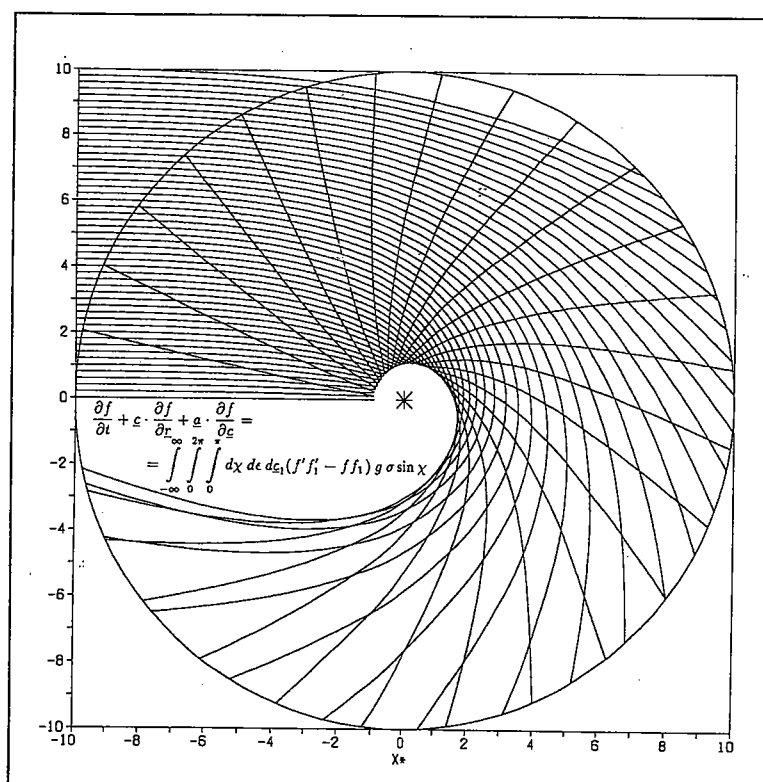


Theoretische Analyse des Boltzmann-Stoßterms der kinetischen Theorie und Berechnung von Transportkoeffizienten



Diplomarbeit
vorgelegt von
Rainer Klages

Institut für Theoretische Physik
Technische Universität Berlin
Juli 1992

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretisch-physikalische Analyse von Boltzmann-Stoßterm und Chapman-Cowling-Stoßintegralen	7
2.1	Herleitung des Boltzmann-Stoßterms und orbiting collisions	8
2.1.1	Heuristische Herleitungen: Stoßterm-Formulierungen	8
2.1.2	Strenge Herleitungen: Zeitskalen	9
2.1.3	Mikroskopische Dynamik: 2-Teilchen-Streuprozesse im Lennard-Jones-Potential	10
2.1.4	Die Problematik von orbiting collisions im Boltzmann-Stoßterm . . .	15
2.2	Neue Methode zur Berechnung von Stoßintegralen und mikroskopische Deutung makroskopischer Transportkoeffizienten	16
2.2.1	Definition von Stoßintegralen	16
2.2.2	Verfahren zur Berechnung von Stoßintegralen	17
2.2.3	Qualitativer und quantitativer Beitrag von orbiting collisions zu den Stoßintegralen	18
2.3	Zusammenfassung und Ausblick	25
3	Effektiver Diffusionskoeffizient und Spektralfunktion für einfache Fluide höherer Dichte	27
3.1	Kinetische Theorie zur Berechnung von Spektralfunktionen	27
3.1.1	Spektralfunktion und quantenmechanische kinetische Gleichungen . .	27
3.1.2	Spezielle Typen von Spektralfunktionen	30
3.1.3	Verfahren zur Ermittlung eines „besten“ Modell-Stoßterms	35
3.2	Methoden zur Berechnung einer relativen Relaxationsfrequenz	37
3.2.1	Boltzmann-Gleichung für Lorentz-Gas und Neutronenstreuung	38
3.2.2	Näherungsverfahren für ω_r und Berechnung von Stoßmatrixelementen	40
3.2.2.1	Reihenentwicklung in niedriger Ordnung	40
3.2.2.2	Berechnung von Stoßmatrixelementen	41
3.2.2.3	Verallgemeinerte Reihenentwicklung	44
3.2.3	Effektiver Diffusionskoeffizient und Vergleich zwischen Variations- und Momentenverfahren	47
3.2.3.1	Effektiver Diffusionskoeffizient	47
3.2.3.2	Variationsverfahren und Momentenverfahren: Vergleich von Methodik und Resultaten	48
3.2.3.3	Spezielle Lösungen: Langzeit-Diffusion und Näherungen der Stoßmatrixelemente	50
3.2.4	Grenzfälle für relative Relaxationsfrequenz und effektiven Diffusionskoeffizienten	54
3.3	Auswertung und Diskussion der Resultate	58

3.3.1	Wellenzahlabhängigkeit	58
3.3.2	Dichteabhängigkeit	64
3.3.3	Temperaturabhängigkeit	69
3.3.4	Vergleich zu experimentellen Daten	75
3.4	Zusammenfassung und Ausblick	84
Anhang		87
A	Neue Methode zur Berechnung von Stoßintegralen: Beschreibung des Algorithmus	87
A.1	Material und Methode	87
A.2	Konfiguration und Justierung	88
A.3	Setup der Simulation	88
A.3.1	Simulation des Streuprozesses	88
A.3.2	Berechnung des Transportquerschnitts $Q^{(2)*}(E^*)$	89
A.3.3	Berechnung des Stoßintegrals $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$	89
A.4	Aufwand, Fehlerabschätzung und Bewertung des Algorithmus	90
B	Berechnung von ω_r und Auflösung von Stoßmatrixelementen	91
B.1	Überprüfung der Näherung eines allgemeinen nichtdiagonalen Stoßmatrixelements	91
B.2	Reihenentwicklung in niedriger Ordnung zur Berechnung von ω_r	92
B.3	Reduzierung von Stoßmatrixelementen auf Chapman-Cowling-Stoßintegrale	93
Literaturverzeichnis		95

Dank gebührt in erster Linie Herrn Prof. Dr. S. Hess, der mein Interesse auf die in der vorliegenden Arbeit behandelte Thematik gelenkt hat und der stets für Fragen zur Verfügung stand. Seine Unterstützung zur Teilnahme an einer Tagung sowie an einem Sommerkurs erwiesen sich ebenfalls als äußerst hilfreich.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch Herrn Dr. W. Loose für viele freundliche Hinweise, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin ist Herrn Dr. Chr. Morkel zu danken für einige fachliche Hinweise und die Zusendung bisher unveröffentlichter experimenteller Daten sowie Herrn Dipl.-Phys. M. Kröger für manchen Tip bei der Rechnerbenutzung.

Zu danken bleibt schließlich dem DAAD für die Vergabe eines Stipendiums, das eine Fortsetzung der hier begonnenen Arbeiten im Rahmen eines Auslandsaufenthaltes ermöglichen wird.

Anmerkung: Das Titelbild stellt die Trajektorien für einen klassischen Streuprozeß im Lennard-Jones (4,2)-Potential dar. Die Resultate stammen aus einer Computersimulation.

Diese Arbeit ist eine leicht korrigierte und erweiterte Fassung der ursprünglichen Diplomarbeit.

