

# Linearisierte Enskog-Gleichung für Boltzonen mit abstossendem Potential endlicher Reichweite

Autor(en): **Appert, K.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **42 (1969)**

Heft 5

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114087>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Linearisierte Enskog-Gleichung für Boltzonen mit abstossendem Potential endlicher Reichweite

von **K. Appert**

Institut für Theoretische Physik der Universität Zürich, Zürich<sup>1)</sup>

(16. XII. 68)

*Zusammenfassung.* Ausgehend von der Kuboformel für einen Transportkoeffizienten werden reduzierte Zeitkorrelationsoperatoren für ein quantenmechanisches Gas mit Boltzmannstatistik eingeführt, die die BBGKY-Hierarchie erfüllen. Mit einer Methode von ERNST wird ein Funktionalansatz  $\psi_2\{\psi_1\}$  gefunden, der, in die erste Hierarchiegleichung eingesetzt, die linearisierte Enskoggleichung für Boltzonen ergibt.

Vor einiger Zeit haben ERNST et al. [1] mit der Korrelationsfunktionenmethode in der klassischen statistischen Mechanik Transportkoeffizienten berechnet, die im Falle von harten Kugeln gleich denen sind, die man mit der linearisierten Enskoggleichung [2] bekommt. Die Methode von ERNST soll nun soweit in die Quantenmechanik übersetzt werden, als es nötig ist, um den linearen Stossoperator für ein abstossendes zentralsymmetrisches Zweiteilchenpotential endlicher Reichweite zu bekommen. Es wird sich zeigen, dass dieser Operator in erster Ordnung in der Teilchendichte der linearisierte Boltzmannoperator mit dem quantenmechanischen Wirkungsquerschnitt ist.

Der Ausgangspunkt ist die Kuboformel [3] für einen Transportkoeffizienten  $\lambda$ :

$$\lambda = \beta \int_0^{\infty} dt \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{1}{V} \overline{\mathbf{S}(0) \cdot \mathbf{S}(-t)}^{\text{eq}} \quad (1)$$

wo  $\beta = 1/kT$ ,  $T$  die Temperatur,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $V$  das Volumen,  $N$  die Teilchenzahl,  $\mathbf{S}$  ein Strom und  $\overline{\quad}^{\text{eq}}$  ein Gleichgewichtsmittelwert ist.  $\mathbf{S}$  lässt sich aufspalten in einen kinetischen Teil  $\mathbf{K}$  und einen Teil, der von den Stößen herrührt (collision transfer).  $\mathbf{K}$  ist eine Summe von 1-Teilchenströmen  $\mathbf{k}(\mathbf{p}_i)$ , wo  $\mathbf{p}_i$  der Impuls des  $i$ -ten Teilchens ist:

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1}^N \mathbf{k}(\mathbf{p}_i) . \quad (2)$$

Sei

$$\chi(t) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{1}{V} \overline{\frac{\mathbf{K}(0) \cdot \mathbf{K}(-t) + \mathbf{K}(-t) \cdot \mathbf{K}(0)}{2}}^{\text{eq}} \quad (3)$$

dann lässt sich (1) für den kinetischen Teil schreiben:

$$\lambda_{kin} = \beta \int_0^{\infty} dt \chi(t) . \quad (4)$$

<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: Physikinstitut der Universität Fribourg, Fribourg/CH.

Die spezielle Anordnung von  $\mathbf{K}(0)$  und  $\mathbf{K}(-t)$  in (3) garantiert ein reelles  $\chi(t)$ , falls  $\mathbf{K}$  hermitisch ist. Hier ist also schon der Übergang zur Quantenmechanik gemacht. Wir wollen  $\chi(t)$  nur für Boltzonen diskutieren. Bildet man den Mittelwert  $\overline{\quad}^{\text{eq}}$  mit der grosskanonischen Verteilung, so schreibt sich (3):

$$\chi(t) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{1}{V} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N! \vartheta_{gr}} \text{Tr} \frac{1}{2} \\ \times (\mathbf{K} \cdot e^{-iH_N t} \mathbf{K} e^{iH_N t} + e^{-iH_N t} \mathbf{K} e^{iH_N t} \cdot \mathbf{K}) e^{-\beta H_N}. \quad (5)$$

Hier ist  $z = e^{\beta \mu}$  die «absolute» Aktivität,  $\mu$  das chemische Potential,

$$\vartheta_{gr} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \text{Tr} e^{-\beta H_N}$$

die grosskanonische Zustandssumme für Boltzmannstatistik,

$$\hbar = 1, \quad H_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i < j}^N v_{ij}$$

der Hamiltonoperator,  $m = 1/2$  die Teilchenmasse,  $v_{ij} = v(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$  das Zweiteilchenpotential, das überall abstossend und von endlicher Reichweite sein soll.

