniveaus besitzen; die WALDMANN-Gleichung dagegen für Moleküle mit einem entarteten Energieniveau (Teilchen mit Spin). Für Moleküle mit weit auseinander liegenden, entarteten

* Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1967.

¹ L. WALDMANN, Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck, in: Handbuch der Physik, ed. S. FLÜGGE, Bd. 12, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1958.

² L. BOLTZMANN, Ber. Wiener Akad. 66, 275 (1872).

³ C. S. WANG CHANG u. G. E. UHLENBECK, Eng. Res. Inst. Univ. Michigan Report CM 681 [1951].

⁴ L. WALDMANN, Z. Naturforschg. 12a, 660 [1957]; — 13a, 609 [1958].

⁵ L. WALDMANN, Dilute Polyatomic Gases, in Proc. Intern. Seminar on the Transport Properties of Gases, Brown University, Providence R.I., 1964.



Energieniveaus wurde von WALDMANN (siehe ¹, S. 490) eine Transportgleichung vorgeschlagen und später von SNIDER⁶ abgeleitet.

Es erscheint wünschenswert, eine verallgemeinerte BOLTZMANN-Gleichung für mehratomige Gase mit beliebigen inneren Freiheitsgraden abzuleiten, in der dann die WCU- und die WALDMANN-Gleichung als Grenzfälle enthalten sind. Für ein räumlich homogenes Lorentzgas wurde diese Aufgabe bereits von WALDMANN⁷ gelöst. Die vorliegende Untersuchung hat zum Ziel, eine ähnliche Transportgleichung für ein reines Gas abzuleiten. Darüber hinaus soll hier der Einfluß eines äußeren, zeitunabhängigen Feldes auf den Stoßvorgang berücksichtigt werden. Die dadurch bedingten Modifikationen des Stoßterms der Transportgleichung sind besonders interessant für den Fall der (ungeladenen) Teilchen mit Spin in einem äußeren homogenen Magnetfeld. Zwar ist der Einfluß des Magnetfeldes im Stoßterm vernachlässigbar bei der Untersuchung des Senftlebeneffektes⁵, doch erlaubt die verallgemeinerte Boltzmann-Gleichung die Ableitung der richtigen Gleichgewichtsverteilungsfunktion, eine exakte Formulierung der Energieerhaltungsgleichung und die Ableitung der BLOCHschen Gleichung für die Spinrelaxation nur dann, wenn diese Vernachlässigung nicht gemacht wird. Zum anderen hat man bei der Energie der Spinteilchen im Magnetfeld einen Fall vor sich, wo die Aufspaltung der Energieniveaus in Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes alle Werte durchlaufen kann zwischen dem, der Voraussetzung ist für die Gültigkeit der WALDMANN-Gleichung (keine Aufspaltung, kein Feld) und dem für die Gültigkeit der WCU-Gleichung erforderlichen Wert (starke Aufspaltung).

Die Stoßterme der klassischen BOLTZMANN-Gleichung, der WCU- und der WALDMANN-Gleichung sind lokal, d. h. die beiden im Stoßterm vorkommenden Verteilungsfunktionen sind am gleichen Ort zu nehmen und es tauchen auch keine Ortsgradienten der Verteilungsfunktionen im Stoßterm auf. Für die Berechnung von Transportkoeffizienten ist die Annahme der Lokalität des Stoßes von geringer Bedeutung, sofern die Dichte des Gases hinreichend klein ist. Es ist aber gerade auf die Lokalität des Stoßterms zurückzuführen, daß aus der

WALDMANN-Gleichung für Teilchen mit Spin keine Erhaltungsgleichung für den Drehimpuls gewonnen werden kann. Der Stoßterm der hier abzuleitenden quantenmechanischen Transportgleichung wird sich als nicht-lokal erweisen und die Ableitung der Drehimpulserhaltungsgleichung (sowohl „global“ als auch „lokal“) gestatten.

A. Ableitung der verallgemeinerten Boltzmann-Gleichung

§ 1. Grundlagen

Ein Gas, bestehend aus N gleichen Molekülen mit beliebigen inneren Freiheitsgraden, möge sich in einem „Kasten“ mit dem Volumen Ω befinden. Zur quantenmechanischen Beschreibung eines solchen N -Körper-Systems bedient man sich am besten der Methode der 2. Quantelung. So wird z. B. der Operator $n(\mathbf{p}, I)$ der Anzahl der Teilchen mit Impuls \mathbf{p} , die sich in einem durch die Quantenzahl I charakterisierten inneren Zustand befinden, gegeben durch

$$n(\mathbf{p}, I) = a^\dagger(\mathbf{p}, I) a(\mathbf{p}, I). \quad (1.1)$$

Hier sind a^\dagger, a die entsprechenden Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Zur Abkürzung der Schreibweise werde der Zustand eines Teilchens statt durch \mathbf{p}_1, I_1 einfach durch 1 charakterisiert. Der Teilchenzahloperator in diesem Zustand ist also:

$$n_1 = a_1^\dagger a_1. \quad (1.1a)$$

Die Vertauschungsrelationen der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren lauten:

$$[a_1, a_2] = [a_1^\dagger, a_2^\dagger] = 0, \quad [a_1, a_2^\dagger] = \delta_{12}, \quad (1.2)$$

wobei $\delta_{12} = \delta_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} \delta_{I_1, I_2}$ ist. Es werde BOSE-EINSTEIN-Statistik angenommen, die eckige Klammer bedeutet dann den Kommutator.

In \mathbf{p}, I -Darstellung ist die Energie eines freien Teilchens (bei Abwesenheit eines äußeren Feldes) diagonal.

$$E_{11'} = \left(\frac{1}{2m} p_1^2 + \varepsilon_{I_1} \right) \delta_{11'} \equiv K_1 \delta_{11'}. \quad (1.3)$$

Dabei ist m die Masse eines Teilchens und ε_{I_1} seine innere Energie im Zustand I_1 . Bei Gegenwart eines äußeren, zeitunabhängigen Feldes lautet die Energie eines „freien“, d. h. nicht stoßenden Teilchens

$$E_{11'} = K_1 \delta_{11'} + B_{11'}. \quad (1.4)$$

⁶ R. F. SNIDER, J. Chem. Phys. **32**, 1051 [1960].

⁷ L. WALDMANN, Quantum-theoretical Transport-equations for Polyatomic Gases, in: Statistical Mechanics of Equilibrium and Non-equilibrium, ed. J. MEIXNER, North-Holland Publ. Co. Amsterdam 1965.

$B_{11'}$ ist die FOURIER-Transformierte der potentiellen Energie eines Teilchens im äußeren Feld. Für den Fall der elektrisch neutralen Teilchen mit Spin in einem homogenen Magnetfeld ist

$$B_{11'} = -\hbar \omega_H (\mathbf{h} \cdot \mathbf{s})_{M_1 M_1'} \delta_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1'} \quad (1.5)$$

Hier treten die magnetischen Quantenzahlen M_1 , M_1' des vektoriellen Spinoperators \mathbf{s} anstelle von I_1 , I_1' und es ist $\varepsilon_M = 0$. Der Einheitsvektor in Richtung des äußeren Magnetfeldes ist \mathbf{h} (Betrag des Feldes: H). Die Präzessionsfrequenz des Spins um die Richtung von \mathbf{h} ist

$$\omega_H = \mu H / S \hbar, \quad (1.6)$$

wobei μ der Betrag des magnetischen Moments eines Teilchens und S der Betrag des Spins ist.

Das Zwei-Teilchen-Wechselwirkungspotential sei V , $V_{12,1'2'}$ ein zugehöriges Matricelement. Der HAMILTON-Operator des Gesamtsystems lautet dann

$$H = \sum_{11'} E_{11'} a_1^\dagger a_1 + \frac{1}{2} \sum_{12,1'2'} V_{12,1'2'} a_1^\dagger a_2^\dagger a_1 a_2. \quad (1.7)$$

Dabei bedeutet \sum_1 Summation über \mathbf{p}_1 , I_1 . Unter Weglassung der Indizes kann (1.7) auch in der folgenden Form geschrieben werden:

$$H = a^\dagger E a + \frac{1}{2} a^\dagger a^\dagger V a a. \quad (1.7a)$$

In der HEISENBERG-Darstellung sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren zeitabhängig. Die Bewegungsgleichung für a_1 lautet:

$$i \hbar \partial a_1 / \partial t = [a_1, H]. \quad (1.8)$$

Eine analoge Gleichung gilt für a_1^\dagger . Mit Hilfe des HAMILTON-Operators (1.7) erhält man

$$i \hbar \partial a_1 / \partial t = \sum_{1'} E_{11'} a_1 + \sum_{2,1'2'} V_{12,1'2'} a_2^\dagger a_1 a_2. \quad (1.9)$$

Diese Gleichung lautet in einer (1.7a) analogen Schreibweise

$$i \hbar \partial a / \partial t = E a + a^\dagger V a a. \quad (1.9a)$$

Die entsprechende Gleichung für a^\dagger ist

$$i \hbar \partial a^\dagger / \partial t = -a^\dagger E - a^\dagger a^\dagger V a. \quad (1.10)$$

§ 2. Verteilungsmatrizen

Die N -Teilchen-Dichtematrix eines Ensembles gleicher N -Teilchen Systeme sei ϱ mit der Normierung⁸

$$\text{Sp } \varrho = 1. \quad (2.1)$$

Die Einteilchen-Verteilungsmatrix F in \mathbf{p} , I -Darstellung wird definiert durch:

$$F_{\mathbf{p}_1 I_1, \mathbf{p}_1' I_1'} \equiv F_{11'} = \text{Sp}(\varrho a_1^\dagger a_1). \quad (2.2)$$

Da ϱ hermitesch ist (im Sinne der 2. Quantelung), gilt

$$F_{11'}^* = F_{1'1}, \quad (2.3)$$

d. h. F ist hermitesch bezüglich seiner Indizes 1 1'.

Die Diagonalelemente F_{11} sind reell und geben den Ensemble-Mittelwert der Zahl der Teilchen im Zustand 1 an. Für die Normierung von F gilt:

$$\sum_1 F_{11} \equiv \text{Tr } F = N. \quad (2.4)$$

Analog definiert man die Zweiteilchen-Verteilungsmatrix:

$$F_{12,1'2'}^{(2)} = \text{Sp}(\varrho a_1^\dagger a_2^\dagger a_1 a_2). \quad (2.5)$$

In der HEISENBERG-Darstellung ist die Dichtematrix ϱ zeitunabhängig. Die Zeitabhängigkeit von F und $F^{(2)}$ wird allein durch die Zeitabhängigkeit der Operatoren a^\dagger , a bestimmt. Somit ist

$$i \hbar \frac{\partial F_{11'}}{\partial t} = \text{Sp}\left\{\varrho \left(i \hbar \frac{\partial a_1^\dagger}{\partial t} a_1 + a_1^\dagger i \hbar \frac{\partial a_1}{\partial t}\right)\right\}. \quad (2.6)$$

Unter Verwendung von (1.9) und (2.2), (2.5) findet man:

$$\begin{aligned} i \hbar \partial F_{11'} / \partial t &= \sum (E_{13} F_{31'} - F_{13} E_{31'}) \\ &+ \sum_{2,34}^3 (V_{21,34} F_{34,1'2}^{(2)} - F_{21,34}^{(2)} V_{34,1'2}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Setzt man $\sum_2 = \text{Tr}_2$ so lautet (2.7) in Operator-schreibweise:

$$i \hbar \partial F / \partial t = [E, F] + \text{Tr}_2[V, F^{(2)}]. \quad (2.8)$$

Gl. (2.7) bzw. (2.8) ist die erste Gleichung einer quantenmechanischen Hierarchie der Verteilungsmatrizen. Diese Gleichung für F kann nur gelöst werden, wenn — zumindest näherungsweise und unter gewissen einschränkenden Annahmen — $F^{(2)}$ als Funktional von F bekannt ist. Um einen funktionalen Zusammenhang zwischen $F^{(2)}$ und F zu finden, wird nicht die Bewegungsgleichung für $F^{(2)}$ untersucht, sondern — im Anschluß an eine von

⁸ Im folgenden wird „Sp“ nur bei Mitteilungen über die Dichtematrix verwendet, „Tr“ wird benutzt für die Summation über \mathbf{p} und I . Die Spur über Spinindizes allein wird mit „tr“ bezeichnet.

