

L. D. LANDAU · E. M. LIFSCHITZ

LEHRBUCH  
DER THEORETISCHEN  
PHYSIK

---

X

PHYSIKALISCHE  
KINETIK

VERLAG HARRI DEUTSCH

L. D. Landau · E. M. Lifschitz

## Lehrbuch der Theoretischen Physik

Der Klassiker der gesamten Theoretischen Physik für den Studenten und Wissenschaftler

Band 1/

### Mechanik

unveränderter Nachdruck der 14., korrigierten Auflage 1997, 2011, 231 Seiten, 20 Abbildungen, Leinen,  
ISBN 978-3-8171-1326-2

Band 2/

### Klassische Feldtheorie

unveränderter Nachdruck der 12. Auflage 1992, 2009, 496 Seiten, 25 Abbildungen, Leinen,  
ISBN 978-3-8171-1327-9

Band 3/

### Quantenmechanik

unveränderter Nachdruck der 9. Auflage 1986, 2012, 660 Seiten, 57 Abbildungen, 11 Tabellen, Leinen,  
ISBN 978-3-8171-1328-6

Band 4/

### Quantenelektrodynamik

unveränderter Nachdruck der 7., überarbeiteten Auflage 1991, 2000, 628 Seiten, 23 Abbildungen, Leinen,  
ISBN 978-3-8171-1329-3

Band 5/

### Statistische Physik Teil 1

unveränderter Nachdruck der 8., überarbeiteten Auflage 1991, 2008, 535 Seiten, 78 Abbildungen, 3 Tabellen,  
Leinen,  
ISBN 978-3-8171-1330-9

Band 6/

### Hydrodynamik

korrigierter Nachdruck der 5., überarbeiteten Auflage 1991, 2007, 705 Seiten, 130 Abbildungen, Leinen,  
ISBN 978-3-8171-1331-6

Band 7/

### Elastizitätstheorie

unveränderter Nachdruck der 7. Auflage 1991, 2010, 223 Seiten, 32 Abbildungen, Leinen,  
ISBN 978-3-8171-1332-3

Band 8/

### Elektrodynamik der Kontinua

5., ergänzte Auflage 1990, 265 Seiten, 65 Abbildungen, Leinen,  
ISBN 978-3-8171-1333-0

Band 9/

### Statistische Physik Teil 2

4., überarbeitete Auflage 1992, 604 Seiten, 18 Abbildungen, Leinen,  
ISBN 978-3-8171-1334-7

Band 10/

### Physikalische Kinetik

unveränderter Nachdruck der 2. Auflage 1990, 2012, 480 Seiten, 35 Abbildungen, Leinen,  
ISBN 978-3-8171-1335-4

Das Gesamtwerk ist auch zum günstigen Satzpreis erhältlich.

L. D. Landau · E. M. Lifschitz: **Lehrbuch der Theoretischen Physik**

ISBN 978-3-8171-1336-1

E. M. Lifschitz · L. P. Pitajewski

# Physikalische Kinetik

Mit 35 Abbildungen

Verlag  
Harr  
Deutsch



**Titel der Originalausgabe:**

**Е. М. Ларин и Л. П. Пираевский  
Физическая химия**

**Erschienen im Verlag NAUKA, Moskau 1979.**

**In deutscher Sprache herausgegeben von Doz.-Dr. sc. Gerhard Diener, Dresden und Prof. Dr. habil. Paul Ziesche, Dresden**

**Übersetzt aus dem Russischen von Dr. Gerd Röpke, Rostock (Kapitel I bis IV) und Dr. Thomas Frauenheim, Dubna (Kapitel V bis XII).**

**Wissenschaftlicher Verlag Harrt Deutsch GmbH  
Gräfenstraße 47  
60486 Frankfurt am Main  
verlag@harrt-deutsch.de  
www.harrt-deutsch.de**

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

**Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.org/> abrufbar.**

**ISBN 978-3-8171-1335-4**

**Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.**

**Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdrucks und der Vervielfältigung des Buches – oder von Teilen daraus – sind vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet werden.**

**Zu widerhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.**

**Der Inhalt des Werkes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.**

**Unveränderter Nachdruck der 2. Auflage 1996, 2012.**

**©Wissenschaftlicher Verlag Harrt Deutsch GmbH, Frankfurt am Main, 2012**

**Druck: betz-druck GmbH, Darmstadt <[www.betz-druck.de](http://www.betz-druck.de)>**

**Printed in Germany**

## VORWORT DER HERAUSGEBER ZUR DEUTSCHEN AUSGABE

Mit dem vorliegenden zehnten Band findet das von L. D. LANDAU konzipierte und von seinen Mitarbeitern E. M. LIFSCHITZ und L. P. PITAJEWSKI zu Ende geführte Lehrwerk der Theoretischen Physik seinen Abschluß. Diese Gesamtdarstellung der Theoretischen Physik hat in den vier Jahrzehnten seit Beginn ihres Erscheinens weltweite Verbreitung und Anerkennung gefunden, so daß bereits aus diesem Grunde der nunmehr publizierte letzte Band eine interessierte und bereitwillige Aufnahme finden dürfte.

Dieser Band behandelt Nichtgleichgewichtsprozesse in verschiedenen physikalischen Systemen wie Gasen, Plasmen, Dielektrika, Metallen, Supraleitern und Quantenflüssigkeiten unter einem gemeinsamen Blickwinkel und in einer weitgehend einheitlichen Darstellungsweise. Während es in der einschlägigen Fachliteratur eine ganze Reihe ausgezeichnete Einzeldarstellungen etwa zur kinetischen Gastheorie, zur Plasmaphysik oder zur Festkörpertheorie gibt, dürfte eine solche, einem Lehrbuch der Theoretischen Physik angemessene Gesamtschau der verschiedenen kinetischen Erscheinungen auf der Grundlage eines einheitlichen methodischen Vorgehens nicht sehr häufig anzutreffen sein, zumal sich das vorliegende Buch keineswegs auf die Darstellung grundlegender Prinzipien und Vorstellungen beschränkt, sondern — wie auch die früheren Bände — durchaus den Bogen zu aktuellen und modernen Anwendungen spannt. (Natürlich tragen diese Anwendungen stets Beispielcharakter, da das Buch entsprechend seinem Charakter keine enzyklopädische Vollständigkeit anstrebt.) Wir hoffen als Herausgeber der deutschen Ausgabe daß dieser Band in gleichem Maße wie die vorausgegangenen zu einem Standardwerk der physikalischen Lehrbuchliteratur werden möge.

Herr Prof. E. M. LIFSCHITZ hat die Vorbereitung der deutschen Ausgabe mit Interesse verfolgt und in freundlicher Weise unterstützt. Die Übersetzung wurde von Herrn Dr. G. RÖPKE, Rostock, und Herrn Dr. TH. FRAUENHEIM, z. Z. Dubna, besorgt. Beim Korrekturlesen wurden wir dankenswerterweise von Herrn M. BOREIN und Herrn M. POSSELT unterstützt.