Kapitel 1

Einleitung

„[Ludwig Boltzmanns] Ideenkreis spielt für mich die Rolle der wissenschaftlichen Jugendgeliebten, kein anderer hat mich wieder so gepackt...“ [1]

Erwin Schrödinger

Sowohl bei der Herleitung als auch bei der Lösung der Boltzmann-Gleichung (1872) [2, 3] bereitet stets der Boltzmann-Stoßterm, der den Einfluß von 2-Teilchen-Stößen auf die Änderung der aus der Boltzmann-Gleichung zu berechnende Nichtgleichgewichtsverteilungsfunktion beschreibt, die erheblichsten Schwierigkeiten. Allerdings ist gerade er ein Objekt von hohem physikalischen Interesse, wie z.B. das berühmte H -Theorem zeigt, das auf den Eigenschaften des Boltzmann-Stoßterms beruht und nach seiner Veröffentlichung durch Boltzmann heftige Diskussionen ausgelöst hat [4, 5]. Seitdem ist es immer wieder Anlaß für theoretische und experimentelle Untersuchungen und z.T. sogar für neue, ebenfalls kontrovers diskutierte Theorien gewesen [6]. Doch nicht nur Physiker interessieren sich für die Boltzmann-Gleichung; selbst in wissenschaftstheoretischen Kreisen ist die kinetische Theorie Boltzmanns wieder zunehmend Gegenstand von Diskussionen geworden [7].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit der klassischen Boltzmann-Gleichung, wie sie für einfache Fluide geringer bis mittlerer Dichte konzipiert ist [8, 9, 10, 11, 12]. Im Mittelpunkt des Interesses stehen der diese kinetische Gleichung bestimmende Boltzmann-Stoßterm und seine Aufschlüsselung zur Berechnung von Transportkoeffizienten im Nichtgleichgewicht.

Das folgende Kapitel behandelt den ersten Teil der im Titel dieser Arbeit angegebenen Problematik. In einer theoretisch-physikalischen Analyse soll die Korrelation zwischen mikroskopischer Dynamik und makroskopischen Transportkoeffizienten über den Boltzmann-Stoßterm bzw. aus ihm resultierende Größen als Bindeglied studiert werden. Dabei wird einer speziellen Klasse von Streuprozessen, den sogenannten „orbiting collisions“, besondere Beachtung geschenkt, und es wird überprüft, inwieweit sich ein Einfluß derartiger nichtlinearer Phänomene bei Herleitung und Lösung der Boltzmann-Gleichung nachweisen läßt.

Der zweite Teil dieser Arbeit hat die Lösung der Boltzmann-Gleichung zur Berechnung von Spektralfunktionen und verallgemeinerten, sogenannten effektiven Transportkoeffizienten zum Inhalt. Erstmals wird ein spezielles Variationsverfahren durchgeführt, um im Fall von Neutronenstreuung Spektralfunktion und effektiven Diffusionskoeffizienten für einfache Fluide höherer Dichte zu berechnen. Dieses neue Verfahren zur Lösung der Boltzmann-Gleichung wird in der vorliegenden Arbeit verbessert; seine Güte wird nicht nur durch Vergleich mit älteren, arrivierten Methoden überprüft, sondern seinen Resultaten werden auch Daten aus Neutronenstreuexperimenten gegenübergestellt.

Kapitel 2

Theoretisch-physikalische Analyse von Boltzmann-Stoßterm und Chapman-Cowling-Stoßintegralen

In diesem Kapitel soll eine physikalische Analyse des Boltzmann-Stoßterms im Vordergrund stehen. Dies erfordert eine Diskussion von Herleitung und Lösung der Boltzmann-Gleichung: Gängige Verfahren zur Lösung der Boltzmann-Gleichung zerlegen den Boltzmann-Stoßterm in sogenannte Stoßmatrixelemente, die sich durch analytische Auswertung wiederum auf Chapman-Cowling-Stoßintegrale reduzieren lassen (s. dazu auch Kapitel 3 und Anhang B.3). Diese komplizierten Mehrfachintegrale bilden den „Bodensatz“ des Boltzmann-Stoßterms bei den Lösungsverfahren und gehen unmittelbar ein bei der Berechnung von Transportkoeffizienten; sie können i.a. nur mit Computerunterstützung gelöst werden.¹

Ein physikalisches Verständnis des Boltzmann-Stoßterms muß an dessen Sensitivität bzgl. der in ihn eingespeisten mikroskopischen Dynamik des 2-Teilchen-Stoßprozesses ansetzen. Diese Eigenschaft überträgt sich auf die Stoßintegrale, die ein leichter handhabbares Bindeglied zwischen mikroskopischen Teilcheneigenschaften und makroskopischen Transportkoeffizienten darstellen. Bildlich gesprochen, können sie als eine Art Code bezeichnet werden, der Informationen über die Korrelation zwischen diesen beiden Bereichen enthält.

Eine physikalische Analyse der Stoßintegrale bzgl. eines Beitrags mikroskopischer Stoßprozesse sollte allerdings nicht nur eine mikroskopische Deutung makroskopischer Transportkoeffizienten gestatten; auch die Güte des Boltzmann-Stoßterms kann rückwirkend für bestimmte kritische Stoßprozesse überprüft werden. Hier sind die sogenannten „orbiting collisions“ von Interesse, eine bestimmte Klasse von Stoßprozessen, die erst in stark nichtlinearen Systemen (z.B. bei Streuung in einem Lennard-Jones Potential) auftreten und die sich sowohl durch eine komplexe Dynamik als auch durch eine anomal lange Stoßdauer auszeichnen.

Eine Untersuchung der Bedeutung von orbiting collisions in der Boltzmann-Gleichung wird zeigen, daß derartige nichtlineare Phänomene zu Schwierigkeiten bei der Herleitung des Boltzmann-Stoßterms aus statistischen Grundgleichungen führen können (Abschnitt 2.1). Die Auswirkungen dieser Problematik lassen sich über die Formulierung von Stoßintegralen bis zur schrittweisen, computerunterstützten Berechnung derselben verfolgen. Bei einem Vergleich von Resultaten aus alten, bislang stets zur Berechnung von Stoßintegralen verwendeten numerischen Algorithmen mit denen aus einer neuen, erstmals durchgeführten, alternativen Methode wird sich herausstellen, daß orbiting collisions die Temperaturabhängigkeit der Stoßintegrale beeinflussen und sich dort bis zu einem gewissen Grad auch quantitativ

¹Analytische Lösungen für einfache Molekül-Potentiale findet man z.B. in [10, S.394],[11, S.543],[8, S.167].

bemerkbar machen können (Abschnitt 2.2).²

2.1 Herleitung des Boltzmann-Stoßterms und orbiting collisions

Die Betrachtungen sollen für den Rest dieses Kapitels auf die Boltzmann-Gleichung für reine einatomige Gase geringer Dichte, deren 2-Teilchen-Wechselwirkung durch ein Zentralpotential beschrieben werden kann, beschränkt bleiben.