WYLD und FRIED⁹ benutzte Methode (zur Ableitung einer kinetischen Gleichung für ein räumlich homogenes Gas, bestehend aus Teilchen ohne innere Freiheitsgrade) — die Bewegungsgleichung für die folgende Größe

$$C_{12}(t) = a_1(t) a_2(t) \quad (2.9)$$

näherungsweise und asymptotisch für Zeiten, die groß sind gegen die Dauer eines Stoßes, gelöst. Kennt man den „Korrelationsoperator“ C , so kann $F^{(2)}$ gewonnen werden gemäß Definition (2.5), also

$$F_{12,1'2'}^{(2)} = \text{Sp}(\rho C_{1'2'}^\dagger C_{12}). \quad (2.10)$$

§ 3. Asymptotische Lösung für C

Die Bewegungsgleichung für die gemäß (2.9) definierte Größe C lautet:

$$\begin{aligned} i\hbar \partial C_{12}/\partial t = & \sum_3 (E_{13} C_{23} + E_{23} C_{31}) \\ & + \sum_{45} V_{12,45} C_{45} \\ & + \sum_{3,45} (V_{13,45} a_3^\dagger a_2 + V_{23,45} a_3^\dagger a_1) C_{45}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

In dieser Form ist auch diese Gleichung nicht lösbar. Man erhält jedoch eine genäherte, lösbare Gleichung für C allein, wenn man die letzten beiden Terme vernachlässigt. Dies bedeutet, daß man beim Stoß zweier Teilchen den Einfluß all der anderen Teilchen auf diesen Vorgang außer acht läßt. Für hinreichend kleine Dichte des Gases ist der bei dieser Näherung begangene Fehler sicherlich gering. Das zeigt auch eine Untersuchung von WYLD und FRIED⁹, welche die in den beiden letzten Termen von (3.1) vorkommenden Operatoren $a^\dagger a$ durch ihren Mittelwert F ersetzen und dadurch im Stoßterm der BOLTZMANN-Gleichung Glieder 3. und 4. Potenz in F erhalten, die bei geringer Dichte aber vernachlässigbar klein sind. Die genäherte Gleichung für C lautet mit

$$\hat{E}_{12,34} = E_{13} \delta_{24} + E_{23} \delta_{14} \quad (3.2)$$

$$i\hbar \partial C_{12}/\partial t = \sum_{34} (\hat{E}_{12,34} + V_{12,34}) C_{34}, \quad (3.3)$$

Der Zusammenhang zwischen $C(t)$ und $C^{(0)}(t)$ kann jedoch noch auf eine andere Weise angegeben werden, die uns zu einer Integralgleichung für U_t führt. Dazu werde zunächst die Differentialgleichung (3.4) in die Integralgleichung

$$C(t) = \exp\{- (i/\hbar) \hat{E}(t - t_0)\} C(t_0) - i/\hbar \int_{t_0}^t \exp\{- (i/\hbar) \hat{E}(t - t')\} V C(t') dt' \quad (3.10)$$

⁹ H. W. WYLD u. B. D. FRIED, Ann. Phys. N. Y. **23**, 374 [1963].

oder in Operatorschreibweise:

$$i\hbar \partial C/\partial t = (\hat{E} + V) C. \quad (3.4)$$

In dieser Form ist die genäherte Bewegungsgleichung für C formal einer SCHRÖDINGER-Gleichung für den Zweierstoß ähnlich; an die Stelle der Zweiteilchen-Wellenfunktion tritt hier der Zweiteilchen-Korrelationsoperator C . Es ist deshalb wohl nicht verwunderlich, wenn bei der asymptotischen Lösung für sehr große Zeiten die Streumatrix T ins Spiel kommt. WYLD und FRIED⁹ benützten zur Lösung von (3.4) die Methode der LAPLACE-Transformation; hier soll ein physikalisch „einsichtigeres“ Verfahren verwendet werden.

Zur Zeit t_0 möge der Operator C bekannt sein; und zwar sollen die zu einer späteren Zeit stoßenden Teilchen zur Zeit t_0 noch hinreichend weit voneinander entfernt und nicht „korreliert“ sein; d. h. die zu $C(t_0)$ gehörende Zweiteilchenverteilungsmatrix $F^{(2)}(t_0)$ läßt sich dann durch ein (symmetrisiertes) Produkt zweier Einteilchen-Verteilungsmatrizen ausdrücken.

$$\begin{aligned} F_{12,1'2'}^{(2)}(t_0) &= \text{Sp}(\rho C_{1'2'}^\dagger(t_0) C_{12}(t_0)) \\ &= \frac{1}{2} (F_{11'}(t_0) F_{22'}(t_0) + F_{12'}(t_0) F_{21'}(t_0)). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Die Lösung der Gl. (3.4) lautet

$$C(t) = \exp\{- (i/\hbar) (\hat{E} + V)(t - t_0)\} C(t_0). \quad (3.6)$$

Ohne das Wechselwirkungspotential V wäre C gegeben durch:

$$C^{(0)}(t) = \exp\{- (i/\hbar) \hat{E}(t - t_0)\} C(t_0). \quad (3.7)$$

Die Lösung $C(t)$ hängt mit $C^{(0)}(t)$ zusammen gemäß

$$C(t) = U_{t_0-t} C^{(0)}(t_1). \quad (3.8)$$

Der unitäre Operator

$$U_t = \exp\{(i/\hbar) (\hat{E} + V)t\} \exp\{- (i/\hbar) \hat{E}t\} \quad (3.9)$$

charakterisiert den Einfluß des Wechselwirkungspotentials auf den Bewegungsvorgang. Von der Existenz gebundener Zustände soll abgesehen werden. Das Vorzeichen von t in (3.9) wurde in Übereinstimmung mit HAAG¹⁰ gewählt.

¹⁰ R. HAAG, Quantum Theory of Collision Processes, in: Boulder Lectures in Theoretical Phys. III, New York 1961.

umgeschrieben und für das unter dem Integral stehende $C(t')$ Beziehung (3.8) benützt. Nach einer Umbenennung der Integrationsvariablen erhält man

$$C(t) = \left(1 - i/\hbar \int_{t_0-t}^0 \exp\{(i/\hbar) \hat{E} \tau\} V U_{t_0-t-\tau} \exp\{-(i/\hbar) \hat{E} \tau\} d\tau \right) C^{(0)}(t). \quad (3.11)$$

Ein Vergleich von (3.8) mit (3.11) liefert eine Integralgleichung für U_t . Definiert man den Operator

$$T_t = V U_t, \quad (3.12)$$

so lautet diese Gleichung für T_t

$$T_{t_0-t} = V \left(1 - i/\hbar \int_{t_0-t}^0 \exp\{(i/\hbar) \hat{E} \tau\} \cdot T_{t_0-t-\tau} \exp\{-(i/\hbar) \hat{E} \tau\} d\tau \right). \quad (3.13)$$

Wir interessieren uns für die Limes $(t - t_0) \rightarrow \infty$ und bezeichnen $T_{-\infty} = T$. Für jedes endliche τ ist das unter dem Integral vorkommende $T_{t_0-t-\tau}$ durch T zu ersetzen. Die Gleichung für T lautet somit

$$T = V \left(1 - i/\hbar \int_{-\infty}^0 \exp \eta \tau / \hbar \right) \{ \exp\{(i/\hbar) \hat{E} \tau\} T \exp\{-(i/\hbar) \hat{E} \tau\} d\tau \}. \quad (3.14)$$

Dies ist die LIPPMANN-SCHWINGER-Gleichung für den Streuoperator T in unitär invarianter Form. Der Faktor $e^{\eta\tau/\hbar}$ wurde eingefügt, um auslaufende Wellen auszusondern ($\eta > 0$). Diese Gleichung nimmt eine etwas vertrautere Form an, wenn man eine Darstellung benützt, in der E diagonal ist.

Benützt man anstelle eines Indexpaares 12 den Index α und fordert

$$\langle \alpha | \hat{E} | \alpha' \rangle = \hat{E}_\alpha \delta_{\alpha\alpha'},$$

so lautet (3.14) nach Ausführung der Integration über τ

$$T_{\alpha\alpha'} = \sum_{\alpha''} V_{\alpha\alpha''} \left(\delta_{\alpha''\alpha'} + \frac{1}{\hat{E}_{\alpha'} - \hat{E}_{\alpha''} + i\eta} \right) T_{\alpha''\alpha'}. \quad (3.15)$$

Das ist die gewöhnliche LIPPMANN-SCHWINGER-Gleichung für T , bis auf den Unterschied, daß \hat{E} hier nicht nur die kinetische und innere Energie, sondern auch die potentielle Energie in einem äußeren Feld enthält.

Zur weiteren Vereinfachung der Schreibweise werde nun noch definiert

$$\bar{T}_{(-)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{d\tau}{\hbar} \exp\{\eta \tau / \hbar\} \exp\{(i/\hbar) \hat{E} \tau\} \cdot T \exp\{-(i/\hbar) \hat{E} \tau\} \quad (3.16)$$

und

$$\bar{T}_{(+)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{d\tau}{\hbar} \exp\{-(\eta/\hbar) \tau\} \exp\{(i/\hbar) \hat{E} \tau\} \cdot T \exp\{-(i/\hbar) \hat{E} \tau\}.$$

Dabei ist zu beachten, daß man hier T vor der Ausführung der Integration über τ nicht auf der „Energieschale“ nehmen darf, da sich sonst die beiden \hat{E} enthaltenden Exponentialfaktoren gegenseitig wegheben würden. Mit (3.16) lautet asymptotisch $(t - t_0 \rightarrow \infty)$ der Zusammenhang (3.11) zwischen $C(t)$ und $C^{(0)}(t)$:

$$C(t) = (1 - 2\pi i \bar{T}_{(-)}) C^{(0)}(t) \quad (3.17)$$

und die LIPPMANN-SCHWINGER-Gleichung schreibt sich

$$T = V (1 - 2\pi i \bar{T}_{(-)}). \quad (3.18)$$

Analog erhält man durch Übergang zum HERMITESCHEN der beiden obigen Gleichungen

$$C^\dagger(t) = C^{(0)\dagger}(t) (1 + 2\pi i \bar{T}_{(-)}^\dagger) \quad (3.19)$$

$$\text{und} \quad T^\dagger = (1 + 2\pi i \bar{T}_{(-)}^\dagger) V, \quad (3.20)$$

$$\text{wobei} \quad \bar{T}_{(-)}^\dagger = (\bar{T}_{(-)})^\dagger. \quad (3.21)$$

§ 4. Verallgemeinerte Boltzmann-Gleichung

Die in § 3 gegebene Lösung von C für große Zeiten wird nun für die Ableitung der verallgemeinerten BOLTZMANN-Gleichung in folgender Weise benützt: Zunächst werde eine Lösung für $F^{(2)}$ gesucht, die gilt für eine Zeitspanne $0 < t < t_t$ ($t_0 = 0$), wobei t_t die Dauer des freien Fluges eines Teilchens zwischen zwei Zusammenstößen ist; in dieser Zeitspanne soll also ein Teilchen einen Stoß erleiden. Ist die Dauer des Stoßes t_s sehr kurz gegen t_t , so werden fast alle während dieses Zeitintervalles erfolgten Stöße „abgeschlossen“ sein. Vernachlässigt man die

(etwa im Verhältnis t_s/t_f am Ende des Zeitintervalls vorliegenden) „angefangenen“ Stöße, so kann $F^{(2)}$ mit Hilfe der Beziehung (2.10) durch die asymptotischen Lösungen (3.17) und (3.19) für $C(t)$ und $C^\dagger(t)$ ausgedrückt werden. Somit ergibt sich:

$$F_{12,1'2'}^{(2)}(t) = \sum_{34,3'4'} (1 - 2\pi i \bar{T}_{(-)})_{12,34} \cdot F_{34,3'4'}^{(20)} (1 + 2\pi i \bar{T}_{(-)}^\dagger)_{3'4',1'2'}. \quad (4.1)$$

Dabei wurde benützt, daß

$$F_{34,3'4'}^{(20)}(t) = \text{Sp}(\rho C_{34}^{(0)}(t) C_{34}^{(0)}(t)). \quad (4.1a)$$

In der kürzeren Operatorschreibweise lautet Gl. (4.1):

$$F^{(2)}(t) = (1 - 2\pi i \bar{T}_{(-)}) F^{(20)}(t) (1 + 2\pi i \bar{T}_{(-)}^\dagger). \quad (4.2)$$

In der Bewegungsgleichung (2.8) für die Einteilchenverteilungsfunktion F kommt der Kommutator $[V, F^{(2)}]$ vor. Unter Beachtung der Beziehungen (3.18) und (3.20) erhält man mit (4.2):

$$[V, F^{(2)}(t)] = T F^{(20)}(t) - F^{(20)}(t) T^\dagger + 2\pi i (T F^{(20)}(t) \bar{T}_{(-)}^\dagger + \bar{T}_{(-)} F^{(20)}(t) T^\dagger). \quad (4.3)$$

Auf der Energieschale gilt, wie man bei Verwendung einer Energieeigendarstellung einsehen kann, für jeden 2-Teilchen-Operator A :

$$\text{Tr}_2(T A \bar{T}_{(-)}^\dagger + \bar{T}_{(-)} A T^\dagger) = \text{Tr}_2(\bar{T} A T^\dagger) = \text{Tr}_2(T A \bar{T}^\dagger). \quad (4.4)$$

Dabei ist

$$\bar{T} = \bar{T}_{(+)} + \bar{T}_{(-)}. \quad (4.5)$$

\bar{T} ist nur auf der Energieschale von Null verschieden, was man sofort einsieht, wenn man eine Darstellung (nicht notwendig \mathbf{p} , I -Darstellung) wählt, in der \hat{E} diagonal ist und dann die Integration über τ ausführt. Sei

$$\langle 12 | \hat{E} | 1'2' \rangle = (E_1 + E_2) \delta_{11'} \delta_{22'} \equiv E_{12} \delta_{11'} \delta_{22'}, \quad (4.6)$$

dann wird

$$\bar{T}_{12,1'2'} = T_{12,1'2'} \delta(E_1 + E_2 - E_{1'} - E_{2'}). \quad (4.7)$$

Mit (4.3) und (4.4) lautet die genäherte, für Zeiten t aus dem Intervall $0 < t < t_f$ gültige Bewegungsgleichung für $F(t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar \partial F(t) / \partial t = \\ = [E, F(t)] + \text{Tr}_2 \{ 2\pi i \bar{T} F^{(0)}(t) F^{(0)}(t) T^\dagger \\ + T F^{(0)}(t) F^{(0)}(t) - F^{(0)}(t) F^{(0)}(t) T^\dagger \}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Dabei wurde beachtet, daß $F^{(20)}(t)$ (siehe 4.1a) gemäß (3.6) einem symmetrischen Produkt zweier $F^{(0)}(t) = \exp\{-iEt/\hbar\} F(0)$ gleich ist. Besitzen T und T^\dagger die richtigen Symmetrien, so ist es nicht nötig $F^{(0)}(t) F^{(0)}(t)$ zu symmetrieren.