Dresden, Oktober 1982

P. ZIESCHE · G. DIENST

## VORWORT ZUR RUSSISCHEN AUFLAGE

Der vorliegende abschließende Band der „Theoretischen Physik“ befaßt sich mit der physikalischen Kinetik, die im weiten Sinne als mikroskopische Theorie der Prozesse in statistischen Nichtgleichgewichtssystemen verstanden wird.

Im Unterschied zu den Eigenschaften statistischer Gleichgewichtssysteme sind die kinetischen Eigenschaften wesentlich enger mit dem Charakter der mikroskopischen Wechselwirkungen der speziellen physikalischen Objekte verknüpft. Daher ruht die gewaltige Mannigfaltigkeit dieser Eigenschaften und der wesentlich höhere Schwierigkeitsgrad ihrer theoretischen Deutung. Aus diesem Grunde läßt sich auch die Frage nach der Auswahl des Stoffes, welcher in einem allgemeinen Lehrgang der Theoretischen Physik enthalten sein soll, weniger eindeutig beantworten.

Der Inhalt des Buches ist aus dem Inhaltsverzeichnis ersichtlich. Wir wollen in diesem Zusammenhang nur einige Bemerkungen anfügen.

Besondere Aufmerksamkeit wird in diesem Buch der Theorie der Gase als dem vom Prinzip her einfachsten Objekt der kinetischen Theorie gewidmet. Einige Kapitel beschäftigen sich mit der Plasmatheorie — nicht allein im Hinblick auf die physikalische Bedeutung dieses Teiles der Kinetik, sondern auch deshalb, weil viele Aufgaben der Plasmakinetik bis zum Ende gelöst werden können und eine lehrreiche Illustration der allgemeinen Methoden der kinetischen Theorie bieten.

Besonders vielfältig sind die kinetischen Eigenschaften in Festkörpern. Wir mußten uns natürlich bei der Auswahl des Stoffes für die entsprechenden Kapitel auf die allgemeinsten Fragen beschränken, welche die grundlegenden kinetischen Vorgänge und Methoden ihrer Behandlung aufzeigen. Wir möchten in diesem Zusammenhang nochmals unterstreichen, daß dieses Buch Teileines Lehrgangs für Theoretische Physik ist und nicht den Anspruch erhebt, ein Lehrwerk für Festkörpertheorie zu sein.

Im Inhalt dieses Buches gibt es zwei offensichtliche Lücken. Es fehlen die Fragen der Kinetik magnetischer Prozesse und die Theorie der kinetischen Erscheinungen, die mit dem Durchgang schneller Teilchen durch Materie verbunden sind. Diese Lücken sind durch den Mangel an Zeit bedingt, und wir haben uns entschieden, sie in dieser Ausgabe zu belassen, damit die Herausgabe des Buches nicht noch mehr hinausgezögert wird. Wir möchten der Hoffnung Ausdruck geben, daß, obgleich auf diese Weise in dem Buch nicht alles, was erforderlich wäre, enthalten ist, all das, was in ihm enthalten ist, von Interesse und für die Leser von Nutzen sein wird.

Dieses Buch bringt ein Programm zum Abschluß, welches von LEW DAWIDOWITSCH LANDAU vor mehr als vierzig Jahren entworfen wurde. Der gesamte Lehrgang besteht aus folgenden Bänden:

- Band I. Mechanik
- Band II. Klassische Feldtheorie
- Band III. Quantenmechanik (nichtrelativistische Theorie)
- Band IV. Relativistische Quantentheorie
- Band V. Statistische Physik, Teil 1
- Band VI. Hydrodynamik
- Band VII. Elastizitätstheorie
- Band VIII. Elektrodynamik der Kontinua
- Band IX. Statistische Physik, Teil 2
- Band X. Physikalische Kinetik

Es soll darauf hingewiesen werden, daß die Anordnung von Band IX in dieser Reihe dadurch bedingt ist, daß in ihm in beträchtlichem Umfang Kenntnisse aus der Hydrodynamik und der makroskopischen Elektrodynamik benutzt werden.

In der neuen Auflagenreihe, die 1973 begonnen wurde<sup>1)</sup>, sind bisher die Bände I, II, III, V, IX und X erschienen. Band VII kann ohne große Veränderungen wiederaufgelegt werden. Aus dem Band IV, der bisher unter dem Titel „Relativistische Quantentheorie“ herausgegeben wurde, werden die Abschnitte zur schwachen und zur starken Wechselwirkung herausgenommen, und dieser Band wird demnächst als „Quantenelektrodynamik“ wiederaufgelegt. Die Bände VI und VIII, die schon im Verlaufe vieler Jahre nicht wiederaufgelegt wurden, erfordern dagegen eine umfangreichere Überarbeitung und Ergänzung. Wir beabsichtigen, uns mit diesen Dingen in der nächsten Zeit zu befassen.

Unser herzlichster Dank gilt A. F. ANDREJEV, R. N. GRESHT, W. L. GUREWITSCH, J. M. KAGAN, M. I. KAGANOW und I. M. LIFSCHITZ, mit denen wir die in diesem Buch behandelten Fragen erörtert haben.

L. P. GORROW und A. A. RUCHADSE, die das Buch im Manuskript durchgesehen und einige Bemerkungen gemacht haben, sind wir zu Dank verpflichtet.

November 1978

E. M. LIFSCHITZ - L. P. PITAEWSKI

#### ZUR DEUTSCHEN AUSGABE

Die deutsche Übersetzung dieses Bandes wurde von Dr. G. DIERKER redigiert. Wir möchten ihm unseren aufrichtigen Dank für seine Sorgfalt und die im Laufe der Arbeit gemachten wertvollen Bemerkungen aussprechen.

September 1981

E. M. LIFSCHITZ - L. P. PITAEWSKI

<sup>1)</sup> In deutscher Sprache erscheint die neue Reihe seit 1976 (Anm. d. Hrsg.).