Dank der Spureigenschaft  $\text{Tr} AB = \text{Tr} BA$  kann man (5) wie folgt darstellen:

$$\chi(t) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{1}{V} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N! \vartheta_{gr}} \text{Tr} \mathbf{K} \cdot \mathfrak{K}_N(t) \quad (6)$$

wo

$$\mathfrak{K}_N(t) = \frac{1}{2} e^{-iH_N t} [e^{-\beta H_N}, \mathbf{K}]_+ e^{iH_N t} \quad (7)$$

mit

$$[A, B]_{\pm} = AB \pm BA. \quad (8)$$

Der Dichteoperator  $\mathfrak{K}_N(t)$  ist beschränkt und, da  $\mathbf{K} = \mathbf{K}^+$  ist, hermitisch, zudem erfüllt er, wie man aus (7) sieht, die Liouville-Gleichung:

$$\frac{\partial \mathfrak{K}_N(t)}{\partial t} = i [\mathfrak{K}_N(t), H_N]_- . \quad (9)$$

Deshalb kann man mit  $\mathfrak{K}_N(t)$  zeitabhängige reduzierte Dichteoperatoren  $\psi_s(1, \dots, s; t)$  definieren, die die BBGKY-Hierarchie erfüllen:

$$(2\pi)^{3s} n^s \psi_s(1, \dots, s; t) \equiv \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z^N}{(N-s)! \vartheta_{gr}} \text{tr}_{s+1, \dots, N} \mathfrak{K}_N(t) \quad (10)$$

wo

$$\text{tr}_{s+1, \dots, N} A = \sum_{\mathbf{p}_{s+1}} \dots \sum_{\mathbf{p}_N} \langle \mathbf{p}_{s+1} \dots \mathbf{p}_N | A | \mathbf{p}_{s+1} \dots \mathbf{p}_N \rangle \text{ und } \langle \mathbf{q} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{q}}$$

mit periodischen Randbedingungen. Indem man die Spur  $\text{tr}_{s+1, \dots, N}$  und die Summe über alle  $N$  in (9) bildet, erhält man die BBGKY-Hierarchie [4]:

$$\frac{\partial \psi_s}{\partial t} = i[\psi_s, H_s]_- + i(2\pi)^3 n \text{tr}_{s+1} \left[ \psi_{s+1}, \sum_{i=1}^s v_{is+1} \right]_- . \quad (11)$$

Da  $\mathbf{K}$  nach (2) nur Operatoren  $\mathbf{p}_i$  enthält, ist  $\kappa_N(t)$  translationsinvariant, und es gilt die Relation:

$$\left[ \psi_s(1, \dots, s; t), \sum_{i=1}^s \mathbf{p}_i \right]_- = 0. \tag{12}$$

Mit der Definition (10) schreibt sich nun (6)

$$\chi(t) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{(2\pi)^3}{V} n \operatorname{tr}_1 \mathbf{k}(\mathbf{p}_1) \cdot \psi_1(1; t). \tag{13}$$

Die Zeitabhängigkeit von  $\psi_1(1; t)$  wird durch die erste Hierarchiegleichung

$$\frac{\partial \psi_1(1; t)}{\partial t} = i n (2\pi)^3 \operatorname{tr}_2 [\psi_2(1, 2; t), v_{12}]_- \tag{14}$$

bestimmt. Für  $\psi_2$  wird eine geeignete Näherung in Ausdrücken von  $\psi_1$  mit Hilfe der Clusterentwicklung (siehe Anhang) gefunden. Der Ausgangspunkt ist die folgende Form für (10):

$$\begin{aligned} (2\pi)^{3s} n^s \psi_s(1, \dots, s; t) &= \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z^N}{(N-s)! \vartheta_{gr}} \frac{1}{2} \operatorname{tr}_{s+1, \dots, N} \\ &\times \left[ e^{-\beta H_N}, L^{(N)} \sum_{i=1}^s \mathbf{k}(\mathbf{p}_i) + (N-s) L^{(N)} \mathbf{k}(\mathbf{p}_{s+1}) \right]_+. \end{aligned} \tag{15}$$

Hier wurden die Gleichungen (2) und (7) benutzt, und es wurde für  $L^{(N)}(1, \dots, N)$  gesetzt:

$$L^{(N)}(1, \dots, N) O p = e^{-i H_N t} O p e^{+i H_N t} \tag{16}$$

$L^{(N)}$  wird mit (A1) entwickelt. Das ist erlaubt, denn (A1) ist eine algebraische Identität. Die Fragen werden wie im klassischen Fall sein, ob es erstens der Natur entspricht, wenn man in erster Näherung bei nicht zu grossen Dichten nur Zweierstösse betrachtet, und zweitens, ob die vollen Entwicklungen im Limes  $N, V \rightarrow \infty$  konvergieren. Die erste Frage kann auf Grund der Resultate bejaht werden. Die zweite kann nicht beantwortet werden.