Um von Gl. (4.8) zu einer verallgemeinerten BOLTZMANN-Gleichung (gültig für beliebig große Zeiten) überzugehen, werde zunächst die Einteilchen-Verteilungsmatrix F_w im Wechselwirkungsbild eingeführt:

$$F(t) = \exp\{-i/\hbar Et\} F_w(t) \exp\{i/\hbar Et\}. \quad (4.9)$$

Beachtet man, daß die im Stoßterm vorkommenden Operatoren \bar{T} , T , T^\dagger mit \hat{E} vertauschbar sind, so lautet Gl. (4.8) für F_w :

$$\begin{aligned} \partial F_w(t) / \partial t = \text{Tr}_2 2\pi/\hbar \{ \bar{T} F(0) F(0) T^\dagger + \\ + 1/2 \pi i (T F(0) F(0) - F(0) F(0) T^\dagger) \} \\ \equiv \text{Tr}_2 I(F(0) F(0)). \end{aligned} \quad (4.10)$$

Die Lösung dieser Gleichung für die größte zulässige Zeit $t = t_f$ ist nach Division durch t_f :

$$(F_w(t_f) - F_w(0))/t_f = \text{Tr}_2 I(F(0) F(0)). \quad (4.11)$$

Nun werde angenommen, daß bei einer Iteration der Gleichung (4.11) wiederholt zu beliebigen Zeiten $t > 0$ (wie bei $t=0$) im Stoßterm $F^{(2)}(t)$ durch $F(t) F(t)$ ersetzt werden darf („molekulares Chaos“). Diese Annahme gilt sicherlich nicht für das exakte $F(t)$, sondern nur für eine „geglättete“ Verteilungsmatrix $f(t)$. Da die Zeit des freien Fluges t_f zwischen zwei Stößen eines Teilchens klein sein soll im Vergleich zu „makroskopischen“ Zeiten, kann der Differenzenquotient auf der linken Seite von (4.11) durch einen Differentialquotienten ersetzt werden. Das bedeutet, für die „geglättete“ Verteilungsmatrix $f(t)$ wird gesetzt:

$$(f_w(t + t_f) - f_w(t))/t_f \approx \partial f_w(t) / \partial t. \quad (4.12)$$

Für $f(t) = \exp\{-i/\hbar Et\} f_w(t) \exp\{i/\hbar Et\}$ erhält man schließlich die folgende verallgemeinerte BOLTZMANN-Gleichung:

$$\begin{aligned} \partial f / \partial t - 1/i\hbar [E, f] \\ = 2\pi/\hbar \text{Tr}_2 \{ \bar{T} f f T^\dagger + 1/2 \pi i (T f f - f f T^\dagger) \}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Dabei ist \bar{T} nur auf „seiner“ Energieschale von Null verschieden (siehe 4.7); T und T^\dagger sind auf den durch ihre Indizes bestimmten Energieschalen zu nehmen.

Gl. (4.13) ist eine Verallgemeinerung der bekannten BOLTZMANN-Gleichungen in mehrfacher Hinsicht:

1. Obige BOLTZMANN-Gleichung gilt für Moleküle mit beliebigen inneren Freiheitsgraden. Wie im Teil C gezeigt werden wird, sind die WALDMANN-Gleichung für Teilchen mit Spin und die WCU-Gleichung für Moleküle mit nicht-entarteten, weit auseinander liegenden inneren Energieniveaus als Grenzfälle darin enthalten.

2. In Gl. (4.13) wird der Einfluß eines äußeren, zeitunabhängigen Potentials berücksichtigt. Zum einen enthält nämlich E im Kommutator auf der linken Seite von (4.13) diese Energie, zum andern sind auch T , \bar{T} , T^\dagger gemäß (3.14), (4.5) über E von diesem äußeren Potential abhängig. Es wird gezeigt werden, daß (4.13) die richtige Gleichgewichtsverteilungsfunktion in Gegenwart eines äußeren Feldes liefert.

3. Derin (4.13) vorkommende Stoßterm ist „nicht-lokal“. Für viele Anwendungen wird es genügen, den Stoßterm zu „lokalisieren“ und die „Nicht-lokalitätseffekte“ zu vernachlässigen. Der allgemeinere, nicht-lokale Stoßterm wird es jedoch gestatten, die Drehimpulserhaltung (global: siehe Teil B; lokal: Teil D) für Teilchen mit Spin zu formulieren.

Im Teil B sollen nun zunächst einige allgemeine Eigenschaften der Transportgleichung (4.13), wie z.B. die Formulierung der (globalen) Erhaltungssätze und das H -Theorem untersucht werden. Dabei erhält man auch die unter 2. erwähnte richtige Gleichgewichtsverteilungsfunktion in Gegenwart eines äußeren Feldes.

B. Erhaltungsgleichungen. H -Theorem

§ 5. Eigenschaften der T -Matrix

Die Erhaltungsgleichungen für das Gas folgen aus den Erhaltungssätzen für den Zweierstoß, der durch die T -Matrix beschrieben wird. Es erscheint deshalb nützlich, vor Formulierung der Erhaltungsgleichungen die ihnen zugrunde liegenden Eigenschaften der T -Matrix anzugeben.

a) Optisches Theorem

Die Streumatrix T ist mit der S -Matrix verknüpft gemäß

$$S = 1 - 2\pi i \bar{T}. \quad (5.1)$$

Aus der Unitarität von S (siehe ¹⁰, es sollen keine gebundenen Zustände vorliegen)

$$S^\dagger S = 1 = S S^\dagger \quad (5.2)$$

folgt zum einen

$$\bar{T} - \bar{T}^\dagger = -2\pi i \bar{T}^\dagger \bar{T}. \quad (5.3)$$

In (5.3) kann auch links und rechts ein Querstrich weggelassen werden. Um dies einzusehen, benütze man eine Energieeigendarstellung. In unitär-invarianter Schreibweise erhält man somit das optische Theorem

$$T - T^\dagger = -2\pi i T^\dagger \bar{T} = -2\pi i \bar{T}^\dagger T. \quad (5.4)$$

Beziehung (5.4) wird die Erhaltung der Teilchenzahl gewährleisten

Aus dem 2. Teil der Gl. (5.2)

$$S S^\dagger = 1 \quad (5.5)$$

folgt analog zu (5.5)

$$T - T^\dagger = -2\pi i \bar{T} T^\dagger = -2\pi i T \bar{T}^\dagger. \quad (5.6)$$

Mit (5.4) erhält man somit die Gleichung

$$T^\dagger \bar{T} = \bar{T} T^\dagger, \quad (5.7)$$

welche wesentlich ist für den Beweis des H -Theorems.

b) Erhaltungsgrößen

1. Energieerhaltung

Da der HAMILTONIAN als zeitunabhängig angenommen wurde, bleibt beim Stoß die Gesamtenergie — das ist für hinreichend große Entfernung der beiden stoßenden Teilchen \hat{E} — erhalten. Also gilt auf der „Energieschale“

$$[\hat{E}, T] = 0. \quad (5.8)$$

2. Galilei- und Translationsinvarianz

Die weiteren Erhaltungssätze werden besonders einsichtig, wenn man Orts- und Impulsoperatoren \mathbf{x}_i , \mathbf{p}_i ($i = 1, 2$) der beiden wechselwirkenden Teilchen bzw. die zugehörigen Schwerpunkts- und Relativoperatoren

$$\mathbf{X} = \frac{1}{2}(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2), \quad \mathbf{x}_{12} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2, \quad (5.9)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{p}_{12} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) \quad (5.10)$$

benützt, die den Vertauschungsrelationen¹¹

$$[X_\mu, P_\nu] = [x_{12\mu}, p_{12\nu}] = i\hbar \delta_{\mu\nu} \quad (5.11)$$

und

$$[X_\mu, p_{12\nu}] = [x_{12\mu}, P_\nu] = 0$$

¹¹ Griechische Indizes bezeichnen Komponenten eines Vektors (allgemeiner eines Tensors n -ter Stufe) bezüglich eines cartesischen Koordinatensystems (z. B. $\mu = 1, 2, 3$).

genügen und sodann das Wechselwirkungspotential V und die T -Matrix als Funktion dieser Operatoren aufgefaßt. (V und T können überdies von den inneren Quantenzahlen abhängen.) Das Wechselwirkungspotential werde als GALILEI- und translationsinvariant angenommen:

$$V = V(\mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12}). \quad (5.12)$$

Wirkt keine äußere Kraft, so bleiben der Bewegungszustand des Schwerpunktes \mathbf{X} und der Gesamtimpuls \mathbf{P} beim Stoß erhalten, d.h.

$$[\mathbf{X}, T] = 0 \quad (5.13)$$

$$\text{und} \quad [\mathbf{P}, T] = 0. \quad (5.14)$$

Daher kann T weder von \mathbf{X} noch von \mathbf{P} abhängen, also

$$T = T(\mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12}). \quad (5.15)$$

3. Rotationsinvarianz

Ist V rotationsinvariant und wirkt kein äußeres Drehmoment, so bleibt der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} beim Stoß erhalten. Der Drehimpuls eines Teilchens setzt sich zusammen aus Bahndrehimpuls $\mathbf{l} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$ und inneren Drehimpuls (Spin) $\hbar \mathbf{s}$. Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} ist dann

$$\mathbf{J} = \mathbf{X} \times \mathbf{P} + \mathbf{l}_{12} + \hbar(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) \quad (5.16)$$

$$\text{mit} \quad \mathbf{l}_{12} = \mathbf{x}_{12} \times \mathbf{p}_{12}.$$

Wegen (5.13, 14) lautet die Aussage über die Erhaltung des Gesamtdrehimpulses:

$$[(\mathbf{l}_{12} + \hbar(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)), T] = 0. \quad (5.17)$$

§ 6. Erhaltungsgleichungen

Bevor die (globalen) Erhaltungsgleichungen abgeleitet werden, erweist sich als zweckmäßig, zunächst den Stoßterm der BOLTZMANN-Gleichung (4.13) umzuformen; und zwar wird für den Verluststoßterm die Identität

$$Tff - ffT^\dagger = \frac{1}{2}(T - T^\dagger)ff + ff\frac{1}{2}(T - T^\dagger) + \frac{1}{2}(T + T^\dagger)ff - ff\frac{1}{2}(T + T^\dagger)$$

benützt, dann das optische Theorem (5.4) verwendet und die Abkürzung $\text{Re } T = \frac{1}{2}(T + T^\dagger)$ eingeführt.

Die verallgemeinerte BOLTZMANN-Gleichung lautet nun

$$\partial f / \partial t - (1/i\hbar)[E, f] + \text{Tr}_2(C + D) = 0, \quad (6.1)$$

mit

$$C = (2\pi/\hbar)\{\bar{T}ffT^\dagger - \frac{1}{2}(T\bar{T}^\dagger ff + ffT^\dagger \bar{T})\}, \quad (6.2)$$

$$D = -(1/i\hbar)[\text{Re } T, ff]. \quad (6.3)$$

Tr_2 bedeutet wieder Summation über alle Quantenzahlen des zweiten Teilchens. D ist linear in T ; der in der T -Matrix bilineare Teil des Stoßterms — nämlich C , kann mit Hilfe der Beziehung (5.7) auch geschrieben werden:

$$C = (2\pi/\hbar)\{\frac{1}{2}\bar{T}[T^\dagger, ff] + \frac{1}{2}[ff, T]\bar{T}^\dagger\}. \quad (6.4)$$

(Die eckigen Klammern bedeuten Kommutatoren.)

Nun definieren wir den (globalen) Mittelwert $\langle A \rangle$ eines Operators A :

$$N\langle A \rangle = \text{Tr } Af. \quad (6.5)$$

Dabei wurde benützt, daß $\text{Tr } f = N$ wobei N die Gesamtteilchenzahl des Gases ist. Der Operator A sei zeitunabhängig; das zeitliche Verhalten seines Mittelwertes wird dann allein durch die BOLTZMANN-Gleichung (6.1) bestimmt.

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} - \frac{1}{i\hbar} \langle [A, E] \rangle + \left(\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} \right)_C + \left(\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} \right)_D = 0. \quad (6.6)$$

Beachtet man, daß der Stoßterm symmetrisch ist gegenüber Umbenennung der Teilchennummern 1, 2, so lautet die durch den Stoß hervorgerufene zeitliche Änderung des Mittelwertes $\langle A \rangle$ mit

$$\hat{A} = A_1 + A_2:$$

$$\left(\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} \right)_C = \frac{1}{2N} \frac{2\pi}{\hbar} \text{Tr}_1 \text{Tr}_2 \cdot \left\{ \frac{1}{2}[\hat{A}, T^\dagger] \bar{T}ff + \frac{1}{2}ff\bar{T}^\dagger[\hat{A}, T] \right\} \quad (6.7)$$

und

$$\left(\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} \right)_D = -\frac{1}{2N} \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}_1 \text{Tr}_2 \{[\hat{A}, \text{Re } T]ff\}. \quad (6.8)$$

Um (6.7) zu erhalten, wurde von C in der Form (6.2) ausgegangen und die zyklische Invarianz der Spur benützt.