# INHALTSVERZEICHNIS

Einge Berechnungen	XIII
<b>Kapitel I. Kinetische Gastheorie</b>	<b>1</b>
§ 1. Die Verteilungsfunktion	1
§ 2. Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts	6
§ 3. Die BOLTZMANN-Gleichung	8
§ 4. Das H-Theorem	12
§ 5. Der Übergang zu makroskopischen Gleichungen	14
§ 6. Kinetische Gleichung für ein schwach inhomogenes Gas	15
§ 7. Wärmeleitfähigkeit von Gasen	22
§ 8. Viskosität von Gasen	25
§ 9. Die Symmetrie der kinetischen Koeffizienten	28
§ 10. Näherungslösungen der kinetischen Gleichung	32
§ 11. Diffusion eines leichten Gases in einem schweren	37
§ 12. Diffusion eines schweren Gases in einem leichten	41
§ 13. Kinetische Erscheinungen in einem Gas im äußeren Feld	43
§ 14. Transporterscheinungen in schwach verdünnten Gasen	49
§ 15. Transporterscheinungen in stark verdünnten Gasen	59
§ 16. Dynamische Herleitung der kinetischen Gleichung	71
§ 17. Die kinetische Gleichung unter Berücksichtigung von Dreierstößen	76
§ 18. Virialentwicklung der kinetischen Koeffizienten	82
§ 19. Fluktuationen der Verteilungsfunktion für ein Gas im Gleichgewicht	85
§ 20. Fluktuationen der Verteilungsfunktion für ein Gas im Nichtgleichgewicht	89
<b>Kapitel II. Die Diffusionsnäherung</b>	<b>94</b>
§ 21. Die FOKKER-PLANCK-Gleichung	94
§ 22. Das schwach ionisierte Gas im elektrischen Feld	98
§ 23. Fluktuationen in einem schwach ionisierten Gas im Nichtgleichgewicht	103
§ 24. Rekombination und Ionisation	108
§ 25. Ambipolare Diffusion	112
§ 26. Die Ionenbeweglichkeit in Lösungen starker Elektrolyte	114
<b>Kapitel III. Das stofffreie Plasma</b>	<b>121</b>
§ 27. Das selbstkonsistente Feld	121
§ 28. Räumliche Dispersion im Plasma	125



§ 29. Die dielektrische Permeabilität des stofffreien Plasmas	128
§ 30. Die LANZAU-Dämpfung	132
§ 31. Die dielektrische Permeabilität des MAXWELL-Plasmas	135
§ 32. Longitudinale Plasmawellen	141
§ 33. Ionenschallwellen	144
§ 34. Die Relaxation einer Anfangstörung	146
§ 35. Das Plasmaschock	150
§ 36. Der adiabatische Einfang von Elektronen	153
§ 37. Das quasinentrale Plasma	158
§ 38. Die Hydrodynamik eines zweitemperaturigen Plasmas	160
§ 39. Solitonen in schwach dispersiven Medien	164
§ 40. Die dielektrische Permeabilität des entarteten, stofffreien Plasmas	171
<b>Kapitel IV. Stöße im Plasma</b>	<b>178</b>
§ 41. Das LANZAU-Schockintegral	178
§ 42. Die Energieübertragung zwischen Elektronen und Ionen	184
§ 43. Die freien Weglänge der Plasmateilchen	186
§ 44. Das LORENTZ-Plasma	188
§ 45. „Runaway“-Elektronen	192
§ 46. Das konvergente Stoßintegral	195
§ 47. Die Wechselwirkung über Plasmawellen	205
§ 48. Die Absorption im Plasma im Grenzfalle hoher Frequenzen	209
§ 49. Die quasilineare Theorie der LANZAU-Dämpfung	212
§ 50. Die kinetische Gleichung für das relativistische Plasma	219
§ 51. Fluktuationen im Plasma	223
<b>Kapitel V. Das Plasma im Magnetfeld</b>	<b>231</b>
§ 52. Die dielektrische Permeabilität des stofffreien kalten Plasmas	231
§ 53. Die Verteilungsfunktion im Magnetfeld	235
§ 54. Die dielektrische Permeabilität des magnetisch aktiven MAXWELL-Plasmas	238
§ 55. Die LANZAU-Dämpfung im magnetisch aktiven Plasma	241
§ 56. Elektromagnetische Wellen im magnetisch aktiven kalten Plasma	247
§ 57. Einfluß der thermischen Bewegung auf die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem magnetisch aktiven Plasma	254
§ 58. Hydrodynamische Gleichungen des magnetisch aktiven Plasmas	258
§ 59. Kinetische Koeffizienten des Plasmas in einem starken Magnetfeld	262
§ 60. Driftähorung	273
<b>Kapitel VI. Theorie der Instabilitäten</b>	<b>283</b>
§ 61. Strahlinstabilität	285
§ 62. Absolute und konvektive Instabilität	288
§ 63. Verstärkung und Undurchlässigkeit	294
§ 64. Instabilität bei schwacher Kopplung zweier Zweige des Schwingungsspektrums	298
§ 65. Instabilität endlicher Systeme	302

<b>Kapitel VII. Dielektrika</b>	305
§ 66. Die Wechselwirkung von Phononen	305
§ 67. Kinetische Gleichung für Phononen in einem Dielektrikum	309
§ 68. Wärmeleitfähigkeit in Dielektrika. Hohe Temperaturen	313
§ 69. Wärmeleitfähigkeit in Dielektrika. Tiefe Temperaturen	319
§ 70. Streuung von Phononen an Verzerrungen	322
§ 71. Hydrodynamik des Phononengases im Dielektrikum	324
§ 72. Schallabsorption im Dielektrikum. Lange Wellen	327
§ 73. Schallabsorption im Dielektrikum. Kurze Wellen	332
<b>Kapitel VIII. Quantenflüssigkeiten</b>	333
§ 74. Kinetische Gleichung für Quantiteilchen in einer Fermi-Flüssigkeit	335
§ 75. Wärmeleitfähigkeit und Zähigkeit einer Fermi-Flüssigkeit	341
§ 76. Schallabsorption in einer Fermi-Flüssigkeit	343
§ 77. Kinetische Gleichung für Quantiteilchen in einer Bose-Flüssigkeit	347
<b>Kapitel IX. Metalle</b>	353
§ 78. Restwiderstand	353
§ 79. Elektron-Phonon-Wechselwirkung	358
§ 80. Kinetische Koeffizienten eines Metalls. Hohe Temperaturen	363
§ 81. Umklappprozesse in einem Metall	367
§ 82. Kinetische Koeffizienten eines Metalls. Tiefe Temperaturen	370
§ 83. Diffusion von Elektronen auf der Fermi-Fläche	378
§ 84. Galvanomagnetische Erscheinungen in starken Feldern. Allgemeine Theorie	383
§ 85. Galvanomagnetische Erscheinungen in starken Feldern. Spezialfälle	388
§ 86. Anomaler Skin-Effekt	393
§ 87. Skin-Effekt im Infrarotbereich	402
§ 88. Helikonwellen im Metall	405
§ 89. Magnetoplasma-Wellen im Metall	408
§ 90. Quantenmillimeter der Leitfähigkeit eines Metalls im Magnetfeld	410
<b>Kapitel X. Diagrammtechnik für Nichtgleichgewichtssysteme</b>	419
§ 91. Master- und Suszeptibilitätsdiagramme	419
§ 92. Grenzwerte Funktionen für das Nichtgleichgewicht	425
§ 93. Diagrammtechnik für Nichtgleichgewichtssysteme	428
§ 94. Selbstenergiefunktionen	433
§ 95. Kinetische Gleichung in Diagrammtechnik	437
<b>Kapitel XI. Supraleiter</b>	443
§ 96. Hochfrequenzeigenschaften von Supraleitern. Allgemeine Formulierung	443
§ 97. Hochfrequenzeigenschaften von Supraleitern. Grenzfälle	449
§ 98. Wärmeleitfähigkeit von Supraleitern	454