Das erste  $L^{(N)}$  in (15) wird nun mit  $r = s$ , das zweite mit  $r = s + 1$  entwickelt (vgl. Anhang). Die Operationen

$$\sum_{r+1, \dots, N}^{l-r}$$

ergeben zusammen mit der Spur 1, und es ist

$$L^{(N-l)}(l+1, \dots, N) \mathbf{k}(\mathbf{p}_i) = \mathbf{k}(\mathbf{p}_i) \quad \text{für } i = 1, \dots, l. \tag{17}$$

Dann steht für die rechte Seite von (15):

$$\begin{aligned} &\lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z^N}{(N-s)! \vartheta_{gr}} \frac{1}{2} \operatorname{tr}_{s+1, \dots, N} \sum_{l=s}^N \binom{N-s}{l-s} \\ &\times \left[ e^{-\beta H_N}, U(1, \dots, s | s+1, \dots, l; t) \sum_{i=1}^s \mathbf{k}(\mathbf{p}_i) \right. \\ &\left. + (l-s) U(1, \dots, s+1 | s+2, \dots, l; t) \mathbf{k}(\mathbf{p}_{s+1}) \right]_+. \end{aligned} \tag{18}$$

Das zweite  $U$  im Antikommutator ist für  $l = s$  nicht definiert, es wird dann aber mit Null multipliziert. Jetzt werden die Summen über  $l$  und  $N$  vertauscht und die Spur aufgespalten:

$$\lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \sum_{l=s}^{\infty} \frac{1}{(l-s)!} \frac{1}{2} \text{tr}_{s+1, \dots, l} \left[ \sum_{N=l}^{\infty} \frac{z^N}{(N-l)! \vartheta_{gr}} \text{tr}_{l+1, \dots, N} e^{-\beta H_N} \right. \\ \left. U(1, \dots, s \mid s+1, \dots, l; t) \sum_{i=1}^s \mathbf{k}(\mathbf{p}_i) \right. \\ \left. + (l-s) U(1, \dots, s+1 \mid s+2, \dots, l; t) \mathbf{k}(\mathbf{p}_{s+1}) \right]_+ \quad (19)$$

Mit dem Gleichgewichts-Dichteoperator  $R_s(1, \dots, s)$ , definiert durch

$$(2\pi)^{3s} n^s R_s(1, \dots, s) \equiv \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z^N}{(N-s)! \vartheta_{gr}} \text{tr}_{s+1, \dots, N} e^{-\beta H_N} \quad (20)$$

ergibt sich dann

$$\psi_s(1, \dots, s; t) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \sum_{l=s}^{\infty} \frac{n^{l-s} (2\pi)^{3(l-s)}}{(l-s)!} \frac{1}{2} \text{tr}_{s+1, \dots, l} \\ \times \left[ R_l(1, \dots, l), U(1, \dots, s \mid s+1, \dots, l; t) \sum_{i=1}^s \mathbf{k}(\mathbf{p}_i) \right. \\ \left. + (l-s) U(1, \dots, s+1 \mid s+2, \dots, l; t) \mathbf{k}(\mathbf{p}_{s+1}) \right]_+ \quad (21)$$

Speziell für  $s = 1, 2$  lautet die Gleichung mit (A3) und (A4):

$$\psi_1(1; t) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{1}{2} [R_1(1), \mathbf{k}(\mathbf{p}_1)]_+ + \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{n(2\pi)^3}{l! 2} \\ \times \text{tr}_2 [R_2(1, 2), e^{-iH_2 t} (\mathbf{k}(\mathbf{p}_1) + \mathbf{k}(\mathbf{p}_2)) e^{iH_2 t} - \mathbf{k}(\mathbf{p}_1)]_+ + \{3, 4, \dots\} \quad (22)$$

$$\psi_2(1, 2; t) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{1}{2} [R_2(1, 2), e^{-iH_2 t} (\mathbf{k}(\mathbf{p}_1) + \mathbf{k}(\mathbf{p}_2)) e^{iH_2 t}]_+ + \{3, 4, \dots\} \quad (23)$$

$\{3, 4, \dots\}$  bezeichnet den Beitrag von Stößen, an denen mehr als zwei Teilchen beteiligt sind, den wir vernachlässigen. In erster Näherung ist dann, wenn wir den Limes von jetzt an meist weglassen, aber immer daran denken, dass alle Resultate für  $V \rightarrow \infty$  ausgewertet werden, nach (22):

$$\psi_1(1; t) \simeq \frac{1}{2} [R_1(1), \mathbf{k}(\mathbf{p}_1)]_+ \quad (24)$$

Da für  $R_s(1, \dots, s)$  die (12) entsprechende Relation gilt:

$$\left[ R_s(1, \dots, s), \sum_{i=1}^s \mathbf{p}_i \right]_- = 0 \quad (25)$$

ist

$$\psi_1(1; t) \simeq \mathbf{k}(\mathbf{p}_1) R_1(1) \quad (26)$$

Für Zeiten  $t$  viel grösser als die mittlere Stossdauer wird das exakte  $\psi_1$ :

$$\psi_1(1; t) = \xi(\mathbf{p}_1, t) R_1(1) \quad (27)$$

mit (26) identifiziert; also

$$\xi(\mathbf{p}_1) \equiv \xi(\mathbf{p}_1, t) \simeq \mathbf{k}(\mathbf{p}_1). \quad (28)$$