2.1.1 Heuristische Herleitungen: Stoßterm-Formulierungen

In der Literatur findet man zwei verschiedene heuristische Rechtfertigungen von Boltzmann-Gleichung und -Stoßterm: Zum einen handelt es sich um die von Boltzmann selbst erstmals durchgeführte Herleitung [2, 3]. Sein Zugang der Konstruktion des Stoßterms über ein *Stoßzylinder-Modell*, das eine *klassisch-deterministische* Beschreibung des Stoßprozesses über *Trajektorien* mit Streuwinkel χ , Stoßparameter b und Relativgeschwindigkeit g zugrundelegt (vgl. repräsentativ [8, 11]), ist am häufigsten in der Literatur anzutreffen.³ Die Formulierung des Stoßterms über den *differentiellen Wirkungsquerschnitt* $\sigma(\chi, g)$ als Basisgröße wird in der Regel als vollständig äquivalent angesehen. Nur in [10, 14] finden sich alternative Herleitungen, die den klassischen differentiellen Wirkungsquerschnitt als *statistische* Größe zum Ausgangspunkt wählen.⁴ Beide Ansätze führen formal zur Boltzmann-Gleichung, da sich der Strömungsterm (totales Differential der Verteilungsfunktion) unabhängig von mikroskopischen Einflüssen aus statistischen Überlegungen begründen läßt:

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \underline{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{r}} + \underline{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{c}} + \omega_{coll}(f) = 0} \quad (2.1)$$

Gemäß der verschiedenen Heuristiken gelangt man allerdings zu zwei unterschiedlichen Darstellungen für den Boltzmann-Stoßterm:

$$\boxed{\omega_{coll,\sigma} := \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} d\chi d\epsilon d\mathbf{c}_1 (f f_1 - f' f'_1) g \sigma \sin \chi \quad \sigma\text{-Darstellung} ;} \quad (2.2)$$

$$\boxed{\omega_{coll,\chi} := \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} db d\epsilon d\mathbf{c}_1 (f f_1 - f' f'_1) g b \quad \chi\text{-Darstellung} .} \quad (2.3)$$

²Manche Schritte der folgenden physikalischen Analyse des Boltzmann-Stoßterms werden nicht in voller Länge dargestellt, da sie ausführlich anderweitig zu finden sind [13]. Sie sollen hier dennoch erwähnt werden, da sie die theoretische Grundlage und Motivation für die daran anschließende neue Methode zur Berechnung von Stoßintegralen liefern. Die Resultate dieser Methode und technische Details des Algorithmus werden hier erstmals in vollständiger Form präsentiert.

³Dieses Modell führt zu einer Integration in Zylinderkoordinaten bzgl. der genannten Parameter, daher die Bezeichnung Stoßzylinder-Modell.

⁴Daß Boltzmann selbst nicht den differentiellen Wirkungsquerschnitt, sondern den Streuwinkel als zentrale Größe benutzt hat, mag daran liegen, daß der Begriff des differentiellen Wirkungsquerschnitts zu dieser Zeit noch nicht formuliert worden ist [15].

Die Bezeichnung der Größen in obigen Gleichungen ist folgendermaßen gewählt:

$f_{(1)}^{(i)} \equiv f(t, \underline{r}_{(1)}^{(i)}, \underline{c}_{(1)}^{(i)})$: Nichtgleichgewichts-Verteilungsfunktion
$\underline{c}, \underline{c}_1$: Geschwindigkeiten zweier Teilchen vor dem Stoß
$\underline{c}', \underline{c}'_1$: Geschwindigkeiten zweier Teilchen nach dem Stoß
$\underline{g} := \underline{c} - \underline{c}_1, \underline{g}' := \underline{c}' - \underline{c}'_1$: Relativgeschwindigkeiten vor bzw. nach dem Stoß
$\sigma \equiv \sigma(\chi, g)$: differentieller Wirkungsquerschnitt
χ	: Streuwinkel
b	: Stoßparameter
\underline{a}	: Beschleunigung aufgrund einer äußeren Kraft

Im Verlauf dieses Kapitels soll gezeigt werden, daß diese beiden Stoßterm-Formulierungen nicht in allen Details äquivalent sind. Um dies deutlich zu machen, müssen die strengen Herleitungen der Boltzmann-Gleichung untersucht werden.

2.1.2 Strenge Herleitungen: Zeitskalen

Mathematisch und physikalisch korrekte Herleitungen der Boltzmann-Gleichung legen die Liouville-Gleichung der statistischen Mechanik für die Phasenraumdicke zugrunde [9, 12, 16, 17]. Das Verfahren der sogenannten *BBGKY-Hierarchie*⁵ ermöglicht es, sie in ein nichtlineares, nicht geschlossenes Integro-Differentialgleichungssystem für die gesuchten n-Teilchen-Verteilungsfunktionen umzuwandeln. Die erste dieser Hierarchie-Gleichungen bildet den Ausgangspunkt für eine Formulierung der Boltzmann-Gleichung. Allerdings gelingt eine Herleitung derselben nur über Näherungsverfahren sowie unter Verwendung wichtiger einschränkender Annahmen, die folgendermaßen zusammengefaßt werden können [14, S.616]:

1. Stoßzahlansatz

- Das Gas ist hinreichend dünn, sodaß nur Zweierstöße berücksichtigt zu werden brauchen.
- Der Einfluß der äußeren Kraft $\underline{F} = m\underline{a}$ auf den differentiellen Wirkungsquerschnitt kann vernachlässigt werden.
- Die Verteilungsfunktion f soll sich weder innerhalb eines Zeitintervalls von der Größenordnung der Stoßdauer noch innerhalb eines Raumbereiches, dessen Größenordnung durch die Reichweite der zwischenmolekularen Kraft bestimmt wird, merklich ändern.

2. Boltzmannsche Unordnungsannahme („molekulares Chaos“)

Die Korrelation der Geschwindigkeiten zweier Teilchen vor dem Stoß kann vernachlässigt werden.

Im folgenden sollen nur Konsequenzen aus der ersten Annahme interessieren. Man findet, daß in 1.(a) und (c) gleichermaßen die Voraussetzung einer hinreichend kurzen Stoßdauer τ_c enthalten ist: τ_c bezeichnet die Zeitspanne, die ein Teilchen benötigt, um den in 1.(c) beschriebenen Raumbereich, der durch eine geeignete Abschneidenäherung R_0 für das Wechselwirkungspotential gekennzeichnet werden kann, zu durchfliegen.

⁵Das Akronym steht für die Urheber Bogoliubov (1946), Born und Green (1949), Kirkwood (1946,1947) und Yvon (1939), die unabhängig voneinander den Grundstein für dieses Verfahren gelegt haben.

In den meisten Näherungsverfahren, die auf der BBGKY-Hierarchie beruhen,⁶ ist einer Unterscheidung verschiedener Zeitskalen eine entscheidende Rolle zur Auflösung der Hierarchiegleichungen zuzumessen [9, 16, 17]. Bei allen in der Literatur diskutierten Methoden aber muß zumindest folgende Bedingung für eine Herleitung der Boltzmann-Gleichung erfüllt sein [9, 12, 16, 17]:

$$\tau_c \ll \tau, \quad (2.4)$$

wobei τ eine mittlere freie Flugzeit zwischen zwei Stoßprozessen bezeichnet.

Diese Bedingung kann sogar noch ein zweites Mal bei der Formulierung der Boltzmann-Gleichung eingehen, falls man eine Konstruktion des Stoßterms über ein verallgemeinertes Stoßzylinder-Modell bevorzugt (s. dazu die oben angegebene Literatur, insbesondere [17] bzw. [13]). In diesem Fall ermöglicht Gl.(2.4) die Vernachlässigung bestimmter Klassen von Stoßprozessen bzw. Trajektorien bei der Integration im Phasenraum. Es läßt sich allerdings zeigen, daß die im folgenden zu erläuternden orbiting collisions nicht dazu gehören (vgl. Abschnitt 4).

2.1.3 Mikroskopische Dynamik: 2-Teilchen-Streuprozesse im Lennard-Jones-Potential

Die Möglichkeit einer Unterscheidung verschiedener Zeitskalen sowie die Konzeption von Modellen zur Konstruktion des Boltzmann-Stoßterms setzt eine Kenntnis der relevanten mikroskopischen Streuprozesse voraus. Dies erfordert eine angemessene Beschreibung der 2-Teilchen-Wechselwirkung, wie z.B. durch das in **Abb. 2.1** dargestellten Lennard-Jones (12,6)-Potential⁷

$$U(r) := 4\epsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.5)$$

Dieses Modell-Potential hat in der Literatur einen weiten Anwendungsbereich gefunden, obwohl es ursprünglich nur die Wechselwirkung zwischen Edelgasatomen beschreiben sollte [11, 19].