Kapitel XII. Kinetik von Phasenübergängen	457
§ 99. Kinetik von Phasenübergängen erster Art, Keimbildung	457
§ 100. Kinetik von Phasenübergängen erster Art, Koaleszenzstadium	462
§ 101. Relaxation des Ordnungsparameters in der Nähe eines Phasenübergangspunktes zweiter Art	469
§ 102. Dynamische Skaleninvarianz	472
§ 103. Relaxation im flüssigen Helium in der Nähe des $\lambda$ -Punktes	474
 Sachverzeichnis	 479

## EINIGE BEZEICHNUNGEN

Verteilungsfunktion der Teilchen  $f$  (Kapitel I–VI); in den Impulsen immer auf  $d^3p$  bezogen.

Verteilungsfunktion als Besetzungszahl quantenmechanischer Zustände der Elektronen und Phononen  $n(\mathbf{p})$  und  $N(\mathbf{k})$  (Kapitel VII, IX–XI); in den Impulsen immer auf  $d^3p/(2\pi\hbar)^3$  bezogen.

Stoßintegral  $St$ , linearisiertes Stoßintegral  $L$ .

Thermodynamische Größen: Temperatur  $T$ , Druck  $P$ , chemisches Potential  $\mu$ , Teilchenzahldichte  $N$ , Gesamtteilchenzahl  $N$ , Gesamtvolumen  $V$ .

Elektrische Feldstärke  $E$ , magnetische Induktion  $B$ , Elektrische Elementarladung  $e$  (Ladung des Elektrons  $-e$ ).

Bei Abschätzungen werden folgende Bezeichnungen benutzt: charakteristische Längen des Problems  $L$ ; atomare Abmessungen, Gitterkonstante  $d$ ; freie Weglänge  $l$ ; Schallgeschwindigkeit  $u$ .

Die Mittelung wird durch spitze Klammern  $\langle \dots \rangle$  oder durch Überstreichen des Buchstaben gekennzeichnet.

Dreidimensionale Vektorindizes werden durch griechische Buchstaben  $\alpha, \beta, \dots$  bezeichnet.

In den Kapiteln III–VI:

Elektronenmasse  $m$ , Ionenmasse  $M$ .

Elektronenladung  $-e$ , Ionenladung  $ze$ .

Thermische Geschwindigkeiten der Elektronen und Ionen

$$v_{Te} = (T_e/m)^{1/2}, \quad v_{Ti} = (T_i/M)^{1/2}.$$

Plasmafrequenz

$$\Omega_e = (4\pi N_e e^2/m)^{1/2}, \quad \Omega_i = (4\pi N_i z^2 e^2/M)^{1/2}.$$

Debye-Radius

$$\alpha_e = (T_e/4\pi N_e e^2)^{1/2}, \quad \alpha_i = (T_i/4\pi N_i z^2 e^2)^{1/2}, \quad \alpha^{-2} = \alpha_e^{-2} + \alpha_i^{-2}.$$

Zyklotronfrequenz

$$\omega_{Be} = eB/mc, \quad \omega_{Bi} = zeB/Mc.$$

Die Hinweise auf Paragraphennummern und Formeln anderer Bände dieses Lehrwerkes sind mit römischen Ziffern versehen:

I — Mechanik, 1981; II — Klassische Feldtheorie, 1981; III — Quantenmechanik, 1979; IV — Relativistische Quantentheorie, 1980; V — Statistische Physik, Teil 1, 1979; VI — Hydrodynamik, 1978; VII — Elastizitätstheorie, 1975; VIII — Elektrodynamik der Kontinua, 1985; IX — Statistische Physik, Teil 2, 1980.

## § 1. Die Verteilungsfunktion

Dieses Kapitel hat die Darlegung der kinetischen Theorie gewöhnlicher Gase aus elektrisch neutralen Atomen oder Molekülen zum Ziel. Diese Theorie befaßt sich mit Nichtgleichgewichtszuständen und Nichtgleichgewichtsprozessen in idealen Gasen. Wir erinnern daran, daß ein Gas als ideal bezeichnet wird, wenn es soweit verdünnt ist, daß sich jedes Molekül in ihm praktisch die gesamte Zeit wie ein freies Teilchen bewegt und mit den anderen Molekülen nur bei den unmittelbaren gegenseitigen Stößen wechselwirkt. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß der mittlere Abstand zwischen den Molekülen  $\bar{r} \sim N^{-1/3}$  ( $N$  ist die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit) als groß im Vergleich zu den eigenen Abmessungen, genauer gesagt, als groß im Vergleich zum Wirkungskreis der zwischenmolekularen Kräfte  $d$  angenommen wird. Der kleine Parameter  $Nd^3 \sim (d/\bar{r})^3$  wird manchmal als Idealitätsparameter für Gase bezeichnet.

Die statistische Beschreibung des Gases geht von der Verteilungsfunktion  $f(t, q, p)$  der Gasmoleküle in ihrem Phasenraum aus. Diese ist im allgemeinen eine Funktion der auf beliebige Art ausgewählten verallgemeinerten Koordinaten eines Moleküls (deren Gesamtheit mit  $q$  bezeichnet wird) und der ihnen zugeordneten verallgemeinerten Impulse (deren Gesamtheit mit  $p$  bezeichnet wird), darüber hinaus im nichtstationären Zustand eine Funktion der Zeit  $t$ . Wir bezeichnen mit  $dr = dq dp$  das Phasenraumelement eines Moleküls,  $dq$  und  $dp$  bezeichnen vereinbarungsgemäß die Produkte der Differentiale aller Koordinaten bzw. aller Impulse. Das Produkt  $f dr$  ist die mittlere Zahl der Moleküle, die sich im gegebenen Element  $dr$  befinden, d. h. deren Werte  $q$  und  $p$  in den gegebenen Intervallen  $dq$  und  $dp$  liegen. Zur Bedeutung des Begriffs eines Mittels in dieser Definition kehren wir später noch einmal zurück.

Obgleich die Funktion  $f$  stets als Dichte der Verteilung in einem Phasenraum definiert sein soll, ist es in der kinetischen Theorie zweckmäßig, sie in Abhängigkeit von geeignet gewählten Variablen auszudrücken, die nicht unbedingt kanonisch konjugierte verallgemeinerte Koordinaten und Impulse sein müssen. Wir wollen zunächst diese Auswahl vereinbaren.