Dann ist der gewünschte Funktionalansatz für  $\psi_2(1, 2; t)$  mit (23) und (28) gefunden:

$$\psi_2(1, 2; t) \simeq \frac{1}{2} [R_2(1, 2), e^{-iH_2 t} (\xi(\mathbf{p}_1) + \xi(\mathbf{p}_2)) e^{iH_2 t}]_+ \quad (29)$$

und damit die Zeitabhängigkeit von  $\psi_1(1; t)$  bzw.  $\xi(\mathbf{p}_1)$  durch (14) bestimmt:

$$R_1(1) \frac{\partial \xi}{\partial t}(\mathbf{p}_1) = i n (2\pi)^3 tr_2 \left[ \frac{1}{2} [R_2(1, 2), e^{-iH_2 t} (\xi(\mathbf{p}_1) + \xi(\mathbf{p}_2)) e^{iH_2 t}]_+, v_{12} \right]_-. \quad (30)$$

Diese Gleichung ist translationsinvariant und deshalb diagonal in  $\mathbf{p}_1$ . Schreibt man das Diagonalelement hin, so kann bei  $v_{12}$  noch die kinetische Energie hinzugefügt werden, weil sie keinen Beitrag gibt.

$$R_1(\mathbf{p}_1) \frac{\partial \xi}{\partial t}(\mathbf{p}_1) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} i n (2\pi)^3 \times \sum_{\mathbf{p}_2} \langle \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | \left[ \frac{1}{2} [R_2(1, 2), e^{-iH_2 t} (\xi(\mathbf{p}_1) + \xi(\mathbf{p}_2)) e^{iH_2 t}]_+, H_2 \right]_- | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle \quad (31)$$

wobei die linke Seite jetzt  $c$ -Zahl ist:

$$R_1(\mathbf{p}_1) \frac{\partial \xi}{\partial t}(\mathbf{p}_1) = \langle \mathbf{p}_1 | R_1(1) \frac{\partial \xi}{\partial t}(\mathbf{p}_1) | \mathbf{p}_1 \rangle \quad (32)$$

(31) ist die quantenmechanische Form der linearen Enskoggleichung für allgemeinere Potentiale. Um das Resultat besser verstehen zu können, ist es angebracht, den Gleichgewichts-Dichteoperator  $R_2$  in der gleichen Näherung ( $\sim n$ ), in der wir (31) bekommen haben, zu berechnen. Dazu ist uns die Clusterentwicklung aus dem Anhang wieder eine grosse Hilfe. Es wird in (A1)

$$L^{(k)}(1, \dots, k) = e^{-\beta H_k}$$

gesetzt und (20) mit  $r = s$  entwickelt:

$$(2\pi)^{3s} n^s R_s(1, \dots, s) = \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z^N}{(N-s)! \vartheta_{gr}} \times tr_{s+1, \dots, N} \sum_{l=s}^N \binom{N-s}{l-s} U(1, \dots, s | s+1, \dots, l) e^{-\beta H_{N-l}(l+1, \dots, N)}. \quad (34)$$

Dann werden die Summen vertauscht:

$$(2\pi)^{3s} n^s R_s(1, \dots, s) = \sum_{l=s}^{\infty} \frac{z^l}{(l-s)!} tr_{s+1, \dots, l} \times \left\{ U(1, \dots, s | s+1, \dots, l) \sum_{N=l}^{\infty} \frac{z^{N-l}}{(N-l)! \vartheta_{gr}} tr_{l+1, \dots, N} e^{-\beta H_{N-l}} \right\}. \quad (35)$$

Die Summe  $\sum_{N=l}^{\infty}$  ergibt gerade 1 und man hat das Resultat:

$$(2\pi)^{3s} n^s R_s(1, \dots, s) = \sum_{l=s}^{\infty} \frac{z^l}{(l-s)!} \text{tr}_{s+1, \dots, l} U(1, \dots, s | s+1, \dots, l). \quad (36)$$

Die Entwicklung in der Dichte erhält man wie üblich [5], indem man die Dichte nach der Aktivität entwickelt, von dieser Entwicklung das Inverse nimmt und dann in (36) einsetzt.

$$n = \frac{\overline{N}^{\text{eq}}}{V} = \frac{1}{V} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{(N-1)! \vartheta_{gr}} \text{Tr} e^{-\beta H_N}. \quad (37)$$