Um die Dynamik des 2-Teilchen-Streuprozesses in einem solchen Potential zu diskutieren, bedient man sich, ausgehend von den entsprechenden (Newtonschen) Bewegungsgleichungen, der üblichen Reduzierung des 2-Teilchen-Problems auf die Bewegung einer reduzierten Masse im Zentralfeld $U(r)$ [10, S.334], [11, S.43], [20, S.30], [19, S.162], [21, S.23]. Bereits für attraktiv-repulsive Potentiale vom Typ des o.g. Lennard-Jones-Potentials lassen sich die Bewegungsgleichungen jedoch nur noch numerisch vollständig lösen.⁸ Qualitativ können mindestens drei Klassen von charakteristischen Streuprozessen unterschieden werden [19, S.160], [23], [24, S.1309]:

1. Normalstreugebiet I:

Gemäß **Abb. 2.2** findet fast nur Vorwärtsstreuung statt ($\frac{\pi}{2} \geq \chi \geq 0$), d.h. der repulsive Teil des Potentials ist maßgebend. Dies gilt im wesentlichen bei hohen Relativgeschwindigkeiten g .

2. „rainbow“-Gebiet II:⁹

Der attraktive Teil des Potentials macht sich bemerkbar und führt, wie **Abb. 2.3**

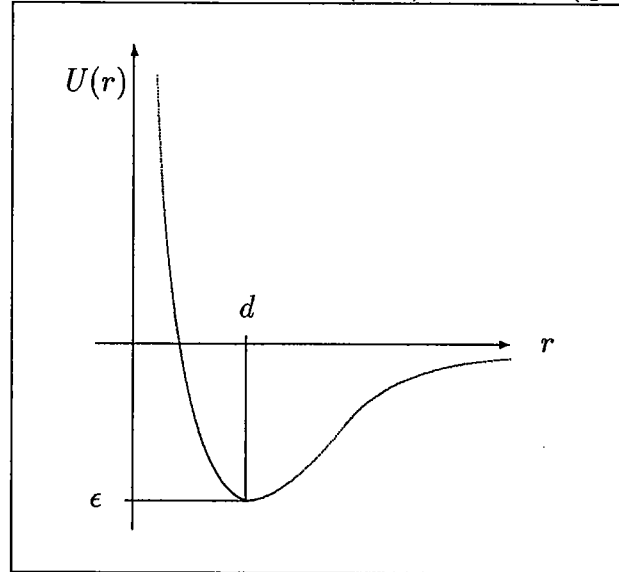
⁶Für eine Klassifizierung der verschiedenen Verfahren zur Auflösung der BBGKY-Hierarchie s. [13].

⁷Die beiden Zahlen in den Klammern stehen für die erste bzw. zweite Potenz in der folgenden Gleichung.

⁸Einen Überblick bzgl. analytischer Lösungen für den Spezialfall rein repulsiver Potentiale liefert [22].

⁹Die Bezeichnung stammt aus der Analogie zur Streuung von Licht in einem Wassertröpfchen, was zur Entstehung eines Regenbogens führt [19, S.173].

Abbildung 2.1: Lennard-Jones-(12,6)-Potential (qualitativ)



deutlich macht, bei abnehmender Relativgeschwindigkeit zu negativen Streuwinkeln $\chi_r < 0$ bzw. Rückwärtsstreuung.

3. orbiting-Gebiet III:

Abb. 2.4 bietet nur eine qualitative Darstellung dieser Art von Streuprozessen (vgl. **Abb. 2.8**). Orbiting collisions zeichnen sich durch beliebige negative Streuwinkel $\chi_{orb} < -\pi$ und eine anomal lange Stoßdauer τ_C aus, da die Teilchen bei hinreichend geringen Relativgeschwindigkeiten „quasi-Einfangprozesse“ ausführen und dabei nahezu beliebig lange umeinander herumkreisen können.^{10 11}

Eine Untersuchung des aus Gl.(2.5) durch Einsetzen in die Newtonschen Bewegungsgleichungen resultierenden effektiven Potentials [19]

$$U_{eff}(r) := U(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2} \quad (2.6)$$

mit dem Drehimpuls

$$L := \mu b g \quad (2.7)$$

in **Abb. 2.5**¹² läßt den Schluß zu, daß orbiting collisions nur bei hinreichend hoher Nicht-linearität des Lennard-Jones-Potentials auftreten können:¹³ Für die Kurvenschar in den einzelnen Bildern ist jeweils der Drehimpuls L der Teilchen variiert worden, die untersten Kurven entsprechen jeweils dem Zustand geringster Rotationsenergie. Das bei höheren Potenzen des Potentials und kleinen Drehimpulsen auftretende Maximum ist maßgebend für

¹⁰I.a. wird ein dritter Stoßpartner anwesend sein müssen, um überschüssige Impulsbeträge zu übernehmen, damit echte gebundene Zustände entstehen können. Umgekehrt werden orbiting collisions bei Annäherung eines dritten Stoßpartners durch 3-Teilchen-Wechselwirkungen gestört.

¹¹Die Bedingungen für und die Charakteristik von orbiting collisions sind bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden [23].

¹²Es wurden in dieser Abbildung bereits sogenannte reduzierte Einheiten verwendet, vgl. Abschnitt 2.2.1.

¹³In [25] ist ein Verfahren zur Klassifizierung attraktiv-repulsiver Potentiale im Hinblick auf die mit ihnen verbundene mikroskopische Dynamik des Streuprozesses angegeben worden; danach wären Lennard-Jones-Potentiale, die orbiting collisions ermöglichen, sogenannte Potentiale „vom Typ 1“. In diesem Artikel werden auch Potentiale diskutiert, die mehrfache orbiting collisions ermöglichen.

Abbildung 2.2: Trajektorie im Normalstreugebiet (qualitativ)

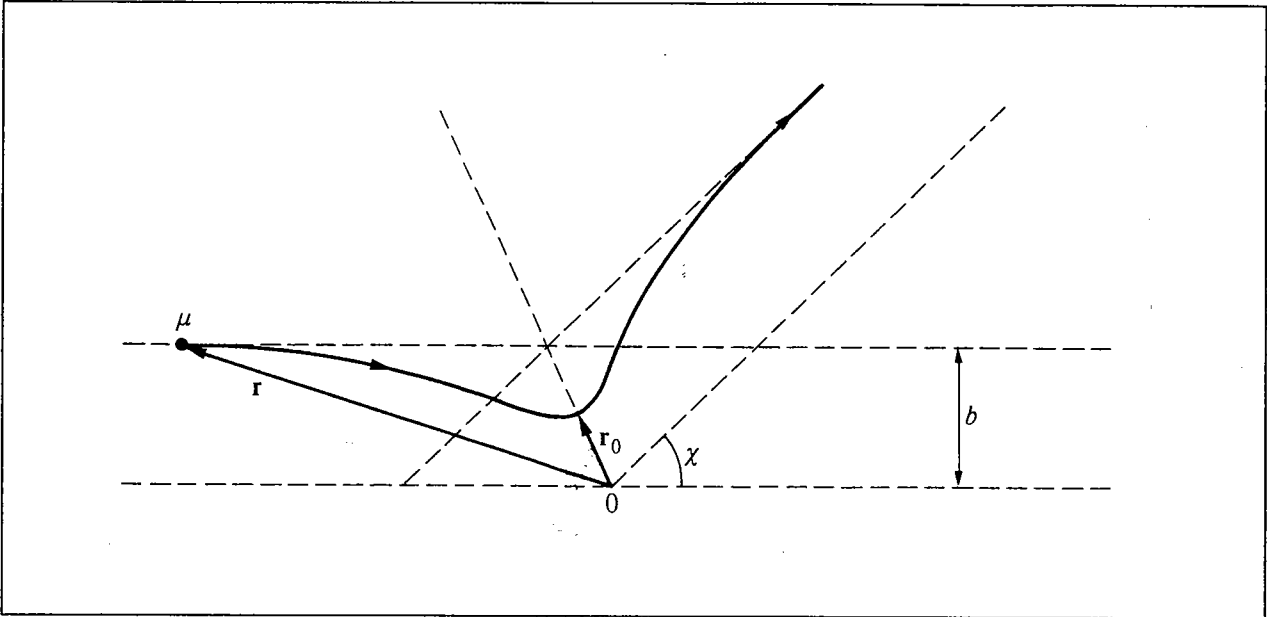


Abbildung 2.3: Trajektorie im rainbow-Gebiet (qualitativ)