Die Translationsbewegung eines Moleküls ist immer klassisch. Sie wird durch die Koordinaten  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  des Molekülschwerpunktes und den Impuls  $\mathbf{p}$  (oder die Geschwindigkeit  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ ) der Bewegung des gesamten Moleküls beschrieben. In einatomigen Gas sind damit alle Bewegungsmöglichkeiten der Teilchen (Atome) erfaßt. In mehratomigen Gasen besitzen die Moleküle auch Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade.

Die Rotationsbewegung eines Moleküls im Gas ist praktisch ebenfalls immer klassisch.<sup>1)</sup> Sie wird vor allem durch die Angabe des Drehimpulsvektors  $\mathbf{M}$  des Moleküls beschrieben. Für ein zweiatomiges Molekül ist dies ausreichend. Solch ein Molekül stellt einen Rotator dar, der sich in einer Ebene senkrecht zum Vektor  $\mathbf{M}$  dreht. Was den Drehwinkel  $\varphi$  der Molekülachse in dieser Ebene anbelangt, so kann in realistischen physikalischen Problemen die Verteilungsfunktion als unabhängig von diesem Winkel betrachtet werden, d. h., alle Orientierungen eines Moleküls in der angegebenen Ebene sind gleichwahrscheinlich. Dieser Sachverhalt ist mit der schnellen Änderung des Winkels  $\varphi$  bei der Molekülrotation verknüpft und läßt sich in folgender Weise erklären.

Die Geschwindigkeit der Änderung von  $\varphi$  (Winkelgeschwindigkeit der Molekülrotation) ist  $\dot{\varphi} = \Omega = M/I$ . Der Mittelwert dieser Geschwindigkeit ist  $\bar{\Omega} \sim \bar{v}/d$ , wobei  $d$  durch die molekularen Abmessungen und  $\bar{v}$  durch den Mittelwert der Translationsgeschwindigkeiten gegeben sind. Verschiedene Moleküle besitzen nun verschiedene Werte  $\Omega$ , die nach einem bestimmten Gesetz um  $\bar{\Omega}$  verteilt sind. Deshalb werden Moleküle die zu einem Anfangszeitpunkt gleiche Werte für  $\varphi$  besitzen, in ihren  $\varphi$ -Werten sehr schnell auseinanderstreben. Man sagt, daß eine rasche „Vermischung“ bezüglich der Winkel vor sich geht. Es sei zu einem Anfangszeitpunkt  $t = 0$  die Verteilung der Moleküle bezüglich der Winkel  $\varphi = \varphi_0$  (im Intervall von 0 bis  $2\pi$ ) und bezüglich  $\Omega$  durch eine Funktion  $f(\varphi_0, \Omega)$  gegeben. Von dieser trennen wir den  $\varphi$ -unabhängigen Mittelwert ab,

$$f = \bar{f}(\Omega) + f(\varphi_0, \Omega), \quad \bar{f}(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\varphi_0, \Omega) d\varphi_0,$$

so daß  $f(\varphi_0, \Omega)$  eine periodische Funktion des Arguments  $\varphi_0$  mit der Periode  $2\pi$  ist, deren Vorzeichen wechselt und deren Mittelwert verschwindet. Infolge der freien Rotation der Moleküle ( $\varphi = \Omega t + \varphi_0$ ) verändert sich die Verteilungsfunktion bei der weiteren Entwicklung gemäß

$$f(\varphi, \Omega, t) = \bar{f}(\Omega) + f(\varphi - \Omega t, \Omega).$$

Im Verlaufe der Zeit wird  $f$  eine immer schneller oszillierende Funktion von  $\Omega$ . Die charakteristische Oszillationsperiode  $\Delta\Omega \sim 2\pi/t$  wird bereits für die freie Flugzeit (zwischen zwei Stößen) der Moleküle klein im Vergleich zu  $\Omega$ . Alle physikalisch beobachtbaren Größen beinhalten nun eine bestimmte Mittelung der Verteilungsfunktion bezüglich  $\Omega$ . Der Beitrag der rasch oszillierenden Funktion  $f$  jedoch ist bei diesen Mittelungen vernachlässigbar klein. Eben dies gestattet es, die Verteilungsfunktion  $f(\varphi, \Omega)$  durch die winkelmittelte Verteilungsfunktion  $\bar{f}(\Omega)$  zu ersetzen.

Die dargelegten Betrachtungen besitzen augenscheinlich allgemeinen Charakter und beziehen sich auf beliebige rasch veränderliche Größen (Phasen), die Werte in endlichen Intervallen durchlaufen können.

<sup>1)</sup> Wir erinnern daran, daß die Bedingung für die klassische Rotation durch die Ungleichung  $M^2/2I < T$  gegeben ist (mit  $I$  als Trägheitsmoment des Moleküls und  $T$  als Gastemperatur). Diese Bedingung kann bei gewöhnlichen Gasen allenfalls für Wasserstoff und Deuterium bei tiefen Temperaturen verletzt sein.

Wir kehren zu den Rotationsfreiheitsgraden der Moleküle zurück und bemerken, daß in mehratomigen Gasen die Verteilungsfunktion weiterhin von den Winkeln abhängig sein kann, die die Orientierung der Molekülachsen in bezug auf den Vektor  $\mathbf{M}$  festlegen. In Molekülen vom Typ eines symmetrischen Kreisel<sup>1)</sup> ist dies etwa der Winkel zwischen  $\mathbf{M}$  und der Kreiselachse (Präzessionswinkel). Die Verteilungsfunktion kann wiederum als unabhängig von den schnell variierenden Winkeln der Kreiselrotation um die Figurenachs und der Präzessionsrotation dieser Achse um  $\mathbf{M}$  angenommen werden.<sup>2)</sup>

Die Schwingungsbewegung der Atome innerhalb eines Moleküls ist praktisch immer quantisiert, so daß der Schwingungszustand eines Moleküls durch die entsprechenden Quantenzahlen bestimmt wird. Unter gewöhnlichen Bedingungen (bei nicht allzu hohen Temperaturen) sind die Schwingungen jedoch überhaupt nicht angeregt, und das Molekül befindet sich in seinem nullten Schwingungsniveau (Grundzustand).

Im weiteren werden wir in diesem Kapitel mit dem Symbol  $I$  die Gesamtheit aller Variablen bezeichnen, von denen die Verteilungsfunktion abhängt, mit Ausnahme der Schwerpunktskoordinaten des Moleküls (und der Zeit  $t$ ). Vom Volumenelement des Phasenraumes  $d\mathbf{r}$  teilen wir den Faktor  $dV = dx dy dz$  ab, und den restlichen Teil, transformiert in die benutzten Variablen (und abintegriert über die Winkelvariablen, von denen die Funktion  $f$  nicht abhängt), bezeichnen wir mit dem Symbol  $dI$ . Die Größen  $I$  besitzen eine wichtige allgemeine Eigenschaft: Sie sind Bewegungsintegrale, die für jedes Molekül während seiner freien Bewegung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen (in Abwesenheit äußerer Felder) konstant bleiben. Im Ergebnis eines jeden Stoßes verändern sich jedoch im allgemeinen diese Größen. Demgegenüber verändern sich natürlich die Koordinaten  $x, y, z$  des Molekülschwerpunktes im Verlaufe seiner freien Bewegung.