Das wird mit  $r = 1$  entwickelt mit dem Resultat:

$$n = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l \quad (38)$$

wo  $b_l$  das übliche Clusterintegral ist:

$$b_l = \frac{1}{l! V} \text{tr}_{1, \dots, l} U(1 | 2, \dots, l). \quad (39)$$

Die inverse Reihe

$$z = \sum_{v=1}^{\infty} a_v n^v \quad (40)$$

hat die Koeffizienten

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{b_1} \\ a_2 &= -2 \frac{b_2}{b_1^3} \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

$b_1$  und  $a_1$  lassen sich sofort angeben:

$$b_1 = \frac{1}{V} \text{tr}_1 e^{-\beta \mathbf{p}_1^2} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 p_1 e^{-\beta \mathbf{p}_1^2} = \frac{B}{(2\pi)^3} \quad (42)$$

$$a_1 = \frac{(2\pi)^3}{B} \quad (43)$$

wo  $B = (\pi/\beta)^{3/2}$ . Es ergibt sich dann in der Näherung  $\sim n$ :

$$R_s(1, \dots, s) = \frac{1}{B^s} e^{-\beta H_s} + n \varepsilon_s(1, \dots, s) \quad (44)$$

mit den für hier wichtigen  $\varepsilon_1(1)$  und  $\varepsilon_2(1, 2)$ :

$$\varepsilon_1(1) = \frac{a_2}{(2\pi)^3} e^{-\beta \mathbf{p}_1^2} + \frac{a_1^2}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{p}_2} \langle \mathbf{p}_2 | e^{-\beta H_2} - e^{-\beta(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2)} | \mathbf{p}_2 \rangle \quad (45)$$

$$\varepsilon_2(1, 2) = \frac{2 a_1 a_2}{(2\pi)^6} e^{-\beta H_2} + \frac{a_1^3}{(2\pi)^6} \sum_{\mathbf{p}_3} \langle \mathbf{p}_3 | e^{-\beta H_3} - e^{-\beta H_2} e^{-\beta \mathbf{p}_3^2} | \mathbf{p}_3 \rangle. \quad (46)$$

Nun definieren wir noch einen Zweierkorrelationsoperator  $G_2(12)$  durch die Gleichung

$$R_2(1, 2) = R_1(1) R_2(2) G_2(12) \quad (47)$$

und setzen ihn in einer Dichteentwicklung an:

$$G_2(12) = G_2^{(0)}(12) + n G_2^{(1)}(12) + \dots \tag{48}$$

Setzen wir (48) und (44) in (47) ein, so erhalten wir durch Koeffizientenvergleich:

$$G_2^{(0)}(12) = e^{\beta(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2)} e^{-\beta H_2} \tag{49}$$

$$G_2^{(1)}(12) = B^2 e^{\beta(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2)} \varepsilon_2(1, 2) - B (e^{\beta \mathbf{p}_1^2} \varepsilon_1(1) + e^{\beta \mathbf{p}_2^2} \varepsilon_1(2)) e^{\beta(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2)} e^{-\beta H_2}. \tag{50}$$

Mit (47) schreibt sich jetzt (30):

$$R_1(\mathbf{p}_1) \frac{\partial \xi}{\partial t}(\mathbf{p}_1) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} i n (2\pi)^3 \sum_{\mathbf{p}_2} \langle \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | \times \left[ \frac{1}{2} [R_1(1) R_1(2) G_2(12), e^{-iH_2 t} (\xi(\mathbf{p}_1) + \xi(\mathbf{p}_2)) e^{iH_2 t}]_+, H_2 \right]_- | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle. \tag{51}$$

Man könnte nun in Analogie zum klassischen Fall erwarten, dass sich (51) für die 0-te Näherung von  $G_2(12)$  (49) als die Boltzmann-Gleichung herausstellt. Leider scheint sich das, in dieser formal befriedigenden Form, nicht beweisen zu lassen. Man muss vielmehr auch für  $R_1$  zur 0-ten Näherung  $f_0$  (44) zurückgehen:

$$f_0(\mathbf{p}_1) \frac{\partial \xi}{\partial t}(\mathbf{p}_1) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} i n (2\pi)^3 \times \sum_{\mathbf{p}_2} \langle \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | \left[ e^{-iH_2 t} \frac{1}{2 B^2} [e^{-\beta H_2}, \xi(\mathbf{p}_1) + \xi(\mathbf{p}_2)]_+ e^{iH_2 t}, H_2 \right]_- | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle \tag{52}$$

wo

$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{1}{B} e^{-\beta \mathbf{p}^2}. \tag{53}$$

Die rechte Seite von (52) kann jetzt als Zeitableitung geschrieben werden:

$$f_0(\mathbf{p}_1) \frac{\partial \xi}{\partial t}(\mathbf{p}_1) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{n(2\pi)^3}{2 B^2} \times \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mathbf{p}_2} \langle \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | e^{-iH_2 t} [e^{-\beta H_2}, \xi(\mathbf{p}_1) + \xi(\mathbf{p}_2)]_+ e^{+iH_2 t} | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle. \tag{54}$$

Diese Form der Gleichung lässt sich nun wirklich auf die linearisierte Boltzmann-Gleichung zurückführen [6]. Es ist interessant zu bemerken, dass man (52) statt (51) bekommt, wenn man

$$L^{(k)}(1, \dots, k) O\hat{p} = e^{-\beta H_k} e^{-iH_k t} O\hat{p} e^{+iH_k t} \tag{55}$$

anstelle von (16) in (15) setzt.