Aus (6.7) und (6.8) kann man sofort ablesen:

1. ist A hermitesch, so sind

$$(\partial \langle A \rangle / \partial t)_C \quad \text{und} \quad (\partial \langle A \rangle / \partial t)_D$$

reell,

2. für jedes (hermitesche) A mit $[\hat{A}, T] = 0$ (d.h. wenn A Erhaltungsgröße bezüglich des Zweierstoßes ist) verschwinden die vom Stoß herrührenden Änderungen des Mittelwertes, d.h. es gilt

$$\partial \langle A \rangle / \partial t - (1/i\hbar) \langle [A, E] \rangle = 0. \quad (6.9)$$

Die globalen Erhaltungsgleichungen für Teilchenzahl und Energie ($A = 1, E$) sind stets von der Form

$$\partial \langle A \rangle / \partial t = 0; \quad (6.10)$$

ist kein äußeres Potential vorhanden, so gilt dies auch für Impuls und Drehimpuls ($A = p_\mu, j_\mu$), da hier der Kommutator mit E dann ebenfalls verschwindet.

Für $A = x_\mu$ erhält man wegen (5.13) und

$$[x_\mu, E] = (1/2m)[x_\mu, p^2] = (1/m)i\hbar p_\mu$$

die Relation

$$\partial \langle x_\mu \rangle / \partial t - (1/m) \langle p_\mu \rangle = 0. \quad (6.11)$$

(Dies ist ein Spezialfall des EHRENFEST-Theorems.) Mit $\partial \langle \mathbf{p} \rangle / \partial t = 0$ erhält man aus (6.11) den Schwerpunktsatz: $\partial^2 \langle \mathbf{x} \rangle / \partial t^2 = 0$.

§ 7. *H-Theorem. Thermisches Gleichgewicht*

Der Beweis des *H*-Theorems für die verallgemeinerte BOLTZMANN-Gleichung (4.13) bzw. (6.1) schließt sich formal eng an von WALDMANN behandelten Fall der Teilchen mit Spin an. (1 S. 487; siehe auch HESS und WALDMANN¹².) Wesentlich ist dabei die (von Anfang an gemachte) Annahme, daß in dem betrachteten Gas nur eine Sorte von Molekülen vorhanden sei, deren Gesamtzahl erhalten bleibt. Es wird also die Möglichkeit des Aufbrechens einer Bindung (Dissoziation) eines Moleküls beim Stoß ignoriert. Auf die Bedeutung dieses Problems für die Formulierung des *H*-Theorems wurde von WALDMANN⁵ hingewiesen.

a) Transformation der Boltzmann-Gleichung

Es ist grundsätzlich immer möglich, eine zeitabhängige, unitäre Transformation U zu finden, welche die Verteilungsfunktion f diagonalisiert.

$$f = U \mathcal{F} U^\dagger. \quad (7.1)$$

Die Verteilungsmatrix \mathcal{F} möge diagonal sein, d.h.

$$\mathcal{F}_{11'} = \mathcal{F}(1) \delta_{11'}. \quad (7.2)$$

Hier steht „1“ für einen Satz von Variablen mit der Eigenschaft

$$E_{11'} = E_1 \delta_{11'}. \quad (7.3)$$

Da $E = p^2/2m + \varepsilon + B$ entspricht „1“ dem Impuls p_1 , der Nummer des inneren Energieniveaus L_1 und der magnetischen Quantenzahl M_1 , wenn das äußere Potential nicht vom Ort abhängt.

Mit $U^{(2)} = UU$ transformiert sich das Produkt zweier Verteilungsfunktionen gemäß

$$ff = U^{(2)} \mathcal{F} \mathcal{F} U^{(2)\dagger} \quad (7.4)$$

und der Streuoperator T ist analog zu transformieren:

$$T = U^{(2)} \mathcal{T} U^{(2)\dagger}.$$

Für obiges, diagonales F lautet somit die BOLTZMANN-Gleichung in der Form (6.1)

$$\frac{\partial \mathcal{F}(1)}{\partial t} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{2,34} \{ \mathcal{F}_{12,34}^\dagger \mathcal{T}_{34,12} (\mathcal{F}(3) \mathcal{F}(4) - \mathcal{F}(1) \mathcal{F}(2)) \}. \quad (7.5)$$

Die in (6.1) vorkommenden Kommutatoren $[E, f]$ und $\text{Tr}_2[\text{Re } T, ff]$ verschwinden für diagonale Verteilungsfunktionen. Gleichung (7.5) hat die gleiche Form wie die klassische BOLTZMANN-Gleichung; es ist aber zu beachten, daß man diese Gleichung explizit erst angeben kann, wenn man die Transformation U kennt; um U zu ermitteln, müßte man aber erst die ursprüngliche Gl. (4.13) bzw. (6.1) gelöst haben.

b) Das *H*-Theorem

Die Entropie S werde definiert gemäß

$$S = -k \sum_1 \mathcal{F}(1) \log \mathcal{F}(1). \quad (7.6)$$

Die zeitliche Änderung von S lautet:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -k \sum_1 \frac{\partial \mathcal{F}(1)}{\partial t} (\log \mathcal{F}(1) + 1).$$

Benützt man für $\partial \mathcal{F}(1)/\partial t$ die Gl. (7.5), so fällt wegen der Erhaltung der Teilchenzahl der zweite Term weg und es ergibt sich nach einer Umbenennung 12, 21 der Summationsvariablen

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{k}{2} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{12,34} \log(\mathcal{F}(1) \mathcal{F}(2)) \cdot [\mathcal{F}(3) \mathcal{F}(4) - \mathcal{F}(1) \mathcal{F}(2)] \mathcal{F}_{12,34}^\dagger \mathcal{T}_{34,12}. \quad (7.7)$$

Die Beziehung (5.7) ist invariant gegenüber einer unitären Transformation; mit $\tilde{T} T^\dagger = T^\dagger \tilde{T}$ gilt also auch

$$\sum_{34} \mathcal{F}_{12,34}^\dagger \mathcal{T}_{34,12} = \sum_{34} \mathcal{F}_{34,12}^\dagger \mathcal{T}_{12,34}. \quad (7.8)$$

Führt man im letzten Term der Gl. (7.7) die Umbenennung $12,34 \rightarrow 34,12$ aus und benützt (7.8), so

¹² S. HESS u. L. WALDMANN, Z. Naturforschg. **21a**, 1529 [1966].

ergibt sich

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{k}{2} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{12,34} \log \left(\frac{\mathcal{F}(1)\mathcal{F}(2)}{\mathcal{F}(3)\mathcal{F}(4)} \right) \cdot \mathcal{F}(3)\mathcal{F}(4) \mathcal{T}_{12,34}^\dagger \overline{\mathcal{T}}_{34,12}. \quad (7.9)$$

Dieser Ausdruck für $\partial S/\partial t$ kann noch nicht als positiv definit erkannt werden. Um dies zu erreichen, ist noch eine Umformung des „Integranden“ nötig. Dazu multipliziert man zunächst Beziehung (7.8) mit $\mathcal{F}(1)\mathcal{F}(2)$ und summiert über 1,2; man erhält

$$\sum_{12,34} \mathcal{F}(1)\mathcal{F}(2) (\mathcal{T}_{34,12}^\dagger \overline{\mathcal{T}}_{12,34} - \mathcal{T}_{12,34}^\dagger \overline{\mathcal{T}}_{34,12}) = 0.$$

Mit Hilfe der Umbenennung $12,34 \rightarrow 34,12$ im ersten Term ergibt sich

$$\sum_{12,34} (\mathcal{F}(3)\mathcal{F}(4) - \mathcal{F}(1)\mathcal{F}(2)) \mathcal{T}_{12,34}^\dagger \overline{\mathcal{T}}_{34,12} = 0. \quad (7.10)$$

Sodann multipliziert man obige Gleichung mit $-\frac{1}{2}k \cdot 2\pi/\hbar$ und addiert sie zu (7.9); es ergibt sich:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{k}{2} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{12,34} \left[\frac{\mathcal{F}(1)\mathcal{F}(2)}{\mathcal{F}(3)\mathcal{F}(4)} - 1 - \log \left(\frac{\mathcal{F}(1)\mathcal{F}(2)}{\mathcal{F}(3)\mathcal{F}(4)} \right) \right] \cdot \mathcal{F}(3)\mathcal{F}(4) \mathcal{T}_{12,34}^\dagger \overline{\mathcal{T}}_{34,12}. \quad (7.11)$$

Da der „Integrand“ wegen

$$x - 1 - \log x \geq 0; \quad \mathcal{F} \geq 0, \quad \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} \geq 0$$

nicht negativ ist, folgt aus (7.11)

$$\partial S/\partial t \geq 0; \quad (7.12)$$

das ist das gesuchte H -Theorem.

c) Thermisches Gleichgewicht

Im thermischen Gleichgewicht erreicht die Entropie ihren Maximalwert und dort gilt

$$\partial S/\partial t = 0. \quad (7.13)$$

Dies ist nur der Fall, wenn die eckige Klammer in (7.11) verschwindet, d.h. wenn gilt

$$\mathcal{F}(1)\mathcal{F}(2) = \mathcal{F}(3)\mathcal{F}(4), \quad (7.14)$$

wobei sich, wie auch aus (7.11) ersichtlich, die Quantenzahlen 12 und 34 auf „vor“ und „nach“ dem Stoß zweier Teilchen beziehen. Wegen (7.14) kann im Gleichgewicht die Verteilungsfunktion also nur von Stoßinvarianten abhängen. Ist das betrachtete System in einem endlichen „Kasten“ eingesperrt, so ist es weder translations- noch rotationsinvariant, als Erhaltungsgröße kommen dann nur die Teilchenzahl und Energie in Frage. Somit ist

also $\log \mathcal{F}(1) \propto -\beta E$, oder in Operatorschreibweise:

$$f_{\text{equ}} = c(\beta) e^{-\beta E}. \quad (7.15)$$

Dabei ist $\beta = 1/kT$ (T Gleichgewichtstemperatur) und die Normierungskonstante $c(\beta)$ ist gegeben durch

$$c(\beta) = N/(\text{Tr } e^{-\beta E}), \quad (7.16)$$

wobei N die gesamte Teilchenzahl ist.

Es ist nützlich, zwei Spezialfälle von (7.15) zu betrachten:

1. kein äußeres Feld, p, L, M -Darstellung:

(L Nummer des inneren Energieniveaus, M magnetische Quantenzahl)

$$f_{pLM, p'L'M'}^{\text{equ}} = c(\beta) e^{-\beta(p^2/2m + \varepsilon_L)} \delta_{pp'} \delta_{LL'} \delta_{MM'}. \quad (7.17)$$

(7.17) besagt, daß das Gas im thermischen Gleichgewicht räumlich homogen ist ($\delta_{pp'}$), im Mittel keine Übergänge zwischen den inneren Energieniveaus stattfinden ($\delta_{LL'}$) und alle Spins isotrop orientiert sind ($\delta_{MM'}$).

2. Teilchen mit Spin im homogenen äußeren Magnetfeld.

In \mathbf{p}, \mathbf{p}' -Darstellung, aber unter Verwendung der Operatorschreibweise hinsichtlich der magnetischen Quantenzahl, lautet hier die Gleichgewichtsverteilungsfunktion:

$$f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\text{equ}} = c(\beta) e^{-\beta(p^2/2m - \hbar\omega_H \mathbf{h} \cdot \mathbf{s})} \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}, \quad (7.18)$$

mit

$$c(\beta) = N \left(\sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta p^2/2m} \text{tr } e^{\beta \hbar \omega_H \mathbf{h} \cdot \mathbf{s}} \right)^{-1}.$$

C. Spezialfälle: lokalisierter Stoßterm

§ 8. Räumlich homogenes System, Wigner-Transformation, lokaler Stoßterm

a) Streuamplitude

Für alle weiteren Betrachtungen wird angenommen, daß keine äußere Kraft wirken möge, wohl aber ein äußeres Drehmoment vorhanden sein kann (d.h. B sei durch 1.5 gegeben). Der Gesamtimpuls zweier Teilchen bleibt somit beim Stoß erhalten. In der \mathbf{p} -Darstellung, aber unter Verwendung der Operatorschreibweise für die Quantenzahlen der inneren Freiheitsgrade, kann die T -Matrix folgendermaßen geschrieben werden:

$$T_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1' \mathbf{p}_2'} = -\frac{2\pi \hbar^2}{m_{12} \Omega} \alpha \left(\frac{1}{2}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2); \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_2') \right) \delta_{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_2'}. \quad (8.1)$$

Die Streuamplitude a , welche die Dimension einer Länge hat, ist nur auf der „Impulsschale“ definiert. Die reduzierte Masse zweier Teilchen ist $m_{12} = \frac{1}{2}m$ und Ω ist das Volumen des Systems.

b) Räumlich homogenes System

Für ein räumlich homogenes Gas ist die Verteilungsfunktion diagonal in p -Darstellung. Unter Verwendung der Operatorschreibweise hinsichtlich innerer Quantenzahlen lautet die Verteilungsfunktion somit:

$$f_{pp'} = f_p \delta_{pp'}. \quad (8.2)$$

Gl. (4.13) lautet in diesem Fall — ε ist die innere Energie, bezüglich B siehe (1.5) —

$$\frac{\partial f_{p_1}}{\partial t} - \frac{1}{i\hbar} [(\varepsilon + B), f]_{p_1} = \sum_{p_2} \text{Tr}_{I_2} I_{p_1 p_2, p_1 p_2}, \quad (8.3)$$

mit

$$I_{p_1 p_2, p_1 p_2} = \frac{4\pi^2 \hbar}{m_{12} \Omega} \left\{ \sum_{q'} \bar{a}(q, q') f_{p_1'} f_{p_2'} a^\dagger(q', q) \frac{2\pi \hbar^2}{m_{12} \Omega} - \frac{1}{2\pi i} (a(q, q) f_{p_1} f_{p_2} - f_{p_1} f_{p_2} a^\dagger(q, q)) \right\} \quad (8.4)$$

$$I(p_1, p_2) = \int \frac{d^3 q'}{m_{12}^2} \bar{a}(q, q') f(p_1') f(p_2') a^\dagger(q', q), - \frac{\hbar}{i m_{12}} [a(q, q) f(p_1) f(p_2) - f(p_1) f(p_2) a^\dagger(q, q)]. \quad (8.7)$$

Dabei ist

$$\bar{a}(q, q') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau}{\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left(\frac{q^2}{2m_{12}} + \varepsilon + B \right) \tau \right\} a(q, q') \exp \left\{ - \frac{i}{\hbar} \left(\frac{q'^2}{2m_{12}} + \varepsilon + B \right) \tau \right\}. \quad (8.8)$$

(Die Konvergenzfaktoren sind hier weggelassen worden; siehe auch (3.16) und (4.5).)