Für das einatomige Gas werden die Größen  $I$  durch die drei Komponenten des Impulses des Atoms  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  gegeben, so daß  $dI = d^3p$  ist. Für das zweiatomige Molekül geht in  $I$ , abgesehen vom Impuls  $\mathbf{p}$ , noch der Drehimpuls  $\mathbf{M}$  ein. Das entsprechende Element  $dI$  kann in der Form

$$dI = 2\pi d^3p_M dM d\omega_M \quad (1.1)$$

dargestellt werden, wobei  $d\omega_M$  das Raumwinkелеlement für die Richtung des Vektors  $\mathbf{M}$  bedeutet<sup>3)</sup>. Für Moleküle vom Typ des symmetrischen Kreisel geht in die Menge der

<sup>1)</sup> Bei der Rotation eines Moleküls vom Typ eines kugelsymmetrischen Kreisel (wie beispielsweise  $\text{CH}_4$ ) bleiben zwei Winkel konstant, die die Orientierung des Moleküls bezüglich der Richtung von  $\mathbf{M}$  (welche mit der Richtung des Vektors der Winkelgeschwindigkeit  $\boldsymbol{\Omega}$  zusammenfällt) bestimmen. Bei der Rotation eines Moleküls vom Typ eines asymmetrischen Kreisel bleibt eine Kombination von Winkeln konstant, welche durch die Erhaltung der Rotationsenergie  $E_{\text{rot}} = M_x^2/2I_x + M_y^2/2I_y + M_z^2/2I_z$  gegeben ist;  $M_x, M_y$  und  $M_z$  sind die Projektionen des konstanten Vektors  $\mathbf{M}$  auf die rotierenden Hauptträgheitsachsen des Moleküls.

<sup>2)</sup> Zum Ausdruck (1.1) kann man gelangen, indem man zunächst  $dI$  in der Form

$$dI = d^3p \delta(\mathbf{M} \cdot \mathbf{M}) d^3M d\omega_M = d^3p \delta(M \cos \Theta) M^2 dM d\omega_M d \cos \Theta d\varphi$$

aufschreibt, wobei  $d\omega_M = d \cos \Theta d\varphi$  das Raumwinkелеlement für die Richtung der Molekülachse ist ( $\Theta$  ist der Winkel zwischen dieser Achse und  $\mathbf{M}$ ). Die  $\delta$ -Funktion bringt zum Ausdruck, daß  $\mathbf{M}$  nur zwei unabhängige Komponenten besitzt (entsprechend der Zahl der Freiheitsgrade für die Rotation eines zweiatomigen Moleküls) — den Drehimpuls  $\mathbf{M}$  senkrecht zur Molekülachse. Nach Integration des angegebenen Ausdrucks über  $d \cos \Theta d\varphi$  erhalten wir (1.1).



Größen  $\Gamma$  auch der Winkel  $\Theta$  zwischen  $\mathbf{M}$  und der Kreiselachse ein. Wir erhalten für das Element

$$d\Gamma = 4\pi^2 d^2\rho M^2 dM d\omega_M d \cos \Theta$$

(Ein Faktor  $2\pi$  rührt von der Integration über den Drehwinkel des Kreisels um seine Achse her, der andere Faktor  $2\pi$  von der Integration über den Winkel der Präzessionsbewegung.)

Das Integral

$$\int f(t, \mathbf{r}, \Gamma) d\Gamma = N(t, \mathbf{r})$$

ist die Dichte der räumlichen Verteilung der Gasteilchen,  $N dV$  ist die mittlere Zahl der Moleküle im Volumenelement  $dV$ . In diesem Zusammenhang müssen folgende Bemerkungen gemacht werden.

Wenn von einem unendlich kleinen Volumenelement  $dV$  gesprochen wird, dann wird darunter, genau genommen, nicht ein mathematisch, sondern ein physikalisch kleines Volumen verstanden, d. h. ein Bereich des Raumes, dessen Abmessungen klein im Vergleich zu den charakteristischen Abmessungen  $L$  des betrachteten Problems, aber gleichzeitig groß im Vergleich zu den Abmessungen der Moleküle sind. Die Aussage, daß sich ein Molekül im gegebenen Volumenelement  $dV$  befindet, bestimmt also die Lage des Moleküls bestenfalls mit einer Genauigkeit des Ortes von der Größenordnung der Molekülabmessungen. Dieser Sachverhalt ist sehr wesentlich. Wären die Koordinaten der Teilchen eines Gases genau bestimmt, dann wäre bei einem Stoß von beispielsweise zwei Atomen eines einatomigen Gases, welche sich auf festgelegten klassischen Trajektorien bewegen, das Resultat des Stoßes auch genau festgelegt. Wenn aber (wie immer in der kinetischen Theorie der Gase) von Atomstößen gesprochen wird, die in einem gegebenen, physikalisch kleinen Volumenelement stattfinden, dann wird wegen der Unbestimmtheit der genauen Lage der Atome zueinander auch das Ergebnis des Stoßes unbestimmt sein, und man kann nur von der Wahrscheinlichkeit dieses oder jenes Ausgangs des Stoßes sprechen.

Wir können jetzt präzisieren, daß wir, wenn wir von der mittleren Teilchendichte sprechen, die Mittelung über das Volumen der auf diese Weise als physikalisch unendlich klein definierten Elemente sowie entsprechendermaßen über Zeiten von der Größenordnung der Laufzeit der Teilchen durch diese Elemente meinen.

Da die Abmessungen der Volumenelemente, bezüglich der die Verteilungsfunktion definiert wurde, groß sind im Vergleich zu den Molekülabmessungen  $d$ , müssen auch die Abstände  $L$ , in denen sich diese Funktion wesentlich ändert, in jedem Falle groß sein im Vergleich zu  $d$ . Dagegen kann das Verhältnis zwischen den Abmessungen der physikalisch unendlich kleinen Volumenelemente und dem mittleren zwischenmolekularen Abstand  $\bar{r}$  im allgemeinen beliebig sein. Es existieren jedoch Unterschiede im Charakter der durch die Verteilungsfunktion definierten Dichte  $N$  in Abhängigkeit von der Größe dieses Verhältnisses. Sind die Abmessungen der Elemente  $dV$  nicht groß im Vergleich zu  $\bar{r}$ , dann ist die Dichte  $N$  auch keine makroskopische Größe. Die Fluktuationen der Zahl der Teilchen, die sich in  $dV$  befinden, sind vergleichbar mit ihrem mittleren Wert. Die Dichte  $N$  wird zu einer makroskopischen Größe lediglich dann, wenn sie in bezug auf Volumina  $dV$  definiert wurde, welche viele Teilchen enthalten. Dann ist die Fluktuation der Teilchenzahl in diesen Volumina relativ klein. Es ist jedoch klar, daß solche eine Definition nur dann möglich ist, wenn auch die charakteristischen Abmessungen des Problems  $L \gg \bar{r}$  sind.