Für den Beweis, dass aus (54) die Boltzmann-Gleichung resultiert, wollen wir zunächst in (54) die Zeitachse verschieben:  $t = \tau + t'$ . Wir haben bei (27) die Bedingung gestellt, dass  $t$  sehr viel grösser als eine Stossdauer sein soll. Dem tragen wir jetzt Rechnung, indem wir  $\tau \rightarrow \infty$  gehen lassen und  $t'$  endlich oder nachher speziell = 0 nehmen. Dann schreibt sich die rechte Seite von (54):

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{n(2\pi)^3}{2 B^2} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mathbf{p}_2} \times \langle \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | e^{iKt} e^{-iH_2(t+\tau)} [e^{-\beta H_2}, \xi(\mathbf{p}_1) + \xi(\mathbf{p}_2)]_+ e^{iH_2(t+\tau)} e^{-iKt} | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle \tag{56}$$



wobei  $K = \mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2$  der Operator der kinetischen Energie ist. Zu welchem Zweck die Operatoren  $e^{-iKt}$ ,  $e^{+iKt}$  eingeführt worden sind, wird bald klar werden. Schreiben wir noch weiter um, indem wir an geeigneter Stelle Zwischenzustände einschieben und wieder Operatoren der freien Bewegung dazuschreiben:

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{n(2\pi)^3}{2B^2} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mathbf{p}_2} \sum_{\mathbf{p}'_1} \sum_{\mathbf{p}'_2} (\xi(\mathbf{p}'_1) + \xi(\mathbf{p}'_2)) \\ \times (\langle \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | e^{iKt} e^{-\beta H_2} e^{-iH_2(t+\tau)} e^{iK\tau} | \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2 \rangle \langle \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | \\ \times e^{iKt} e^{-iH_2(t+\tau)} e^{iK\tau} | \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2 \rangle^* + \text{c.c.}) \end{aligned} \quad (57)$$

Schauen wir den rechten Teil eines der Skalarprodukte an:  $e^{iK\tau} | \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2 \rangle$  ist der Schrödingervektor zweier freier Teilchen zu einer Zeit  $-\tau$ . Die Teilchen werden einer Wechselwirkung, gegeben durch  $H_2$ , über eine Zeitdauer  $t + \tau$  unterworfen. Es interessiert die Änderung in der Zeit.  $e^{-iH_2(t+\tau)} e^{iK\tau} | \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2 \rangle$  oszilliert aber in der Zeit  $t$ , weil man den Vektor  $e^{iK\tau} | \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2 \rangle$  exakt zur Zeit  $-\tau$  der Transformation  $e^{-iH_2(t+\tau)}$  unterwirft. Nun ist es aber gleichgültig, wann das passiert, d. h. wann ein einzelner Stoss beginnt. Aber wir wollen vor dem Stoss scharfe Energie haben. Wir schmieren also den Anfang der Wechselwirkung über eine grosse Zeitdauer aus. Diese Zeitdauer lassen wir am Schluss sogar unendlich werden. D. h. wir ersetzen

$$e^{-iH_2 t} e^{-i(H_2 - E')\tau} | \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2 \rangle \rightarrow e^{-iH_2 t} \eta \int_0^\infty d\tau e^{-\eta\tau} e^{-i(H_2 - E')\tau} | \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2 \rangle \quad (58)$$

wo

$$K | \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2 \rangle = E' | \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2 \rangle, \quad E' = \mathbf{p}'_1{}^2 + \mathbf{p}'_2{}^2 \quad (59)$$

und  $1/\eta$  die Zeitdauer, über die ausgeschmiert wird. Wir ersetzen dann den Limes  $\tau \rightarrow \infty$  durch den Limes  $\eta \rightarrow +0$ .

Gehen wir in die Koordinatendarstellung und definieren:

$$\chi_p \equiv \langle \mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle \quad (60)$$

$$\psi_p(\eta) \equiv \eta \langle \mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 | \int_0^\infty d\tau e^{i(E - H_2 + i\eta)\tau} | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle \quad (61)$$

so lässt sich (57) schreiben:

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow +0} \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} \frac{n(2\pi)^3}{2B^2} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mathbf{p}_2} \sum_{\mathbf{p}'_1} \sum_{\mathbf{p}'_2} (\xi(\mathbf{p}'_1) + \xi(\mathbf{p}'_2)) \\ \times \{ (e^{-iKt} \chi_p, e^{-\beta H_2} e^{-iH_2 t} \psi_p(\eta)) (e^{-iKt} \chi_p, e^{-iH_2 t} \psi_p(\eta))^* + \text{c.c.} \} \end{aligned} \quad (62)$$

Hier haben wir uns ganz an die Notation in GOLDBERGER und WATSON [7] angelehnt. Wir verweisen im folgenden laufend mit (G. .) auf Gleichungen in diesem Buch.