Besitzen die Teilchen keine inneren Energieniveaus und ist kein äußeres Feld vorhanden: $\varepsilon = 0$, $B = 0$, so wird

$$\bar{a}(q, q') = a(q, q') \delta(q^2/2m_{12} - q'^2/2m_{12}). \quad (8.9)$$

Für die Streuamplitude a lautet unter Verwendung von kontinuierlichen Impulsen das optische Theorem

$$\frac{\hbar}{i} [a(q, q) - a^\dagger(q, q)] = \frac{1}{m_{12}} \int d^3 q' \bar{a}(q, q') a^\dagger(q', q) = \frac{1}{m_{12}} \int d^3 q' a^\dagger(q, q') \bar{a}(q', q). \quad (8.10)$$

Der Vollständigkeit halber sei auch die (6.1) entsprechende Form der verallgemeinerten BOLTZMANN-Gleichung angegeben, die man auch aus (8.7) unter Verwendung des optischen Theorems (8.10) erhalten kann:

$$\frac{\partial f(p_1)}{\partial t} - \frac{1}{i\hbar} [(\varepsilon + B), f(p_1)] + \int d^3 p_2 \text{Tr}_{p_2} (C(p_1, p_2) + D(p_1, p_2)) = 0$$

mit

$$C(p_1, p_2) = \int \frac{d^3 q'}{m_{12}^2} \left\{ \frac{1}{2} \bar{a}(q, q') [a^\dagger(q', q) f(p_1) f(p_2) - f(p_1') f(p_2') a^\dagger(q', q)] + \text{h. c.} \right\},$$

$$D(p_1, p_2) = \frac{\hbar}{i m_{12}} [\text{Re } a(q, q), f(p_1) f(p_2)]. \quad (8.11)$$

In der geschweiften Klammer steht h. c. für „hermitesch konjugiert“.

¹³ Wird der Relativimpuls $\frac{1}{2}(p_1 - p_2)$ als Quantenzahl oder als klassische Variable aufgefaßt, so wird er wie hier mit q bezeichnet; p_{12} ist dem Operator des Relativimpulses vorbehalten (siehe 5.10 und Teil D).

Dabei bedeutet Tr_{I_2} Summation über innere Quantenzahlen. Die Erhaltung des Gesamtimpulses ist in den folgenden Relationen ausgedrückt¹³

$$p_1 = \frac{1}{2} P + q; \quad p_2 = \frac{1}{2} P - q;$$

$$p_1' = \frac{1}{2} P + q'; \quad p_2' = \frac{1}{2} P - q'. \quad (8.5)$$

Macht man das Volumen Ω des Systems immer größer, so können die Summen über Impulse durch Integrale ersetzt werden gemäß

$$\sum_p \Rightarrow (\Omega/h^3) \int d^3 p. \quad (8.6)$$

Anstelle der dimensionslosen Verteilungsfunktion f_p werde $f(p) = (1/h^3) f_p$ eingeführt; $f(p) d^3 p d^3 x$ ist dann die Anzahl der Teilchen im Phasenvolumen $d^3 p d^3 x$.

Für kontinuierliche Impulse lautet somit die verallgemeinerte BOLTZMANN-Gleichung (8.3)

$$\frac{\partial f(p_1)}{\partial t} - \frac{1}{i\hbar} [(\varepsilon + B), f(p_1)] = \int d^3 p \text{Tr}_{I_2} I(p_1, p_2),$$

mit

c) Inhomogenes System,
Wigner-Transformation

Für ein räumlich inhomogenes System ist die Verteilungsmatrix nicht diagonal in Impuls-Darstellung. Die Ortsabhängigkeit der quantenmechanischen Verteilungsmatrix kann mit Hilfe der WIG-

NER-Transformation¹⁴ in einer der klassischen Verteilungsfunktion analogen Weise geschrieben werden:

$$f_{p^*}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} e^{-(i/\hbar)\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \tilde{f}_{\mathbf{k}, p^*}, \quad \text{mit } \tilde{f}_{\mathbf{k}, p^*} = f_{p^* - \frac{1}{2}\mathbf{k}, p^* + \frac{1}{2}\mathbf{k}}. \quad (8.12)$$

Die in (8.12) definierte Verteilungsfunktion $f_{p^*}(\mathbf{x})$ heißt auch WIGNER-Funktion (hier für diskrete Impulse, bei kontinuierlichen Impulsen ist die Summe über \mathbf{k} gemäß (8.6) durch ein Integral zu ersetzen). Es ist zu beachten, daß $f_{p, p'}$ ein Matricelement in \mathbf{p} -Darstellung ist, $\tilde{f}_{\mathbf{k}, p^*}$ jedoch nicht. Die Umkehrung von (8.12) lautet:

$$\tilde{f}_{\mathbf{k}, p^*} = \int e^{(i/\hbar)\mathbf{x} \cdot \mathbf{k}} f_{p^*}(\mathbf{x}) d^3x. \quad (8.13)$$

Insbesondere ist daraus ersichtlich, daß $k=0$ eine Integration der WIGNER-Funktion über den Ortsraum bedeutet.

In \mathbf{p} -Darstellung und in Operatorschreibweise hinsichtlich der inneren Quantenzahlen lautet die verallgemeinerte BOLTZMANN-Gleichung (4.13)

$$\frac{\partial f_{p_1, p_1'}}{\partial t} - \frac{1}{i\hbar} [E, f]_{p_1, p_1'} = \sum_{p_2} \text{Tr}_{I_2} I_{p_1 p_2, p_1' p_2} \quad (8.14)$$

mit

$$I_{p_1 p_2, p_1' p_2'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ \sum_{\substack{p_3 p_4 \\ p_3' p_4'}} \tilde{T}_{p_1 p_2, p_3 p_4} (ff)_{p_3 p_4, p_3' p_4'} T_{p_3' p_4', p_2 p_1'}^\dagger + \frac{1}{2\pi i} \sum_{p_3 p_4} (T_{p_1 p_2, p_3 p_4} (ff)_{p_3 p_4, p_2 p_1'} - (ff)_{p_1 p_2, p_3 p_4} T_{p_3 p_4, p_2 p_1'}^\dagger) \right\}.$$

Die Spur über die inneren Quantenzahlen wurde mit „ Tr_I “ bezeichnet. Ähnlich wie in (8.12) wird nun das Matricelement (in Impulsdarstellung) $I_{p_1 p_2, p_1' p_2'}$ des Stoßterms einem \tilde{I} gleichgesetzt, (welches kein Matricelement ist)

$$I_{p_1 p_2, p_1' p_2'} = \tilde{I}_{k_1, k_2, p^*, p^*}, \quad (8.15)$$

wobei die $\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_i'$ und $\mathbf{k}_i, \mathbf{p}_i^*$ ($i=1, 2$) verknüpft sind gemäß

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i^* - \frac{1}{2}\mathbf{k}_i; \quad \mathbf{p}_i' = \mathbf{p}_i^* + \frac{1}{2}\mathbf{k}_i. \quad (8.15a)$$

Der nicht-lokale Stoßterm $I(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ wird nun in Analogie zu (8.12) definiert:

$$I_{p^* p^*}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_{k_1, k_2} e^{-(i/\hbar)(k_1 \cdot \mathbf{x}_1 + k_2 \cdot \mathbf{x}_2)} \tilde{I}_{k_1, k_2; p^*, p^*}. \quad (8.16)$$

Die Umkehrung von (8.16) ist analog zu (8.13). Aus dem in (8.14) vorkommenden Stoßterm $I_{p_1 p_2, p_1' p_2'}$ wird somit $I_{k_1, k_2=0; p^*, p^*}$; $k_2=0$ bedeutet aber eine Integration der WIGNER-Transformierten über d^3x_2 . Beachtet man dies, so erhält man nach Ausführung der WIGNER-Transformation aus (8.14), mit $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ anstelle von $\mathbf{p}_1^*, \mathbf{p}_2^*$:

$$\frac{\partial f_{p_1}(\mathbf{x}_1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f_{p_1}(\mathbf{x}_1)}{\partial \mathbf{x}_1} - \frac{1}{i\hbar} [(\varepsilon + B), f_{p_1}(\mathbf{x}_1)] = \sum_{p_2} \text{Tr}_{I_2} \int d^3x_2 I_{p_1 p_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2). \quad (8.17)$$

Dabei wurde, wie bereits früher erwähnt, angenommen, daß B nicht von \mathbf{x} abhängt, also diagonal ist in Impulsdarstellung. Allgemeiner lautet der von dem Potential in einem äußeren Felde herrührende Term der BOLTZMANN-Gleichung:

$$- \frac{1}{i\hbar} \sum_{p_1'} \int d^3x' e^{-(i/\hbar)(p_1 - p_1') \cdot \mathbf{x}'} [B(\mathbf{x}_1 - \frac{1}{2}\mathbf{x}') f_{p_1'}(\mathbf{x}_1) - f_{p_1'}(\mathbf{x}_1) B(\mathbf{x}_1 + \frac{1}{2}\mathbf{x}')]. \quad (8.18)$$

Eine nähere Diskussion des Falles, wo B zwar von \mathbf{x} , aber nicht von inneren Quantenzahlen abhängt, gaben IRVING und ZWANZIG¹⁵.

¹⁴ E. P. WIGNER, Phys. Rev. **40**, 749 [1932].

¹⁵ J. H. IRVING u. R. W. ZWANZIG, J. Chem. Phys. **19**, 1173 [1951].

d) Lokaler Stoßterm

Der Stoßterm der BOLTZMANN-Gleichung (8.17) ist nicht-lokal. Für die meisten Anwendungen (Berechnung von Transportkonstanten) jedoch ist es ausreichend, den lokalen Anteil des Stoßterms zu berücksichtigen. „Lokal“ bedeutet dabei, daß beide im Stoßterm vorkommenden Verteilungsfunktionen am gleichen Ort zu nehmen sind und Ortsgradienten der Verteilungsfunktion im Stoßterm vernachlässigt werden. Der lokale Stoßterm kann aus (8.16) hergeleitet werden; man erhält ihn auch sofort aus dem Stoßterm der Gl. (8.7), indem man beide Verteilungsfunktionen am gleichen Ort \mathbf{x}_1 nimmt. Verwendet man wieder kontinuierliche Impulse, so ergibt sich die folgende, lokale Form der verallgemeinerten BOLTZMANN-Gleichung für die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{p}_1, \mathbf{x}_1) = 1/h^3 f_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{x}_1)$,

$$\frac{\partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial \mathbf{x}_1} - \frac{1}{i\hbar} [(\varepsilon + B), f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)] = \text{Tr}_{I_2} \int d^3 p_2 I(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2). \quad (8.19)$$

Der lokale Stoßterm ist

$$I(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2) = \int \frac{d^3 q'}{m_{12}^2} \bar{a}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1') f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2') a^\dagger(\mathbf{q}', \mathbf{q}) - \frac{\hbar}{im_{12}} [a(\mathbf{q}, \mathbf{q}) f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1) f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2) - f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1) f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2) a^\dagger(\mathbf{q}, \mathbf{q})]. \quad (8.20)$$

Dabei sind $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2'$ gemäß (8.5) mit \mathbf{q}, \mathbf{q}' verknüpft.

Wie im nächsten Paragraphen gezeigt wird, sind die von WANG CHANG und UHLENBECK³, von WALDMANN⁴ sowie die von WALDMANN¹ und SNIDER⁶ angegebenen verallgemeinerten BOLTZMANN-Gleichungen in (8.19,20) als Spezialfälle enthalten.

§ 9. Waldmann-Gleichung und Wang-Chang-Uhlenbeck-Gleichung als Grenzfälle

Für die nun folgenden Betrachtungen werde angenommen, daß kein äußeres Feld vorhanden sei.