## § 2. Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts

Wir betrachten Stöße zwischen zwei Molekülen, von denen das eine Werte der Größen  $I$  besitzt, die in einem gegebenen Intervall  $dI$  liegen, und das andere Werte im Intervall  $dI_1$ , wobei im Ergebnis des Stoßes die Moleküle  $I$ -Werte annehmen, die in den Intervallen  $dI'$  und  $dI'_1$  liegen. Zur Abkürzung werden wir einfach von Stößen der Moleküle  $I$  und  $I_1$  mit dem Übergang  $I, I_1 \rightarrow I', I'_1$  sprechen. Die Gesamtzahl solcher Stöße, bezogen auf die Zeiteinheit und auf die Volumeneinheit des Gases, ergibt sich als Produkt der Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit (diese Zahl ist gleich  $f(t, \mathbf{r}, I) dI$ ) mit der Wahrscheinlichkeit dafür, daß jedes von ihnen einen Stoß vom betrachteten Typ erfährt. Diese Wahrscheinlichkeit ist in jedem Falle proportional zur Zahl der Moleküle  $I_1$  in der Volumeneinheit (gegeben durch  $f(t, \mathbf{r}, I_1) dI_1$ ) und zu den Intervallen  $dI', dI'_1$  für die  $I$ -Werte beider Moleküle nach dem Stoß. Auf diese Weise läßt sich die Zahl der Stöße mit einem Übergang  $I, I_1 \rightarrow I', I'_1$ , die pro Zeit- und Volumeneinheit vor sich gehen, in der Form

$$w(I', I'_1; I, I_1) f_I dI dI_1 dI' dI'_1 \quad (2.1)$$

darstellen. (Hier und im folgenden entsprechen die Indizes bei den Funktionen  $f$  den Indizes ihrer Argumente  $I: f_I = f(t, \mathbf{r}, I_1)$ ,  $f = f(t, \mathbf{r}, I)$ , usw.) Der Koeffizient  $w$  ist eine Funktion aller in ihm angeführten Argumente  $I^2$ ). Der Quotient aus  $w dI' dI'_1$  und dem Betrag der Relativgeschwindigkeit  $\mathbf{v} - \mathbf{v}_1$  der sich stoßenden Moleküle hat die Dimension einer Fläche und erweist sich als der effektive Wirkungsquerschnitt

$$d\sigma = \frac{w(I', I'_1; I, I_1)}{|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|} dI' dI'_1. \quad (2.2)$$

Im Prinzip kann die Funktion  $w$  nur über die Lösung des mechanischen Stoßproblems von Teilchen, die nach einem gegebenen Gesetz miteinander wechselwirken, bestimmt werden. Einige Eigenschaften dieser Funktion können jedoch schon auf der Grundlage allgemeiner Betrachtungen geklärt werden.<sup>1)</sup>

Bekanntlich besitzt die Stoßwahrscheinlichkeit eine wichtige Eigenschaft, die aus der Symmetrie der Grundgleichungen der Mechanik (klassischer oder quantenmechanischer Fall) bezüglich Zeitumkehr folgt (s. III, § 144). Wir bezeichnen mit  $I^*$  diejenigen Größen, die sich aus den  $I$  bei Zeitumkehr ergeben. Diese Operation ändert die Vorzeichen aller Impulse und Drehimpulse: aus  $I = (\mathbf{p}, \mathbf{M})$  wird  $I^* = (-\mathbf{p}, -\mathbf{M})$ . Da die Umkehr der Zeitrichtung die Zustände „vor“ und „nach“ dem Stoß vertauscht, gilt

$$w(I', I'_1; I, I_1) = w(I^*, I_1^*; I^*, I'^*_1). \quad (2.3)$$

<sup>1)</sup> Die Charakteristika des Anfangs- (i) und des Endzustandes (f) in der Funktion  $w$  werden in der Reihenfolge von rechts nach links angegeben,  $w(f; i)$ , was es auch in der Quantenmechanik üblich ist.

<sup>2)</sup> Wir möchten sofort unterstreichen, daß, obwohl die freie Bewegung der Moleküle als klassisch angenommen wird, dies keineswegs ausschließt, daß für ihre Stöße der Wirkungsquerschnitt quantenmechanisch bestimmt werden muß (wie dies auch gewöhnlich der Fall ist). Die angegebene Herleitung der kinetischen Gleichung hängt nicht von der Natur (klassisch oder quantenmechanisch) der Funktion  $w$  ab.

Wir wissen darauf hin, daß diese Beziehung die Gültigkeit des *Prinzips des detaillierten Gleichgewichts* im Zustand des statistischen Gleichgewichts gewährleistet, demzufolge im Gleichgewicht die Zahl der Stöße mit einem Übergang  $I, I_1 \rightarrow I', I'_1$  gleich der Zahl der Stöße mit dem Übergang  $I'', I''_1 \rightarrow I, I_1$  ist. In der Tat gilt, wenn wir diese Zahlen in der Form (2.1) darstellen,

$$\begin{aligned} w(I', I'_1; I, I_1) f_0 f_{01} dI dI_1 dI' dI'_1 \\ = w(I'', I''_1; I, I_1) f_0 f_{01} dI'' dI''_1 dI dI_1 \end{aligned}$$

wobei  $f_0$  die Verteilungsfunktion für das Gleichgewicht (BOLTZMANN-Verteilung) ist. Das Produkt der Phasenraumelemente  $dI dI_1 dI' dI'_1$  bleibt bei der Zeitumkehr ungeändert. Deshalb können die Differentiale auf beiden Seiten der angegebenen Gleichung weggelassen werden. Weiterhin ändert sich die Energie bei der Ersetzung von  $t$  durch  $-t$  nicht:  $\epsilon(I) = \epsilon(I')$ , wobei  $\epsilon(I)$  die Energie eines Moleküls als Funktion der Größen  $I$  ist. Da die Verteilungsfunktion im Gleichgewicht (für ein ruhendes Gas) nur von der Energie abhängt,

$$f_0(I) = \text{const} \cdot e^{-\epsilon(I)/T}, \quad (2.4)$$

(wobei  $T$  die Temperatur des Gases ist), gilt  $f_0(I) = f_0(I')$ . Schließlich gilt infolge des Energieerhaltungssatzes bei einem Stoß von zwei Molekülen  $\epsilon + \epsilon_1 = \epsilon' + \epsilon'_1$ . Deshalb ist

$$f_0 f_{01} = f_0' f_{01}' \quad (2.5)$$

und die oben angegebene Gleichung ergibt (2.3).