In (G44) wird gezeigt, dass im Limes  $\eta \rightarrow +0$   $\psi_p(\eta)$  Eigenfunktion von  $H_2$  zum Eigenwert  $E' = \mathbf{p}'_1{}^2 + \mathbf{p}'_2{}^2$  wird, wie man es aus seiner Konstruktion erwarten kann. Deshalb kann man  $e^{-\beta H_2}$  aus dem Skalarprodukt entfernen mit dem Resultat:

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow +0} \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = n}} n(2\pi)^3 \sum_{\mathbf{p}_2} \sum_{\mathbf{p}'_1} \sum_{\mathbf{p}'_2} (\xi(\mathbf{p}'_1) + \xi(\mathbf{p}'_2)) \\ \times f_0(\mathbf{p}'_1) f_0(\mathbf{p}'_2) \frac{\partial}{\partial t} | (e^{-iKt} \chi_p, e^{-iH_2 t} \psi_p(\eta)) |^2 \end{aligned} \quad (63)$$

Mit (G11), (G33) und (G39) (optisches Theorem) ergeben die Summen über  $\mathbf{p}'_1$  und  $\mathbf{p}'_2$  im Limes  $V \rightarrow \infty$ ,  $\eta \rightarrow +0$ :

$$\frac{(2\pi)^4}{V} \int d^3p'_1 d^3p'_2 \{(\xi(\mathbf{p}'_1) + \xi(\mathbf{p}'_2)) f_0(\mathbf{p}'_1) f_0(\mathbf{p}'_2) - (\xi(\mathbf{p}_1) + \xi(\mathbf{p}_2)) f_0(\mathbf{p}_1) f_0(\mathbf{p}_2)\} \delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}') \delta(E - E') |T_{p p'}|^2 \quad (64)$$

wo  $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$  der Gesamtimpuls und  $T_{p p'}$  die auf der Energie-Impulsschale definierte Streumatrix ist. Beachtet man noch, dass  $\sum_{\mathbf{p}_2}$  im Limes  $V/(2\pi)^3 \int d^3p_2$  wird, und weiter, dass wegen der Invarianz des Hamiltonoperators gegen Zeit- und Ortspiegelung «detailed balance»

$$|T_{p p'}| = |T_{p' p}| \quad (65)$$

gilt, und dass dank der  $\delta$ -Funktion in der Energie

$$f_0(\mathbf{p}_1) f_0(\mathbf{p}_2) = f_0(\mathbf{p}'_1) f_0(\mathbf{p}'_2) \quad (66)$$

ist, so erhält (64) die Form:

$$n \int d^3p_2 \int d^3p'_1 d^3p'_2 (2\pi)^4 f_0(\mathbf{p}_1) f_0(\mathbf{p}_2) (\xi(\mathbf{p}'_1) + \xi(\mathbf{p}'_2) - \xi(\mathbf{p}_1) - \xi(\mathbf{p}_2)) \times \delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}') \delta(E - E') |T_{p' p}|^2. \quad (67)$$

Mit (G37) ist das sofort auf den differentiellen Wirkungsquerschnitt  $d\sigma_{p \rightarrow p'}$  zu beziehen, was aus (54) die gesuchte lineare Boltzmann-Gleichung ergibt:

$$f_0(\mathbf{p}_1) \frac{\partial \xi}{\partial t}(\mathbf{p}_1) = n \int d^3p_2 \int d\sigma_{p \rightarrow p'} 2 |\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1| f_0(\mathbf{p}_1) f_0(\mathbf{p}_2) (\xi(\mathbf{p}'_1) + \xi(\mathbf{p}'_2) - \xi(\mathbf{p}_1) - \xi(\mathbf{p}_2)). \quad (68)$$

### Folgerungen

Nachdem sich (51) in 0-ter Näherung für  $G_2$  und  $R_1$  als vernünftige Gleichung erwiesen hat, kann man erwarten, dass sie in erster Näherung im Sinne Enskogs bessere Resultate ergibt als die Boltzmann-Gleichung. Einen direkten Nachweis des Enskogfaktors, wie es klassisch möglich ist, lässt sich hier kaum geben. Der Grund ist der, dass sich der Enskogfaktor  $1 + n a^3 5\pi/12$  ( $a$ : Durchmesser) [1, 2] auf harte Kugeln bezieht, die sich in der Quantenmechanik nur mit Partialwellen einigermaßen gut behandeln lassen. Will man aber die quantenmechanischen Resultate mit den klassischen vergleichen, muss man zu grossen Temperaturen gehen, um das Boltzonen-system zu einem klassischen werden zu lassen. Das wiederum bedingt, dass man eine grosse Anzahl Partialwellen mitnimmt. Ein indirekter Nachweis der Enskogkorrektur ist hingegen denkbar, wenn man die Modifikationen des Boltzmannschen Stossoperators, die sich im Falle von «weichen» Kugeln aus (51) ergeben, mit den entsprechenden klassischen vergleicht. Für die «weichen» Kugeln ist dann in der Quantenmechanik die Bornsche Näherung verwendbar, die einen Übergang zu grossen Temperaturen erlaubt.