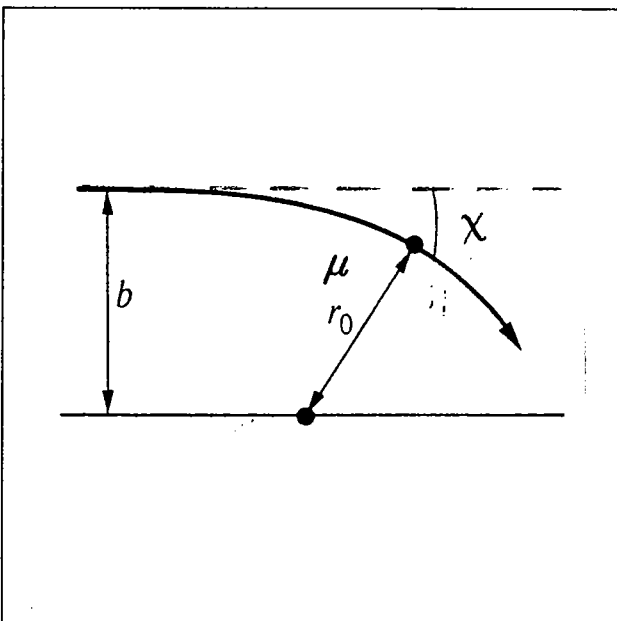
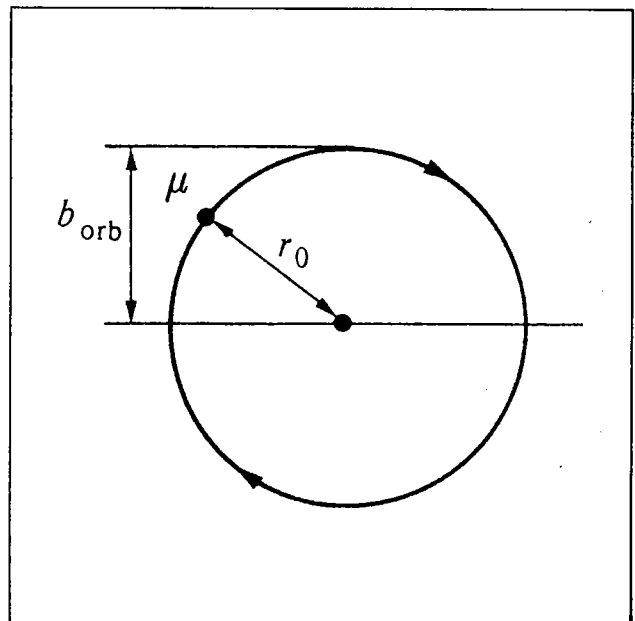


Abbildung 2.4: Trajektorie im orbiting-Gebiet (qualitativ)



die Existenz von orbiting collisions [19, 24]. Bei Lennard-Jones (6,4) z.B. sollte dieser Effekt daher kaum noch zu beobachten sein, für Lennard-Jones (4,2) schließlich fehlt das orbiting collisions verursachende Charakteristikum vollständig.

Abb. 2.7 zeigt, daß orbiting collisions als „Übergangerscheinungen“ zwischen einer „Stabilitätsinsel“ quasi-gebundener Zustände, d.h. von Bewegungen in der Mulde des effektiven Potentials bei einer Gesamtenergie $E \geq 0$, und ungebundenen Zuständen, d.h. Streuprozessen, aufgefaßt werden müssen.¹⁴ Es kann außerdem gezeigt werden [12], [24, S.1310], [13], daß bzgl. Streuwinkel χ und Relativgeschwindigkeit g in der Umgebung von orbiting collisions im Phasenraum eine logarithmische Abhängigkeit besteht gemäß

$$\chi \sim -\ln(g - g_{orb}) \quad ; \quad (2.8)$$

mit g_{orb} werden diejenigen Relativgeschwindigkeiten bezeichnet, für die orbiting collisions überhaupt möglich sind. Kleine Änderungen in den Anfangsbedingungen bewirken also drastische Änderungen in der mikroskopischen Dynamik.¹⁵

Die Berücksichtigung von orbiting collisions bei einer Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnitts durch Lösung der Bewegungsgleichungen liefert nun eine erste konkrete Begründung für die in Abschnitt 2.1 vorgenommene Unterscheidung zwischen σ - und χ -Darstellung: Für rein repulsive Potentiale, in denen die Funktion des Streuwinkels $\chi \equiv \chi(b, g)$ injektiv ist, läßt sich unter Ausnutzung der Teilchenerhaltung leicht zeigen [19, 20, 27], daß die Relation

$$\sigma(\chi, g) = \frac{b}{\sin \chi(b, g)} \frac{db}{d\chi(b, g)} \quad (2.9)$$

gilt, d.h. in diesem Fall wären σ - und χ -Darstellung gemäß Gl.(2.2) und (2.3) äquivalent. Bei attraktiv-repulsiven Potentialen vom Lennard-Jones-Typ dagegen liegt für den Streuwinkel χ keine Injektivität mehr vor, da — verursacht durch rainbow- und orbiting collisions — verschiedene Stoßparameter zu gleichen Streuwinkeln führen können. Dies muß in obiger Gleichung berücksichtigt werden und führt zu [13]

$$\sigma(\chi, g) = \sum_{\substack{b_i, i \neq j, \chi(b_i) = \chi(b_j), \\ \chi(b_j) \equiv \tilde{\chi}(b_i) \pmod{\pi}}} \frac{b_i}{\sin \tilde{\chi}(g, b_i)} \frac{db_i}{d\tilde{\chi}(g, b_i)} \quad , \quad (2.10)$$