Die inneren Freiheitsgrade eines Moleküls mögen durch die Angabe des Energieniveaus (Quantenzahl L) und eine deren Entartung charakterisierende „magnetische“ Quantenzahl $M(L)$ beschrieben werden. Dann ist

$$\varepsilon_I = \varepsilon_L. \quad (9.1)$$

Liegen die inneren Energieniveaus hinreichend weit auseinander, d.h. es möge gelten für $L \neq L'$:

$$(\varepsilon_L - \varepsilon_{L'}) t_f \gg \hbar, \quad (9.2)$$

wobei t_f die Zeit des freien Fluges ist, so kann man zeigen, daß die Verteilungsfunktion f diagonal wird in L (WANG-CHANG-UHLENBECK-Näherung). Dazu betrachten wir zunächst Gl. (4.8). Die dort vorkommenden Funktionen $F^{(0)}_{11}(t)$ enthalten einen Faktor

$$e^{-(i/\hbar)(\varepsilon_{L1} - \varepsilon_{L1'})t}.$$

Da über L_1' summiert wird, trägt für „große Zeiten“, d.h. wenn Bedingung (9.2) erfüllt ist, nur das Glied mit $\varepsilon_L = \varepsilon_{L'}$ etwas bei. Somit wird $F^{(0)}$ diagonal in L , dies trifft dann auch für f zu. In Operatorschreibweise hinsichtlich der magnetischen Quantenzahlen M_L lautet Gl. (8.19) mit lokalem Stoßterm in diesem Fall für die Verteilungsfunktion $f_L(\mathbf{x}, \mathbf{p})$:

$$\frac{\partial f_{L_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f_{L_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial \mathbf{x}_1} = \sum_{L_2} \text{tr}_2 \int d^3 p_2 I_{L_1 L_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2), \quad (9.3)$$

mit

$$I_{L_1 L_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2) = \sum_{L_1' L_2'} \int \frac{d^3 q'}{m_{12}^2} \bar{a}_{L_1 L_2, L_1' L_2'}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') f_{L_1'}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1') f_{L_2'}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2') a_{L_1' L_2', L_1 L_2}^\dagger(\mathbf{q}', \mathbf{q}) - \frac{\hbar}{im_{12}} [a_{L_1 L_2, L_1 L_2}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) f_{L_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1) f_{L_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2) - f_{L_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1) f_{L_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2) a_{L_1 L_2, L_1 L_2}^\dagger(\mathbf{q}, \mathbf{q})]. \quad (9.4)$$

Die Spur über Spinindizes ist wieder mit „tr“ bezeichnet.

Gl. (9.3, 9.4) entspricht der von WALDMANN¹ (S. 490) angegebenen und von SNIDER⁶ abgeleiteten verallgemeinerten BOLTZMANN-Gleichung. Ist nur ein entartetes Energieniveau vorhanden, so erhält man daraus die WALDMANN-Gleichung für Teilchen mit Spin; sind die hinreichend weit auseinander liegenden Energieniveaus nicht entartet, so erhält man mit Hilfe des optischen Theorems daraus die WCU-Gleichung.

§ 10. Ungeladene Teilchen mit Spin in einem homogenen Magnetfeld

Im vorausgegangenen Abschnitt war der Fall weit auseinander liegender, innerer Energieniveaus behandelt worden. Es ist jedoch auch interessant, einen Fall mit geringer Energieaufspaltung zu untersuchen. Betrachtet man Teilchen mit Spin, so ist $\varepsilon = 0$. Legt man ein homogenes Magnetfeld an, so entspricht jeder möglichen Einstellung des Spin im Magnetfeld ein bestimmter Energiewert $-\omega_H \hbar \mathbf{h} \cdot \mathbf{s}$. Diese verschiedenen Energiewerte können nun auch als innere Energieniveaus angesehen werden, wobei der Abstand der Niveaus variiert werden kann (durch Änderung der Stärke des Magnetfeldes) vom Wert Null bis zu sehr großen Werten, für die die WANG-CHANG-UHLENBECK-Näherung wieder anwendbar wird.

Für ungeladene Teilchen mit Spin in einem homogenen Magnetfeld lautet die verallgemeinerte BOLTZMANN-Gleichung (8.19) mit lokalem Stoßterm

$$\frac{\partial f(\mathbf{p}_1, \mathbf{s}_1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{p}_1, \mathbf{s}_1)}{\partial \mathbf{x}_1} - i \omega_H [\mathbf{h} \cdot \mathbf{s}_1, f(\mathbf{p}_1, \mathbf{s}_1)] = \text{tr}_2 \int d^3 p_2 I(\mathbf{p}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{s}_2), \quad (10.1)$$

wobei

$$I(\mathbf{p}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{s}_2) = \int \frac{d^3 q'}{m_{12}^2} \bar{a}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) f(\mathbf{p}_1', \mathbf{s}_1) f(\mathbf{p}_2', \mathbf{s}_2) a^\dagger(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) \\ - \frac{\hbar}{i m_{12}} [a(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) f(\mathbf{p}_1, \mathbf{s}_1) f(\mathbf{p}_2, \mathbf{s}_2) - f(\mathbf{p}_1, \mathbf{s}_1) f(\mathbf{p}_2, \mathbf{s}_2) a^\dagger(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2)]. \quad (10.2)$$

Wie in (8.20) ist

$$\mathbf{p}_{1,2} = \frac{1}{2} \mathbf{P} \pm \mathbf{q}; \quad \mathbf{p}_{1,2}' = \frac{1}{2} \mathbf{P} \pm \mathbf{q}.$$

Die Abhängigkeit der Verteilungsfunktion $f(\mathbf{p}_1, \mathbf{s}_1)$ von \mathbf{x}_1 ist in der hier verwendeten Schreibweise nicht angedeutet. Im Stoßterm sind die beiden Verteilungsfunktionen an der gleichen Raumstelle \mathbf{x}_1 zu nehmen. Ohne expliziter Angabe der Konvergenzfaktoren lautet \bar{a} :

$$\bar{a}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{d\tau}{\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\frac{q^2}{2m_{12}} - \hbar \omega_H \mathbf{h} \cdot (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) \right] \tau \right\} a(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) \\ \cdot \exp \left\{ - \frac{i}{\hbar} \left[\frac{q'^2}{2m_{12}} - \hbar \omega_H \mathbf{h} \cdot (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) \right] \tau \right\}. \quad (10.3)$$

In einer Darstellung, in der $\mathbf{h} \cdot \mathbf{s}_1$ und $\mathbf{h} \cdot \mathbf{s}_2$ diagonal sind (zugehörige Quantenzahlen $M_1, M_1'; M_2, M_2'$) ergibt sich aus (10.3)

$$\bar{a}_{M_1 M_2; M_1' M_2'}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = a_{M_1 M_2; M_1' M_2'}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \delta \left(\frac{q_2}{2m_{12}} - \frac{q'^2}{2m_{12}} - \hbar \omega_H (M_1 + M_2 - M_1' - M_2') \right). \quad (10.4)$$

Gl. (10.1, 10.2) gestattet die exakte Formulierung der Energieerhaltungsgleichung und liefert die richtige Gleichgewichtsverteilungsfunktion für Teilchen mit Spin im Magnetfeld (siehe § 7). Ferner kann daraus die BLOCHSche Gleichung für Spinrelaxation in einem Gas abgeleitet werden, wobei nun die Relaxationskonstanten durch die Streuamplitude ausgedrückt werden können.

D. Lokale Drehimpulserhaltung für Teilchen mit Spin

§ 11. Allgemeine Vorbemerkungen

Die hier abgeleitete verallgemeinerte BOLTZMANN-Gleichung gestattet, wie im § 6 gezeigt wurde, die Formulierung des globalen Erhaltungssatzes für den

Gesamtdrehimpuls. „Global“ weist auf eine Mittelung über das ganze Volumen des betrachteten Gases hin. Wesentlich ist dabei die Nichtlokalität des Stoßterms; denn der lokale Anteil des Stoßterms liefert eine Erhaltungsgleichung für den Bahndrehimpuls allein und eine Relaxationsgleichung für den Spin, also keine Erhaltungsgleichung für den Gesamtdrehimpuls.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Formulierung des „lokalen Erhaltungssatzes“ für den Drehimpuls. Ausgehend von der WALDMANN-Gleichung für Teilchen mit Spin, deren Stoßterm lokalisiert ist, erhält man zwar eine Relaxationsgleichung für den lokalen (d.h. ortsabhängigen) Mittelwert des Spins, nicht aber den BARNETT-Effekt (Polarisation durch Rotation) und den antisymmetrischen Anteil des Drucktensors. Unter „Formulierung des lokalen Drehimpulserhaltungssatzes“ soll die Ableitung einer (vollständigen) Relaxationsgleichung für den lokalen Mittelwert des Spins verstanden werden, aus der der antisymmetrische Teil des Drucktensors (und damit auch der BARNETT-Effekt) entnommen werden kann.

Die weitere Behandlung des hier aufgezeigten Problems wird erleichtert, wenn man sich zunächst mit den allgemeinen Aussagen der phänomenologischen irreversiblen Thermodynamik über Drehimpulserhaltung und antisymmetrischen Drucktensor vertraut macht und sodann die abzuleitende Gleichung in einer Form vorwegnimmt, wie sie von HESS und WALDMANN¹² angegeben worden ist.

Im folgenden soll das Symbol $\langle A \rangle$ zur Kennzeichnung eines lokalen (ortsabhängigen) Mittelwertes des Operators $A = A(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{s})$ dienen:

$$n \langle A \rangle = \text{tr} \int d^3p A(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{s}) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{s}). \quad (11.1)$$

Dabei ist die Teilchendichte

$$n(t, \mathbf{x}) = \text{tr} \int d^3p f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{s}). \quad (11.2)$$

und „tr“ bedeutet wieder Spur über Spinindizes. Aus der Erhaltung des gesamten mittleren Drehimpulses

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \langle \mathbf{x} \times \mathbf{p} \rangle + \hbar \langle \mathbf{s} \rangle \quad (11.3)$$

folgt (1, S. 301)

$$\varepsilon_{\mu\nu\lambda} \left(n \frac{\partial \hbar \langle s_\lambda \rangle}{\partial t} + \frac{\partial S_{\lambda k}}{\partial x_k} \right) = (p_{\mu\nu} - p_{\nu\mu}) \equiv 2 \overline{p_{\mu\nu}}. \quad (11.4)$$

Dabei bedeutet $S_{\lambda k}$ den Spinstromtensor, $\overline{p_{\mu\nu}}$ den antisymmetrischen Anteil des Drucktensors¹⁶. Die phänomenologische irreversible Thermodynamik liefert folgenden Ansatz für $p_{\mu\nu}$:

$$\overline{p_{\mu\nu}} = \eta_r \left(\frac{\partial \langle v_r \rangle}{\partial x_\mu} - \varepsilon_{\mu\nu\lambda} \hbar \langle s_\lambda \rangle \right). \quad (11.5)$$

Hier ist η_r die „Rotationsviskosität“, Θ eine Konstante von der Dimension eines Trägheitsmomentes und

$$\frac{\partial \langle v_r \rangle}{\partial x_\mu} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \langle v_r \rangle}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \langle v_\mu \rangle}{\partial x_r} \right). \quad (11.6)$$

In der Arbeit von HESS und WALDMANN¹² wurde mit Hilfe des Ansatzes

$$f = f_0 \left[1 + \sum_i a^{(i)}(t, \mathbf{x}) \Phi^{(i)}(\mathbf{p}, \mathbf{s}) + b^{(i)}(t, \mathbf{x}) \Psi^{(i)}(\mathbf{p}, \mathbf{s}) \right], \quad (11.7)$$

— wobei f_0 eine Gleichgewichtsverteilungsfunktion ist, $\Phi^{(i)}$ und $\Psi^{(i)}$ (orthonormierte) echte bzw. Pseudo-Tensoren 0., 1., 2., ... Stufe und $a^{(i)}$, $b^{(i)}$ zugehörige Mittelwerte sind — die WALDMANN-Gleichung mit linearisiertem Stoßterm in ein System gekoppelter, linearer Differentialgleichungen für die Koeffizienten $a^{(i)}$, $b^{(i)}$ übergeführt.

Dabei wird speziell zur Behandlung des antisymmetrischen Anteils des Drucktensors benötigt

$$\Phi_\mu^{(1)} = \sqrt{2} V_\mu = \sqrt{3} p_\mu / m v_0, \quad (11.8)$$

wobei die mittlere thermische Geschwindigkeit v_0 gegeben ist durch

$$v_0 = \sqrt{3 k T_0 / m} \quad (11.9)$$

und ferner

$$\Psi_\mu^{(1)} = (\sqrt{3} / S_0) s_\mu, \quad (11.10)$$

wobei $S_0 = \sqrt{S(S+1)}$ ist.