Es soll noch bemerkt werden, dass der Korrelationsoperator  $G_2$  (12), (47), (48) bzw. die Matrizen  $\langle \mathbf{p}'_1 | \varepsilon_1(1) | \mathbf{p}_1 \rangle$  und  $\langle \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2 | \varepsilon_2(1, 2) | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle$  für harte Kugeln in der

s-Wellenapproximation z.B. mit der «binary kernel expansion» von YANG und LEE [8], PAIS und UHLENBECK [9] berechnet werden können [10].

Ich möchte vor allem Herrn Prof. J. A. McLENNAN für seine weitgehende Hilfe danken. Dank gebührt auch Herrn Prof. A. THELLUNG und Herrn Dr. K. WEISS für wertvolle Hinweise.

### Anhang

#### Verallgemeinerte Ursell-Entwicklung [11]

Sei  $L^{(n)}(1, \dots, N)$  ein  $N$ -Teilchenoperator. Dann seien Clusteroperatoren  $U(1, \dots, r | r+1, \dots, l)$ ,  $1 \leq r \leq l \leq N$  durch folgendes Gleichungssystem definiert

$$L^{(k)}(1, \dots, k) = \sum_{l=r}^k \binom{k-r}{l-r} \sum_{r+1, \dots, k}^{l-r} U(1, \dots, r | r+1, \dots, l) L^{(k-l)}(l+1, \dots, k)$$

für alle  $1 \leq r \leq k \leq N$ .

Hier bedeutet

$$\sum_{r+1, \dots, k}^{l-r} = \frac{1}{\binom{k-r}{l-r}} \sum \left( \begin{array}{l} \text{über alle Kombinationen zu } (l-r)\text{-Zahlen aus den Zahlen } r+1, \dots, k. \\ \text{Die Kombinationen werden als Argumente rechts in } U \text{ verwendet.} \end{array} \right) \quad (\text{A2})$$

Damit sind für  $L^{(N)}(1, \dots, N)$  mit  $r = 1, \dots, N$   $N$  verschiedene Entwicklungen gegeben. Die Operatoren  $U(1, \dots, r | r+1, \dots, l)$  erhält man durch sukzessives Lösen von (A1) mit festem  $r$  und  $k = r, r+1, \dots, N$ . Wir brauchen speziell:

$$r = 1 \quad U(1 |) = L^{(1)}(1) \quad U(1 | 2) = L^{(2)}(1, 2) - L^{(1)}(1) L^{(1)}(2) \quad (\text{A3})$$

$$r = 2 \quad U(1, 2 |) = L^{(2)}(1, 2) . \quad (\text{A4})$$

### Literaturverzeichnis

- [1] M. H. ERNST, J. R. DORFMAN und E. G. COHEN, *Physica* 31, 493 (1965); M. H. ERNST, *Physica* 32, 209, 273 (1966); S. ONO, *Statistical Mechanics of Equilibrium and Non-equilibrium*, Aachen 1964, Ed. J. Meixner (N.H.P.C., Amsterdam 1965), p. 126, und die dort zitierten Arbeiten.
- [2] S. CHAPMAN und T. G. COWLING, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases* (Cambridge University Press, 1939, 1960), ch. 16.
- [3] R. KUBO, M. YOKOTA und S. NAKAJIMA, *J. Phys. Soc. Jap.* 12, 1203 (1957).
- [4] M. BORN und H. S. GREEN, *Proc. Roy. Soc. A* 191, 168 (1947).
- [5] K. HUANG, *Statistische Mechanik II* (Hochschultaschenbücherei, Mannheim, Band 69), Kap. 14.
- [6] P. RESIBOIS, *Physica* 31, 645 (1965); P. M. LEWIS, *J. Math. Phys.* 3, 1229 (1962).
- [7] M. L. GOLDBERGER und K. M. WATSON, *Collision Theory* (John Wiley & Sons, Inc., New York 1964), ch. 5.
- [8] T. D. LEE und C. N. YANG, *Phys. Rev.* 113, 1165 (1959).
- [9] A. PAIS und G. E. UHLENBECK, *Phys. Rev.* 116, 250 (1959).
- [10] K. APPERT, Diplomarbeit 1967, Universität Zürich, nicht publiziert.
- [11] J. YVON, *J. Phys. Rad.* 21, 569 (1960); M. H. ERNST, *Physica* 32, 273, Appendix (1966).