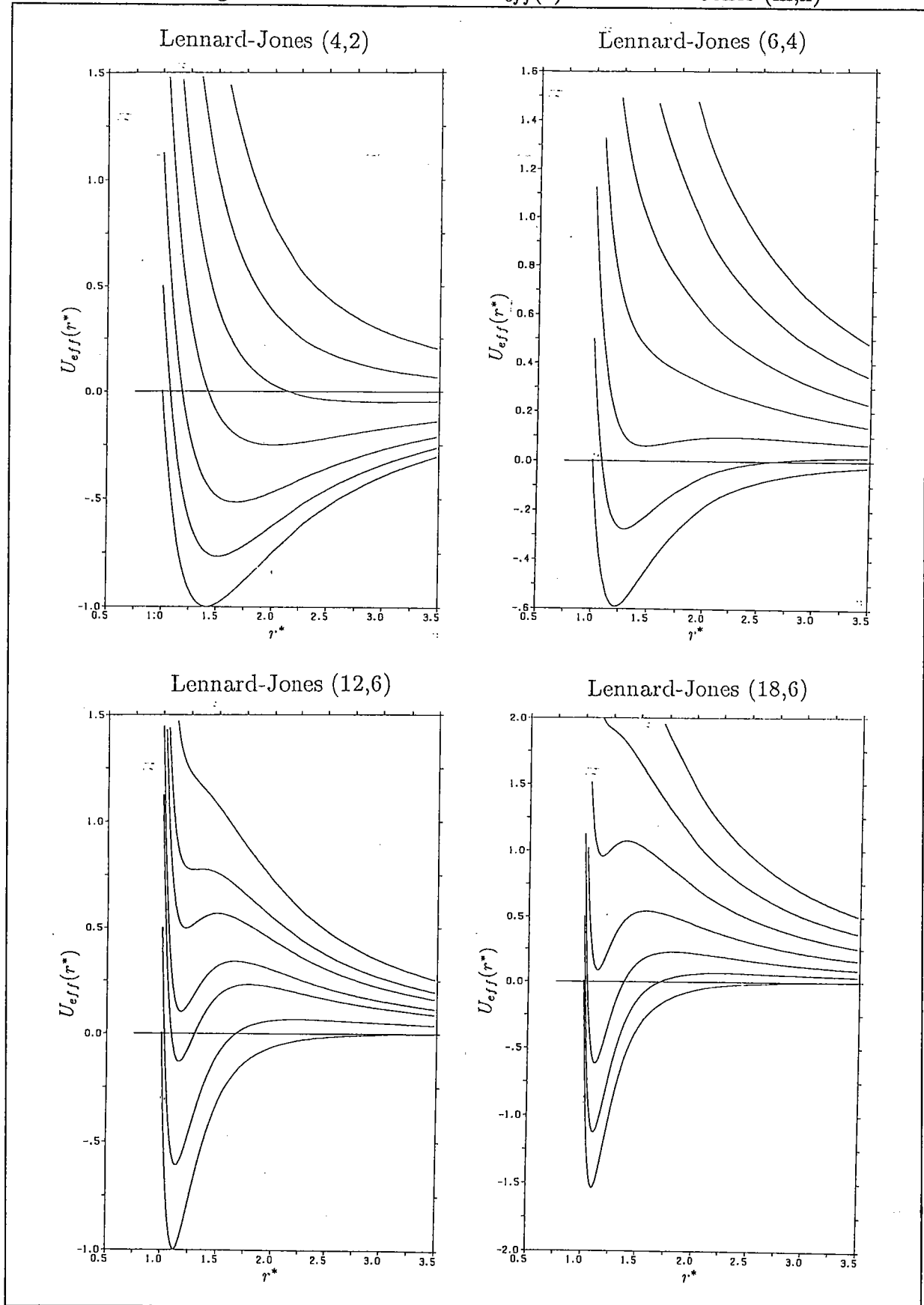
wobei sich der Streuwinkel durch Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen berechnen läßt zu

$$\tilde{\chi}(g, b_i) = \pi - 2b_i \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{b_i^2}{r^2} - \frac{U(r)}{E}}} \quad . \quad (2.11)$$

Aus diesen Gleichungen ist allerdings zum einen nicht mehr unmittelbar ersichtlich, ob die durch orbiting collisions entstehende Reihe für b_i überhaupt konvergiert, d.h. ob auf diese Weise noch sinnvoll ein differentieller Wirkungsquerschnitt formuliert werden kann. Zum anderen erkennt man, daß sich eine unmittelbare Umrechnung zwischen σ - und χ -Darstellung, wie sie durch Gl.(2.9) realisiert werden konnte, nicht mehr ad hoc bewerkstelligen läßt. Dieses Problem ist zwar von einigen Autoren bemerkt worden (vgl. [10, S.343] und die Fußnoten in [8, S.60], [20, S.59]), doch wurden seine Konsequenzen für den Boltzmann-Stoßterm in

¹⁴Erste Untersuchungen lassen vermuten, daß eine lineare Stabilitätsanalyse der Bewegungsgleichungen unter bestimmten Voraussetzungen genau die beiden Gleichungen als Bedingungen für die Fixpunkte des dynamischen Systems liefert, die bislang stets physikalisch „ad hoc“ motiviert als Voraussetzungen für orbiting collisions angegeben wurden [19, S.168] (Fußnote).

¹⁵Über die Bedeutung von orbiting collisions für weitere, sogenannte irreguläre Streuprozesse s. [26].

Abbildung 2.5: Effektives Potential $U_{eff}(r)$ für Lennard-Jones (m,n)

der Literatur bislang nicht diskutiert.¹⁶

Man beachte, daß Gl.(2.9) bzw. (2.10) ein Bindeglied zwischen *deterministischer* und *statistischer* Betrachtungsweise darstellen. Für den Grenzfall einfacher dynamischer Systeme, wie z.B. bei einem Coulomb-Potential, bereitet die Umrechnung keinerlei Schwierigkeiten; allerdings sollte in Betracht gezogen werden, daß eine solche mathematische Beziehung bei hinreichend komplexen Streuprozessen nicht mehr ohne weiteres formuliert werden kann, so daß man sich u.U. für eines der beiden Modelle zu entscheiden hätte [6].

2.1.4 Die Problematik von orbiting collisions im Boltzmann-Stoßterm

Orbiting collisions sind Streuprozesse, die insbesondere die in Abschnitt 2.1.3 angegebene Voraussetzung einer kurzen Stoßdauer τ_c nicht erfüllen. Zur Bedeutung von orbiting collisions im Boltzmann-Stoßterm findet man, unabhängig von der eben diskutierten Beziehung zwischen σ - und χ -Darstellung, nur zwei — widersprüchliche — Stellungnahmen in der Literatur [12, S.51], [18]. Entgegen der Argumentation in [12] läßt sich allerdings zeigen, daß die Beiträge von orbiting collisions bei der durch den Boltzmann-Stoßterm vorgegebenen Integration im Phasenraum durchaus nicht ohne weiteres vernachlässigt werden dürfen [13]. Damit bleibt jedoch die Frage nach einer quantitativen Abschätzung der Bedeutung von orbiting collisions für den Boltzmann-Stoßterm offen.

Es bieten sich vorerst drei Alternativen:

1. Man nimmt das Problem der orbiting collisions ernst. Dies hätte gravierende Auswirkungen auf die zitierten Verfahren zur Auflösung der BBGKY-Hierarchie: Da diese mehr oder minder auf der Voraussetzung einer hinreichend kurzen Stoßdauer τ_c beruhen, müßten sie im Bereich von orbiting collisions fragwürdig erscheinen. Insbesondere muß der Gültigkeitsbereich des Boltzmann-Stoßterms in χ -Darstellung, der auf $\tau_c \ll \tau$ beruht, in Frage gestellt werden.
2. Man hofft, daß orbiting collisions tatsächlich einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zu Boltzmann-Gleichung und -Stoßterm leisten, hält aber noch am bestehenden Boltzmann-Stoßterm in χ -Darstellung fest. Dies könnte z.B. durch eine geeignete neue, zusätzliche Abschneidenäherung für den Stoßterm plausibel gemacht werden. Ohne eine solche Näherung bestünde ein Widerspruch zwischen den Voraussetzungen zur Stoßterm-Konstruktion und der zugrundeliegenden mikroskopischen Dynamik.
3. Anstelle einer Modifikation der χ -Darstellung des Stoßterms berücksichtigt man die σ -Darstellung. Obwohl die Bedeutung einer extrem langen Stoßdauer τ_c für das σ -Modell in der Literatur bislang nicht diskutiert worden ist, ließe sich vermuten, daß aufgrund des statistischen Ansatzes des differentiellen Wirkungsquerschnitts bei der Konstruktion des Stoßterms eine geeignete Mittelung erfolgen würde. Dessen ungeachtet bliebe die tieferliegende Problematik einer anomal langen Stoßdauer auf der Ebene der Auflösung der BBGKY-Hierarchie bestehen, sodaß bei diesem Modell zwar mit einer gegenüber der χ -Darstellung besseren, nicht aber in allen Details adäquaten Beschreibung physikalischer Sachverhalte für Gase im Bereich von orbiting collisions gerechnet werden kann.