Die zugehörigen Mittelwerte sind:

$$a_\mu^{(1)} = \sqrt{3} v_0^{-1} \langle v_\mu \rangle \quad (11.11)$$

und

$$b_\mu^{(1)} = \sqrt{3} S_0^{-1} \langle s_\mu \rangle. \quad (11.12)$$

Folgende Gleichung für $b_\mu^{(1)}$ war angegeben worden:

$$\frac{\partial b_\mu^{(1)}}{\partial t} + \dots + \omega_{+1}^{(1)} \left(b_\mu^{(1)} - \frac{1}{2} l_0 \varepsilon_{\mu\nu\lambda} \frac{\partial a_\lambda^{(1)}}{\partial x_\nu} \right) = 0. \quad (11.13)$$

Die Punkte stehen für die der Divergenz des Spinstromtensors entsprechenden Terme. Der Relaxationskoeffizient des Spins $\omega_{+1}^{(1)}$ ist gegeben durch

$$\omega_{+1}^{(1)} = \frac{1}{3} \langle \Psi_\varrho^{(1)} \omega(\Psi_\varrho^{(1)}) \rangle_0. \quad (11.14)$$

Der Index „0“ weist auf eine Mittelung über die Gleichgewichtsverteilungsfunktion f_0 hin; $\omega(\Phi)$ ist der linearisierte, lokale Stoßterm (siehe 9.4)

¹⁶ Die Komponenten eines Tensors im dreidimensionalen Raum bezüglich eines rechtshändigen, cartesischen Koordinatensystems sind durch griechische Indizes gekennzeichnet (z.B. Vektor x_μ , Tensor 2. Stufe $p_{\mu\nu}$, $\mu, \nu = 1, 2, 3$). Über doppelt vorkommende, griech. Indizes ist automatisch zu summieren (z.B. $a_\varrho b_\varrho = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$). Der isotrope Einheitsensor 2. Stufe ist $\delta_{\mu\nu}$; $\varepsilon_{\mu\nu\lambda}$ ist der total antisymmetrische isotrope Tensor 3. Stufe mit der Eigenschaft

$$\varepsilon_{\mu\nu\lambda} a_\nu b_\lambda = (\mathbf{a} \times \mathbf{b})_\mu.$$

$$\omega(\Phi) = -\operatorname{tr}_2 \int d^3 p_2 f_{02} \left\{ \int \frac{d^3 q'}{m_{12}^2} \bar{a}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') (\Phi_1' + \Phi_2') a^\dagger(\mathbf{q}', \mathbf{q}) - \frac{\hbar}{i m_{12}} [a(\mathbf{q}, \mathbf{q}) (\Phi_1 + \Phi_2) - (\Phi_1 + \Phi_2) a^\dagger(\mathbf{q}, \mathbf{q})] \right\}, \quad (11.15)$$

wobei

$$\Phi_i = \Phi(\mathbf{p}_i, \mathbf{s}_i) \quad \text{und} \quad \Phi_i' = \Phi_i(\mathbf{p}_i', \mathbf{s}_i); \quad (i = 1, 2).$$

Aus der lokalen WALDMANN-Gleichung folgte streng (11.13) ohne den Term mit l_0 . Dieses Glied war nachträglich hinzugefügt worden, damit im Gleichgewicht bei gleichförmiger Rotation des Gases der BARNETT-Effekt (Polarisation durch Rotation) richtig beschrieben wird. Aus dieser Forderung ergab sich für die Länge

$$l_0 = S_0 \hbar / m v_0 = S_0 \hbar / p_0. \quad (11.16)$$

Also ist l_0 bis auf einen Faktor (in der Nähe von 1) die mittlere thermische DE BROGLIE-Wellenlänge.

Unter Verwendung von (11.11) und (11.12) geht (11.13) über in

$$n \frac{\partial \hbar \langle s_\mu \rangle}{\partial t} + \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} + n \omega_{+1}^{(11)} \left(\hbar \langle s_\mu \rangle - \frac{1}{2} m l_0^2 \varepsilon_{\mu\nu\lambda} \frac{\partial \langle v_\lambda \rangle}{\partial x_\nu} \right) = 0. \quad (11.17)$$

Durch Vergleich mit (11.4) und (11.5) erhält man daraus

$$\eta_r^+ = \frac{1}{2} n \omega_{+1}^{(11)} m l_0^2 \quad (11.18) \quad \text{und} \quad \Theta = m l_0^2. \quad (11.19)$$

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß aus der verallgemeinerten BOLTZMANN-Gleichung (4.13) bzw. (6.1) mit nicht-lokalem (linearisiertem) Stoßterm Gleichung (11.13) einschließlich des Gliedes mit $l_0 = S_0 \hbar / m v_0$ streng hergeleitet werden kann. Dazu wird von der BOLTZMANN-Gleichung in der Form (6.1) — wo der Stoßterm in die beiden Anteile (6.3) und (6.4) zerlegt worden war — ausgegangen; aber es wird nicht, wie in § 8, die WIGNER-Transformation von Anfang an verwendet. Vielmehr erweist es sich als geschickter, zunächst die Verteilungsfunktion und die Streumatrix T (ähnlich wie in § 5) als Funktionen der Orts- und Impulsoperatoren aufzufassen und in dieser Schreibweise Eigenschaften der T -Matrix (Impuls- und Drehimpulserhaltung) auszunützen, sowie einige Umformungen des Stoßterms (Linearisierung, Entwicklung nach dem Relativ-Ortsoperator $\mathbf{x}_{12} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$) vorzunehmen. Erst danach wird wieder die WIGNER-Transformation benützt, um die Relaxationsgleichung (11.13) zu erhalten, denn die dort vorkommenden lokalen Mittelwerte müssen mit Hilfe der WIGNER-Funktion berechnet werden.

§ 12. Linearisierter, nicht-lokaler Stoßterm

a) Nicht-lokale Boltzmann-Gleichung

Für ein räumlich nicht homogenes Gas, bestehend aus Teilchen mit Spin (keine inneren Energieniveaus), hängt die Verteilungsfunktion f ab von Ort \mathbf{x} , Impuls \mathbf{p} der Teilchen sowie von den magnetischen Quantenzahlen. In Operatorschreibweise hinsichtlich der inneren Quantenzahlen, ohne die Abhängigkeit vom Spin explizit anzudeuten, ist also

$$f = f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}). \quad (12.1)$$

Dabei sollen \mathbf{x} und \mathbf{p} als Operatoren aufgefaßt werden, die der Vertauschungsrelation

$$[x_\mu, p_\nu] = i \hbar \delta_{\mu\nu} \quad (12.2)$$

genügen. Da für Teilchen mit Spin (kein äußeres Potential!) die Energie E gegeben ist durch $E = p^2/2m$, lautet die BOLTZMANN-Gleichung (6.1) hier

$$\frac{\partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(p_{1\varrho} \frac{\partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial x_{1\varrho}} + \frac{\partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial x_{1\varrho}} p_{1\varrho} \right) + \operatorname{Tr}_{x_2} \operatorname{Tr}_{p_2} \operatorname{tr}_2 [C(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_2) + D(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_2)] = 0. \quad (12.3)$$

Dabei sind „ Tr_p “ und „ Tr_x “ die Spuren über die „Quantenzahlen“ des Impuls- und Ortsoperators. Darunter ist folgendes zu verstehen: f werde in Impulsdarstellung durch Matricelemente $f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$ angegeben und sodann die WIGNER-Transformation (8.12) ausgeführt; Tr_p entspricht nun der Summation über $\mathbf{p}^* = \frac{1}{2}(\mathbf{p} + \mathbf{p}')$ und Tr_x einer gewöhnlichen Integration $\int d^3x$ der WIGNER-Transformierten.

Der in die beiden Anteile C und D zerlegte Stoßterm lautet gemäß (6.3) und (6.4) nach Übergang zu Schwerpunkts- (\mathbf{X}, \mathbf{P}) und Relativoperatoren ($\mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12}$) (siehe 5.9–11).

$$C(\mathbf{X}, \mathbf{P}; \mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12}) = \frac{2\pi}{\hbar} \hbar^3 \left\{ \frac{1}{2} \bar{T}(\mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12}) [T^\dagger(\mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12}), f(\mathbf{X} + \frac{1}{2}\mathbf{x}_{12}; \frac{1}{2}\mathbf{P} + \mathbf{p}_{12}) f(\mathbf{X} - \frac{1}{2}\mathbf{x}_{12}; \frac{1}{2}\mathbf{P} - \mathbf{p}_{12})] + \text{h.c.} \right\}, \quad (12.4)$$

$$D(\mathbf{X}, \mathbf{P}; \mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12}) = -\frac{\hbar^3}{i\hbar} [\text{Re } T(\mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12}), f(\mathbf{X} + \frac{1}{2}\mathbf{x}_{12}; \frac{1}{2}\mathbf{P} + \mathbf{p}_{12}) f(\mathbf{X} - \frac{1}{2}\mathbf{x}_{12}; \frac{1}{2}\mathbf{P} - \mathbf{p}_{12})]. \quad (12.5)$$

Hierbei wurde benützt, daß T nach (5.15) nicht von \mathbf{P} und \mathbf{X} abhängt. Die Abkürzung h.c. steht in (12.4) für das HERMITESCH-Konjugierte des 1. Ausdruckes in der geschweiften Klammer.

b) Linearisierung des nicht-lokalen Stoßterms

Die Verteilungsfunktion f wird nun ähnlich wie in (11.7) aufgespalten in eine Gleichgewichtsverteilungsfunktion $f_0(\mathbf{p})$ und einen die Abweichung vom Gleichgewichtszustand beschreibenden Anteil:

$$f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) = f_0(\mathbf{p}) + \frac{1}{2} \sum_i [f_0(\mathbf{p}) \Phi^{(i)}(\mathbf{p}) a^{(i)}(\mathbf{x}, t) + a^{(i)}(\mathbf{x}, t) \Phi^{(i)}(\mathbf{p}) f_0(\mathbf{p})]. \quad (12.6)$$

Die durch den oberen Index (i) unterschiedenen $\Phi^{(i)}$ mögen ein orthonormiertes System von Tensoren sein, die nicht nur vom Impulsoperator \mathbf{p} , sondern auch vom Spin \mathbf{s} abhängen können, ohne daß dies in der Schreibung explizit angedeutet ist. Die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilungsfunktion wurde symmetrisiert, damit f hermitesch ist. Benützt man statt der von den Operatoren \mathbf{p}, \mathbf{x} abhängenden Verteilungsfunktion die WIGNER-Funktion, so braucht man in dem (12.6) entsprechenden Ansatz nicht zu symmetrisieren und die $a^{(i)}$, nun abhängig von der klassischen Ortsvariablen x , ergeben sich als Mittelwerte in $\Phi^{(i)}$ gemäß (11.1).

Zunächst soll im Stoßterm die Operatorschreibweise beibehalten werden, die Symmetrisierung der Verteilungsfunktion wird jedoch nicht mehr explizit angegeben. Die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht möge hinreichend klein sein, so daß im Stoßterm die in $\Phi^{(i)}$ quadratischen Glieder weggelassen werden dürfen (Linearisierung des Stoßterms). Zur weiteren Vereinfachung werde nun nur noch ein Glied aus der Summe über „ i “ in (12.6) betrachtet und der obere Index (i) weggelassen; mit den Abkürzungen

$$f_{0j} = f_0(\mathbf{p}_j); \quad a_j = a(\mathbf{x}_j, t), \quad \Phi_j = \Phi(\mathbf{p}_j); \quad (j = 1, 2)$$

lauten für dieses ein Glied der Summe die linearisierten Stoßterme:

$$\begin{aligned} C_{\text{lin}}(\mathbf{X}, \mathbf{P}; \mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12} | \Phi_1 a_1 + \Phi_2 a_2) &\equiv C_{\text{lin}}(\Phi_1 a_1 + \Phi_2 a_2) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \hbar^3 \left\{ \frac{1}{2} \bar{T}(\mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12}) [T^\dagger(\mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12}), f_{01} f_{02} (\Phi_1 a_1 + \Phi_2 a_2)] + \text{h.c.} \right\}, \end{aligned} \quad (12.7)$$

$$\begin{aligned} D_{\text{lin}}(\mathbf{X}, \mathbf{P}; \mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12} | \Phi_1 a_1 + \Phi_2 a_2) &\equiv D_{\text{lin}}(\Phi_1 a_1 + \Phi_2 a_2) \\ &= -\frac{\hbar^3}{i\hbar} [\text{Re } T(\mathbf{x}_{12}, \mathbf{p}_{12}), f_{01} f_{02} (\Phi_1 a_1 + \Phi_2 a_2)]. \end{aligned} \quad (12.8)$$

Das Produkt der Gleichgewichtsverteilungsfunktionen $f_{01} f_{02}$ ist mit T vertauschbar.

c) Entwicklung des nicht-lokalen, linearen Stoßterms nach Potenzen des Relativ-Ortsoperators \mathbf{x}_{12}

Um die nicht-lokalen, linearisierten Stoßterme (12.7) und (12.8) weiter auswerten zu können, werden die a_i nach dem Relativoperator \mathbf{x}_{12} entwickelt

$$a(\mathbf{X} \pm \frac{1}{2}\mathbf{x}_{12}) = a(\mathbf{X}) \pm \frac{1}{2}\mathbf{x}_{12} \cdot \frac{\partial a(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}} \dots \quad (12.9)$$

Daraus erhält man für C die Entwicklung

$$C_{\text{lin}}(\Phi_1 a_1 + \Phi_2 a_2) = C_{\text{lin}}((\Phi_1 + \Phi_2)a(X)) + C_{\text{lin}}\left((\Phi_1 - \Phi_2)\frac{1}{2}\mathbf{x}_{12} \cdot \frac{\partial a(X)}{\partial \mathbf{X}}\right) + \dots \quad (12.10)$$

und analog für D .