Diese Begründung bleibt natürlich auch für ein Gas richtig, das sich mit der makroskopischen Geschwindigkeit  $\mathbf{V}$  bewegt. Die Verteilungsfunktion im Gleichgewicht lautet in diesem Falle

$$f_0(I) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon(I) - \mathbf{p}\mathbf{V}}{T}\right), \quad (2.6)$$

und (2.5) bleibt wegen der Impulserhaltung bei Stößen  $\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}' + \mathbf{p}'_1$  gültig.<sup>1)</sup>

Wir möchten hervorheben, daß die Gleichung (2.5) nur durch die Art der Abhängigkeit der Verteilung (2.4) oder (2.6) von den Größen  $I$  hedingt ist. Die Parameter  $T$  und  $\mathbf{V}$  können sich hierbei mit dem Ort ändern.

Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts kann auch in einer etwas anderen Formulierung angegeben werden. Hierzu führen wir gemeinsam mit der Zeitumkehr noch eine Inversion, d. h. die Änderung der Vorzeichen aller Koordinaten, durch. Wenn die Moleküle keine hinreichende Symmetrie aufweisen, gehen sie bei der Inversion in stereoisomere<sup>2)</sup> Moleküle über, mit denen sie durch keinerlei starre Drehung des Moleküls in Deckung gebracht werden können.<sup>3)</sup> Mit anderen Worten würde in

<sup>1)</sup> Gleichung (2.6) ergibt sich aus (2.4), indem die Energie eines Moleküls aus dem Bezugssystem  $K_0$ , in dem das Gas ruht, in das Bezugssystem  $K$ , in dem sich das Gas mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{V}$  bewegt, transformiert wird:  $\epsilon_0(I) = \epsilon(I) - \mathbf{p}\mathbf{V} + m\mathbf{V}^2/2$  (vgl. I, (3.5)).

<sup>2)</sup> Gemeintegenommen handelt es sich hier wie in allen weiteren Abschnitten des Buches um einen Spezialfall der Stereoisomerie, die Spiegelbildisomerie (Anm. d. Hrsg.).

<sup>3)</sup> Wir erinnern daran, daß Stereoisomerie bei Molekülen vorliegt, die weder ein Symmetriezentrum noch Symmetrieebenen besitzen.

solchen Fällen die Inversionstransformation eine Ersetzung des Gases durch einen im Grunde genommen anderen (stereoisomeren) Stoff bedeuten und es könnten keinerlei neue Schlussfolgerungen über die Eigenschaften des ursprünglichen Stoffes gezogen werden. Wenn aber die Symmetrie der Moleküle eine Stereoisomerie nicht zuläßt, bleibt bei der Inversion das Gas identisch, und die Größen, die die Eigenschaften des makroskopisch homogenen Gases beschreiben, dürfen sich nicht ändern.

Wir bezeichnen mit  $I^{TP}$  die Gesamtheit der Größen, die aus den  $I$  bei gleichzeitiger Zeitumkehr und Inversion erhalten werden. Die Inversion ändert das Vorzeichen aller gewöhnlichen (polaren) Vektoren, wie etwa des Impulses  $\mathbf{p}$ , und läßt die axialen Vektoren, wie etwa den Drehimpulsvektor  $\mathbf{M}$ , un geändert. Ist  $I = (\mathbf{p}, \mathbf{M})$ , folgt somit  $I^{TP} = (\mathbf{p}, -\mathbf{M})$ . Zusätzlich zu (2.3) erhalten wir die Beziehung<sup>1)</sup>

$$w(I, I_1; I', I_1') = w(I^{TP}, I_1^{TP}; I'^{TP}, I_1'^{TP}). \quad (2.7)$$

Die Übergänge, auf die sich die Funktionen  $w$  auf beiden Seiten der Gleichung (2.3) beziehen, bezeichnet man als *zeitkonjugierte* Übergänge. Sie können nicht im buchstäblichen Sinne als *direkter* und *inverser* Prozeß bezeichnet werden, da sich die Größen  $I$  unterscheiden ( $I$  und  $I'$ ). Für das einatomige Gas kann jedoch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts auch unter Verwendung der direkten und inversen Prozesse formuliert werden. Da in diesem Fall die Größen  $I$  durch die drei Impulskomponenten des Atoms gebildet werden, ist  $I = I^{TP} = \mathbf{p}$ , und aus (2.7) folgt

$$w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) = w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}, \mathbf{p}_1). \quad (2.8)$$

In diesem Falle ist ein „detailliertes Gleichgewicht“ im wörtlichen Sinne vorhanden: Jeder mikroskopische Stoßprozeß wird durch den zu ihm inversen Prozeß ausgeglichen.

Die Funktion  $w$  genügt weiterhin einer allgemeinen Relation, die keine Beziehung zur Symmetrie der Zeitumkehr besitzt. Die Herleitung dieser Relation ist durchsichtiger, wenn sie in der Sprache der Quantenmechanik durchgeführt wird. Wir betrachten hierbei Übergänge zwischen Zuständen, die zu einem diskreten Spektrum gehören, indem wir etwa die Zustände eines Paares von Molekülen, die sich in einem endlichen Volumen bewegen, einführen. Bekanntlich bilden die Wahrscheinlichkeitsamplituden der verschiedenen Stoßprozesse eine unitäre Matrix  $\hat{S}$  (die sogenannte *Streumatrix* oder *S-Matrix*). Die Unitaritätsbedingung lautet  $\hat{S}^\dagger \hat{S} = \mathbf{1}$  oder in expliziter Form unter Verwendung von Matrixindizes (die die verschiedenen Zustände nummerieren)

$$\sum_k S_{ik}^* S_{kj} = \sum_k S_{ki}^* S_{kj} = \delta_{ij}.$$

Inbesondere wird für  $i = j$

$$\sum_k |S_{ki}|^2 = 1.$$

<sup>1)</sup> Wenn unter den Größen  $I$  auch Variable auftreten, die die Orientierung des Moleküls bestimmen, so müssen sich diese beim Übergang zu  $I'$  oder  $I'^{TP}$  auch in bestimmter Weise transformieren. So wird der Präzessionswinkel des symmetrischen Kreisels durch das Produkt  $\mathbf{M} \cdot \mathbf{a}$  gegeben, wobei  $\mathbf{a}$  die Richtung der Molekülachse ist. Diese Größe ändert das Vorzeichen sowohl bei der Zeitumkehr als auch bei der Inversion.