¹⁶Allerdings sollte diese Problematik auch bei den aktuellen Untersuchungsmethoden von chaotischen Streuprozessen in Mehrzentrenpotentialen berücksichtigt werden [28].

Diese Problematik wird im folgenden Abschnitt anhand von Chapman-Cowling-Stoßintegralen aufgearbeitet. Stoßintegrale bieten sich als Methode für eine praktische Überprüfung und insbesondere für eine quantitative Abschätzung des Einflusses von orbiting collisions an.

2.2 Neue Methode zur Berechnung von Stoßintegralen und mikroskopische Deutung makroskopischer Transportkoeffizienten

2.2.1 Definition von Stoßintegralen

Erste vollständige Lösungen der Boltzmann-Gleichung erfolgten unabhängig voneinander durch Chapman und Enskog (1917) (vgl.[8, 11, 10, 12]; sie führten auf eine Berechnung von makroskopischen Transportkoeffizienten durch Vorgabe eines mikroskopischen Modell-Potentials. Als Bindeglied zwischen diesen Ebenen wurden sogenannte Chapman-Cowling-Stoßintegrale definiert. Wie auch das anschließende Kapitel zeigen wird, resultieren diese unmittelbar aus Umformungen des Boltzmann-Stoßterms und sollten somit die eben diskutierte Problematik von orbiting collisions im Stoßterm widerspiegeln.

Allgemeine Methoden zur Lösung der Boltzmann-Gleichung, die auf eine Definition von Stoßintegralen führen, werden in der Literatur ausführlich diskutiert [8, 9, 10, 11, 12], sodaß hier nur die Resultate angegeben werden sollen:

Man definiert als Chapman-Cowling-Stoßintegral für reine Gase [10, 11, 12, 19]

$$\Omega^{(\ell,s)}(T) := \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \int_0^\infty d\gamma e^{-\gamma^2} \gamma^{2s+3} Q^{(\ell)}(g) \quad ; \quad (2.12)$$

die Größe

$$Q^{(\ell)}(g) := 2\pi \int_0^\pi d\chi (1 - \cos^\ell \chi) \sigma(\chi, g) \sin \chi \quad (2.13)$$

bezeichnet man als Transportquerschnitt, $\gamma^2 := \frac{m}{4k_B T} g^2$ steht für die reduzierte Relativgeschwindigkeit, T für die Temperatur, m für die atomare Masse, k_B für die Boltzmann-Konstante, und es sind $\ell, s \in \mathbb{N}$.

Als Beispiel zur Verwendung von Stoßintegralen sei der Transportkoeffizient $\eta(T)$, die Viskosität, betrachtet;¹⁷ für sie liefert eine Lösung der Boltzmann-Gleichung in erster Näherung [8, 10, 11, 12]

$$[\eta]_1 = \frac{5k_B T}{8\Omega^{(2,2)}(T)} \quad . \quad (2.14)$$

Für numerische Berechnungen ist es zweckmäßig, obige Gleichungen unter Verwendung der in **Abb.2.1** eingezeichneten Potential-Parameter d und ϵ in dimensionslose Größen, sogenannte reduzierte Einheiten, umzuformen. Man definiert dazu

$$g^* := \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \quad ; \quad E^* := \frac{E}{\epsilon} \quad ; \quad b^* := \frac{b}{d} \quad ; \quad T^* := \frac{k_B T}{\epsilon} \quad . \quad (2.15)$$

Da sich für harte Kugeln Stoßintegrale analytisch berechnen lassen [10, 11, 12, 19], werden Stoßintegrale für beliebige Wechselwirkungspotentiale als Vielfache dieser Hartkugelwerte

¹⁷Analog kann z.B. auch die Wärmeleitfähigkeit λ über das Stoßintegral $\Omega^{(2,2)}(T)$ berechnet werden.

definiert. Speziell für das im folgenden exemplarisch zu diskutierende Stoßintegral $\Omega^{(2,2)}(T)$ erhält man [19, S.297]

$$\Omega^{(2,2)*}(6T^*) = \frac{1}{6T^{*4}} \int_0^{\infty} dE^* e^{-\frac{E^*}{T^*}} E^{*3} Q^{(2)*}(E^*) \quad (2.16)$$

mit der σ -Darstellung

$$Q_{\sigma}^{(2)*}(E^*) := 3 \int_0^{\pi} d\chi (1 - \cos^2 \chi) \sigma^*(\chi, E^*) \sin \chi \quad (2.17)$$

sowie der χ -Darstellung

$$Q_{\chi}^{(2)*}(E^*) := 3 \int_0^{\infty} db^* (1 - \cos^2 \chi(b^*, E^*)) b^* \quad (2.18)$$

Für explizite Rechnungen in der χ -Darstellung (die hier nicht weiter behandelt werden, vgl. [11, 19, 12]) ist zusätzlich noch Gl.(2.11) in reduzierte Einheiten umzuformen. Die Viskosität ergibt sich zu

$$[\eta]_1 = 2.6693 \cdot 10^{-5} \frac{T^{*\frac{1}{2}}}{\Omega^{(2,2)*}(T^*)} \quad (2.19)$$

Im Rahmen der hier durchgeführten Argumentation ist entscheidend, daß die *mikroskopische* Dynamik, die dem Boltzmann-Stoßterm zugrundeliegt, in den Stoßintegralen voll erhalten bleibt. Dies wird durch eine Kontrolle der Rechnungen, aus denen die Stoßintegrale resultieren, ebenso bestätigt wie durch einen oberflächlichen Vergleich der Formeln Gl.(2.2), (2.3) mit Gl.(2.12) und (2.13). Bzgl. der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Problematik dürfen Stoßintegrale also als repräsentatives Untersuchungsobjekt angesehen werden.

Diese Eigenschaft der Stoßintegrale einer Korrelation zwischen mikroskopischen Streuprozessen und makroskopischen Transportkoeffizienten wurde erstmals bei der Entwicklung von Inversionsmethoden ausgenutzt, mit deren Hilfe aus Messungen von Transportkoeffizienten verschiedener realer Gase durch ein numerisches Konvergenzverfahren *ohne* Voraussetzung eines Modell-Potentials punktweise das entsprechende „tatsächliche“ Potential ermittelt werden konnte [19, 29].

2.2.2 Verfahren zur Berechnung von Stoßintegralen

Gemäß σ - und χ -Darstellung ist zwischen zwei verschiedenen Konzepten zur Stoßintegral-Berechnung zu unterscheiden:

1. χ -Verfahren:

In der Literatur wurde stets diese Version für einen Algorithmus bevorzugt (vgl. insbesondere [11, 25, 30, 31, 32, 33]; in [19] findet sich sogar ein Programm-Listing). Die Integration wird in drei Stufen durchgeführt: Zuerst ermittelt man den Streuwinkel durch Lösung der klassischen Bewegungsgleichung gemäß Gl.(2.11). Die Integration über den Stoßparameter b^* führt zum Transportquerschnitt Q^* gemäß Gl.(2.18). Orbiting collisions manifestieren sich als Oszillationsstelle im Q -Integranden sowie durch einen kleinen „Einschnitt“ des Transportquerschnitts bei geringen Geschwindigkeiten [11, 18]. Bei genauer Analyse der einzelnen Integrationschritte läßt sich ein Einfluß von orbiting collisions in den Stoßintegralen vermuten [23].