Da es sonst zur Behandlung von Transportvorgängen mit Hilfe der BOLTZMANN-Gleichung genügt, das erste Glied dieser Entwicklung zu berücksichtigen ($\mathbf{x}_{12}=0$; lokaler Stoßterm!), besteht die Hoffnung, daß zur Behandlung jener Probleme, für die die Nichtlokalität des Stoßes entscheidend ist, bereits wenige Entwicklungsglieder ausreichen. Wie in § 13 gezeigt werden wird, genügt es zur Formulierung der lokalen Drehimpulserhaltung für Teilchen mit Spin, zusätzlich zum lokalen Stoßterm das in \mathbf{x}_{12} lineare Glied zu berücksichtigen.

d) Übergang zum gewöhnlichen, lokalen Stoßterm

Um uns zu vergewissern, daß die hier verwendete Operatorschreibweise bezüglich \mathbf{x} und \mathbf{p} vernünftig ist, soll noch gezeigt werden, wie man aus $C_{\text{lin}}((\Phi_1 + \Phi_2)a(X))$ den lokalen, linearisierten Stoßterm mit gewöhnlichen (d.h. vertauschbaren) Orts- und Impulsvariablen ableiten kann. Dazu übersetze man (12.7) gemäß den in § 8 gegebenen Vorschriften in die Sprache der WIGNER-Transformation. Nun seien

$$\mathbf{X} = \frac{1}{2}(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2); \quad \mathbf{x}_{12} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2; \quad \mathbf{p}_{1,2} = \frac{1}{2}\mathbf{P} \pm \mathbf{q}; \quad \mathbf{p}'_{1,2} = \frac{1}{2}\mathbf{P} \pm \mathbf{q}'$$

klassische Variable. Anstelle von $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ werden $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ und $\mathbf{k}_{12} = \frac{1}{2}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ eingeführt; in (8.16) wird somit $\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}_2 = \mathbf{K} \cdot \mathbf{X} + \mathbf{k}_{12} \cdot \mathbf{x}_{12}$ und es ist nun über \mathbf{K} und \mathbf{k}_{12} zu summieren. Da der Streuoperator T nicht von den Operatoren \mathbf{X} und \mathbf{P} abhängt, kann die WIGNER-Transformation bezüglich der Schwerpunktsvariablen (d.h. die Summation über \mathbf{K}) sofort ausgeführt werden, mit dem Ergebnis, daß der Schwerpunktsortoperator durch die klassische Variable \mathbf{X} zu ersetzen ist und $a(\mathbf{X})$ kann aus C_{lin} herausgezogen werden. Benützt man kontinuierliche Impulse, so erhält man:

$$C_{\text{lin}}^{(\text{Wigner})}((\Phi_1 + \Phi_2)a(X)) = \frac{1}{h^3} \int d^3k_{12} \exp\{-\mathbf{k}_{12} \cdot \mathbf{x}_{12}\} C_{\text{lin}}(\mathbf{k}_{12} | (\Phi_1 + \Phi_2)) a(X), \quad (12.11)$$

mit

$$\begin{aligned} C_{\text{lin}}(\mathbf{k}_{12} | (\Phi_1 + \Phi_2)) = & \left\{ \frac{1}{2} [\bar{a}(\mathbf{q} - \frac{1}{2}\mathbf{k}_{12}, \mathbf{q}') a^\dagger(\mathbf{q}', \mathbf{q} + \frac{1}{2}\mathbf{k}_{12}) f_{01}^{(+)} f_{02}^{(+)} (\Phi_1^{(+)} + \Phi_2^{(+)}) \right. \\ & + f_{01}^{(-)} f_{02}^{(-)} (\Phi_1^{(-)} + \Phi_2^{(-)}) \bar{a}(\mathbf{q} - \frac{1}{2}\mathbf{k}_{12}, \mathbf{q}') a^\dagger(\mathbf{q}', \mathbf{q} + \frac{1}{2}\mathbf{k}_{12})] \\ & \left. - \bar{a}(\mathbf{q} - \frac{1}{2}\mathbf{k}_{12}, \mathbf{q}') f'_{01} f'_{02} (\Phi_1' + \Phi_2') a^\dagger(\mathbf{q}', \mathbf{q} + \frac{1}{2}\mathbf{k}_{12}) \right\}. \end{aligned} \quad (12.12)$$

Dabei wurde abgekürzt

$$\Phi_1^{(\pm)} = \Phi(\frac{1}{2}\mathbf{P} + (\mathbf{q} \pm \frac{1}{2}\mathbf{k}_{12})); \quad \Phi_2^{(\pm)} = \Phi(\frac{1}{2}\mathbf{P} - (\mathbf{q} \pm \frac{1}{2}\mathbf{k}_{12})), \quad \Phi'_{1,2} = \Phi(\frac{1}{2}\mathbf{P} \pm \mathbf{q}');$$

analog sind $f_{0i}^{(\pm)}$ und f'_{0i} ($i = 1, 2$) zu verstehen.

Entwickelt man $C_{\text{lin}}(\mathbf{k}_{12})$ um $\mathbf{k}_{12}=0$, so ergibt in (12.11) das erste Glied wegen

$$(1/h^3 \int d^3k_{12} \exp\{-i/\hbar \mathbf{k}_{12} \cdot \mathbf{x}_{12}\} = \delta(\mathbf{x}_{12}))$$

den gewöhnlichen, linearisierten Stoßterm

$$\int \frac{d^3q'}{m_{12}^2} f_{01} f_{02} \left\{ \frac{1}{2} \bar{a}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') [a^\dagger(\mathbf{q}', \mathbf{q}) (\Phi_1 + \Phi_2) - (\Phi_1' + \Phi_2') a^\dagger(\mathbf{q}', \mathbf{q})] + \text{h.c.} \right\} a(\mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2). \quad (12.13)$$

Eine analoge Überlegung gilt für D . Damit ist gezeigt, daß und wie man aus $C_{\text{lin}}((\Phi_1 + \Phi_2)a(X))$ und $D_{\text{lin}}(\Phi_1 + \Phi_2)a(X)$ den lokalen, linearisierten Stoßterm (11.15) für klassische, vertauschbare Variablen erhält.

§ 13. Formulierung der lokalen Drehimpulserhaltung

Unter Formulierung der lokalen Drehimpulserhaltung soll die Ableitung des BARNETT-Effektes und des antisymmetrischen Anteils des Drucktensors aus der verallgemeinerten BOLTZMANN-Gleichung verstanden werden. Wie in § 11 erläutert wurde, genügt es zu zeigen, daß die Relaxationsgleichung

(11.13) für $\mathbf{b}^{(i)}$ einschließlich des Gliedes

$$- \frac{1}{2} \omega^{(11)} l_0 \text{rot } \mathbf{a}^{(1)}$$

aus der nicht-lokalen BOLTZMANN-Gleichung folgt. Hierzu wiederum reicht es, speziell den Fall zu betrachten, wo der Nichtgleichgewichtszustand allein durch $\mathbf{a}^{(1)}(t, \mathbf{x})$ und $\mathbf{b}^{(1)}(t, \mathbf{x})$ charakterisiert wird, d. h. die Verteilungsfunktion ist dann:

$$f = f_0(1 + \Phi^{(1)} \cdot \mathbf{a}^{(1)} + \Psi^{(1)} \cdot \mathbf{b}^{(1)}) \quad (13.1)$$

Die Relaxationsgleichung für $b_\mu^{(1)}$ erhält man, indem man die WIGNER-Transformierte BOLTZMANN-Gleichung mit $\Psi_\mu^{(1)}$ multipliziert, sodann über d^3p integriert und die Spur „tr“ ausführt. Da die Wechselwirkung zweier Teilchen paritätsinvariant sein soll, geben im linearisierten Stoßterm (bei Vernachlässigung höherer Ableitungen) nur

$$C_{\text{lin}}^{(\text{WIGNER})}(\Psi_{1\nu}^{(1)} + \Psi_{2\nu}^{(1)}) b_\nu^{(1)}(\mathbf{X}) \quad (13.2)$$

$$\text{und } C_{\text{lin}}^{(\text{WIGNER})}(\frac{1}{2}(\Phi_{1\lambda}^{(1)} - \Phi_{2\lambda}^{(1)}) x_{12\nu}) \frac{\partial a_\lambda^{(1)}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}_\nu} \quad (13.3)$$

einen Beitrag zu der uns hier interessierenden Relaxationsgleichung.

Ein Tensor 2. Stufe $\Phi_\lambda x_\nu$, wie er in (13.3) vorkommt, kann zerlegt werden in seine irreduziblen Bestandteile

$$\Phi_\lambda x_\nu = \frac{1}{3} \Phi \cdot \mathbf{x} \delta_{\lambda\nu} + \frac{1}{2} \varepsilon_{\lambda\nu\rho} (\Phi \times \mathbf{x})_\rho + \overline{\Phi_\lambda x_\nu}. \quad (13.4)$$

Da der Stoßterm isotrop ist (d. h. es ist keine Richtung im Raum ausgezeichnet), wird von (13.3) nur

$$C_{\text{lin}}^{(\text{WIGNER})}(\frac{1}{2} \varepsilon_{\mu\nu\lambda} \frac{1}{2} (\Phi_{1\lambda}^{(1)} - \Phi_{2\lambda}^{(1)}) x_{12\nu}) (\text{rot } \mathbf{x} \mathbf{a}^{(1)})_\mu \quad (13.5)$$

einen Beitrag zur Relaxationsgleichung für $\mathbf{b}^{(1)}$ geben.

Es soll nun — in der Operatorschreibweise bezüglich \mathbf{x} und \mathbf{p} — gezeigt werden, daß sich

$$C_{\text{lin}}(\frac{1}{2} \varepsilon_{\mu\nu\lambda} \frac{1}{2} (\Phi_{1\lambda}^{(1)} - \Phi_{2\lambda}^{(1)}) x_{12\nu})$$

dank der Drehimpulserhaltung durch $C_{\text{lin}}(\Psi_{1\mu}^{(1)} + \Psi_{2\mu}^{(1)})$ ausdrücken läßt (und zwar unterschieden sich beide nur um einen Faktor). Dazu wird zunächst $C_{\text{lin}}(\Psi_{1\mu}^{(1)} + \Psi_{2\mu}^{(1)})$ unter Verwendung von (11.10) und (12.7) explizit angeschrieben:

$$C_{\text{lin}}(\Psi_{1\mu}^{(1)} + \Psi_{2\mu}^{(1)}) = \frac{\sqrt{3}}{S_0} \frac{2\pi}{\hbar} \hbar^3 \{ \frac{1}{2} f_{01} f_{02} \bar{T}[T^\dagger, (s_{1\mu} + s_{2\mu})] + \text{h.c.} \}. \quad (13.6)$$

Andererseits erhält man wegen (siehe 11.8)

$$\frac{1}{2} (\Phi_{1\lambda}^{(1)} - \Phi_{2\lambda}^{(1)}) = (\sqrt{3}/m v_0) p_{12\lambda} \quad (13.7)$$

und mit der Abkürzung l_{12} für den relativen Bahndrehimpuls

$$C_{\text{lin}}(\frac{1}{2} \varepsilon_{\mu\nu\lambda} \frac{1}{2} (\Phi_{1\lambda}^{(1)} - \Phi_{2\lambda}^{(1)}) x_{12\nu}) = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{m v_0} \frac{2\pi}{\hbar} \hbar^3 \{ \frac{1}{2} f_{01} f_{02} \bar{T}[T^\dagger, l_{12\mu}] + \text{h.c.} \}. \quad (13.8)$$

Aus der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses (siehe 5.17) folgt aber

$$[T^\dagger, l_{12\mu}] = -\hbar [T^\dagger, (s_{1\mu} + s_{2\mu})]. \quad (13.9)$$

Berücksichtigt man dies in (13.8) und vergleicht mit (13.6), so sieht man, daß gilt:

$$C_{\text{lin}}(\frac{1}{2} \varepsilon_{\mu\nu\lambda} \frac{1}{2} (\Phi_{1\lambda}^{(1)} - \Phi_{2\lambda}^{(1)}) x_{12\nu}) = -\frac{1}{2} l_0 C_{\text{lin}}(\Psi_{1\mu}^{(1)} + \Psi_{2\mu}^{(1)}), \quad (13.10)$$

$$\text{mit } l_0 = \hbar S_0 / m v_0, \quad (13.11)$$

wie in (11.16) bereits angegeben wurde.

Übersetzt man Gl. (13.10) in die Sprache der WIGNER-Transformation, so erhält man die gleiche Beziehung wie (13.10) für die WIGNER-Transformierten Stoßterme $C_{\text{lin}}^{(\text{WIGNER})}$. Dies bedeutet, daß die Summe der beiden Ausdrücke (13.2) und (13.5), welche einen Beitrag zur Relaxationsgleichung für $\mathbf{b}^{(1)}$ liefern, geschrieben werden kann als

$$C_{\text{lin}}^{(\text{WIGNER})}(\Psi_{1\mu}^{(1)} + \Psi_{2\mu}^{(1)}) \left(b_\mu^{(1)}(\mathbf{X}) - \frac{1}{2} l_0 \varepsilon_{\mu\nu\lambda} \frac{\partial a_\lambda^{(1)}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}_\nu} \right). \quad (13.12)$$

Da nun aber

$$C_{\text{lin}}^{(\text{WIGNER})}(\Psi_{1\mu}^{(1)} + \Psi_{2\mu}^{(1)}) + D_{\text{lin}}^{(\text{WIGNER})}(\Psi_{1\mu}^{(1)} + \Psi_{2\mu}^{(1)}),$$

wie in § 12 gezeigt wurde, im wesentlichen der lokale, linearisierte Stoßoperator $\omega(\Psi_\mu^{(1)}) \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)$ der WALDMANN-Gleichung ist, und andererseits bei der Berechnung der Relaxationskonstante der von D herrührende Teil von $\omega(\Psi_\mu^{(1)})$ keinen Beitrag liefert, ist bewiesen, daß Gl. (11.13) einschließlich des Gliedes mit l_0 aus der nicht-lokalen BOLTZMANN-Gleichung (6.1) folgt. Damit ist die Formulierung der lokalen Drehimpulserhaltung durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. L. WALDMANN danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine fördernde Anteilnahme an deren Fortgang. Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung gilt mein Dank für eine Reisebeihilfe, welche es mir u. a. ermöglichte, Herrn Prof. WALDMANN an das Department of Chemical Engineering der University of Minnesota in Minneapolis, USA zu begleiten, wo ein Teil dieser Untersuchungen durchgeführt wurde.