2. σ -Verfahren:

Diese Version zur Berechnung von Stoßintegralen ist neu und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals durchgeführt; vorläufige Resultate sind bereits in [34] präsentiert worden. Die vollständigen Ergebnisse werden im folgenden ausführlich diskutiert.

Einen Überblick bzgl. σ - und χ -Verfahren zur Berechnung von Ω -Integralen liefert **Tab. 2.1**;¹⁸ bzgl. einer Realisierung des σ -Verfahrens und technischer Details sei auf Anhang A verwiesen.

2.2.3 Qualitativer und quantitativer Beitrag von orbiting collisions zu den Stoßintegralen

Der entscheidende Vorteil von Stoßintegralen im Vergleich zum Boltzmann-Stoßterm ist, daß sie sich schrittweise numerisch integrieren lassen. Dabei kann der Beitrag von orbiting collisions über die verschiedenen Integrationsebenen hinweg bis zur Temperaturabhängigkeit der berechneten Stoßintegrale verfolgt werden. Dies soll zunächst qualitativ am Beispiel des Viskositäts-Stoßintegrals $\Omega^{(2,2)}(T)$ für das Lennard-Jones (12,6)-Wechselwirkungspotential durchgeführt werden.

Abb. 2.6 zeigt exemplarisch Resultate der ersten Integrationsstufe, d.h. die aus der Lösung der Bewegungsgleichungen ermittelten Trajektorien der Streuprozesse sowie die aus der Simulation extrahierten, zugehörigen differentiellen Wirkungsquerschnitte und zum Vergleich experimentelle Resultate für den differentiellen Wirkungsquerschnitt, gewonnen aus Stößen zwischen K und HBr-Atomen [39]. Man erkennt, wie bereits diskutiert, die unterschiedliche Dynamik von Normalstreu-, rainbow- und orbiting-Gebiet. Die verschiedenen Streuprozesse manifestieren sich deutlich im differentiellen Wirkungsquerschnitt: Wie im mittleren Bild zu erkennen ist und durch andere Graphen bestätigt wird, bildet sich eine Abbruchkante, die zu größeren Streuwinkeln wandert, je stärker mikroskopische Rückwärtsstreuung stattfindet. Im orbiting-Gebiet verschwindet dieser Peak am rechten Bildrand, und orbiting collisions tragen statistisch über den gesamten Winkelbereich zum differentiellen Wirkungsquerschnitt bei. Gestrichelt eingezeichnet sind die zur Berechnung des Transportquerschnitts $Q^{(2)*}(E^*)$ relevanten Integranden gemäß Gl.(2.17). Wie das unterste Bild zeigt, stehen diese Resultate qualitativ in sehr guter Übereinstimmung zu experimentellen Daten (vgl. auch weitere Resultate in [40]).²⁰

Das Resultat speziell für $Q^{(2)}(E^*)$ nach Ausführung der zweiten Stufe des Verfahrens zeigt **Abb. 2.7**. Auch hier lassen sich drei zu den verschiedenen Bereichen mikroskopischer Dynamik zugehörige funktionale Abhängigkeiten unterscheiden. Auffallend ist die geringe „Ausbuchtung“ im rainbow-Gebiet, verbunden mit zwei Wendepunkten; hierin dürfte sich die in **Abb. 2.6** beobachtete Abbruchkante manifestieren.

Abb. 2.8 enthält die dritte und letzte Stufe der Integration, die Temperaturabhängigkeit der Stoßintegrale selbst, in diesem Falle nur für $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ in doppeltlogarithmischer Darstellung. Auch hier erkennt man noch ein „3-Phasen-Gebiet“ und einen Wendepunkt, wenn auch schon recht schwach ausgeprägt. **Abb. 2.9** zeigt als Beispiel für eine praktische Anwendung die aus diesen Daten berechnete Viskosität $\eta^*(T^*)$. Bei genauem Hinschauen ist

¹⁸Allerdings erhebt diese keinen Anspruch auf Vollständigkeit; zudem ist die Berechnung quantenmechanischer Stoßintegrale in ihr nicht berücksichtigt worden.

¹⁹Die (soweit vorhanden) hier aufgeführten Fehlerangaben der einzelnen Autoren für das jeweilige χ -Verfahren sollten im Hinblick auf *orbiting collisions* mit Vorsicht betrachtet werden.

²⁰Man beachte, daß bei der untersten Darstellung der differentielle Wirkungsquerschnitt mit $\sin \chi$ multipliziert worden ist.

Tabelle 2.1: Historie der Verfahren zur Berechnung von *Chapman-Cowling-Stoßintegralen*

Autor	Da- tum	Potential	Stoß- integral	Anmerkungen, Literatur	Feh- ler ¹⁹	Klassifi- kation	
Hassé, Cook	1927, 1929	LJ(4,∞), LJ(4,8)	$\Omega^{(2,2)}$	Potentiale vereinfachen Berechnung, aber empirisch ungeeignet; [35]	?	erste Berechnungen gemäß χ -Verfahren	
Kotani, Kihara	1942, 1943	Sutherland	$\Omega^{(1,1)} \dots$, $\dots \Omega^{(2,4)}$	erste ausführliche Berechnung und Anwendung für Sutherland-Spezialfall [36]	?		
de Boer, van Kranendonk	Sept. 1948	LJ(6,12)	$\Omega^{(2,2)}$	Tabelle mit 9 Daten [37]	?		
Hirschfelder, Bird, Spotz, Curtiss	Okt. 1948, 1949, 1954	LJ(6,12), square well, Sutherland	$\Omega^{(1,1)} \dots$ $\dots \Omega^{(4,4)}$	erste ausführliche Berechnung und Anwendung für LJ(6,12) [18], ausführliche Tabellen [11]	0.3%	ausgereifte Methoden gemäß χ Verfahren und Modifikationen; Tabellenwerke und Vergleiche mit Experiment	
Rowlinson	Nov. 1948	LJ(6,12)	$\Omega^{(2,2)}$	Vgl. der Daten[38] mit [18] und Bestätigung	?		
Barker, Fock, Smith	1963	LJ(6,12), Edelgas-potentiale	$\Omega^{(1,1)} \dots$ $\dots \Omega^{(2,3)}$	Methode in [31], Anwendung auf Edelgase	0.2%		
Schramm	1968 1969 1970	LJ(6,10).. ..LJ(6,96) LJ(7,12).. ..LJ(7,48)	$\Omega^{(1,1)} \dots$ $\dots \Omega^{(2,5)}$ $\Omega^{(1,1)}$, $\Omega^{(2,2)}$	Methode in [32], ausführliche Tabellen in [33]	$\approx 0.1\%$		
Maitland, Rigby, Smith, Wakeham	1981	LJ(6,12), weitere Potentiale	$\Omega^{(1,1)} \dots$ $\dots \Omega^{(2,5)}$	Listing des Algorithmus' sowie ausführliche Tabellen in [19]	0.1%		
Rainwater, Holland, Biolsi	1982, 1983, 1986	Hulbert-Hirschfelder-Potential	$\Omega^{(1,1)}$, $\Omega^{(2,2)}$	für verschiedene Potentiale konzipierter, anwendungsorientierter, effizienter Algorithmus [25, 30]	< .01%		
diese Arbeit	1991, 1992	LJ(6,12)	$\Omega^{(2,2)}$	Prototyp, erweiterbar für polyatomare Gase; Hinweis auf Manifestation nichtlinearer Dynamik [34]	$\approx 1\%$		erste Berechnung gemäß σ -Verfahren

Abbildung 2.6: Trajektorien der Streuprozesse und differentieller Wirkungsquerschnitt $\sigma^*(\chi^*)$ für σ -Verfahren in Lennard-Jones (12,6) (1.Stufe)

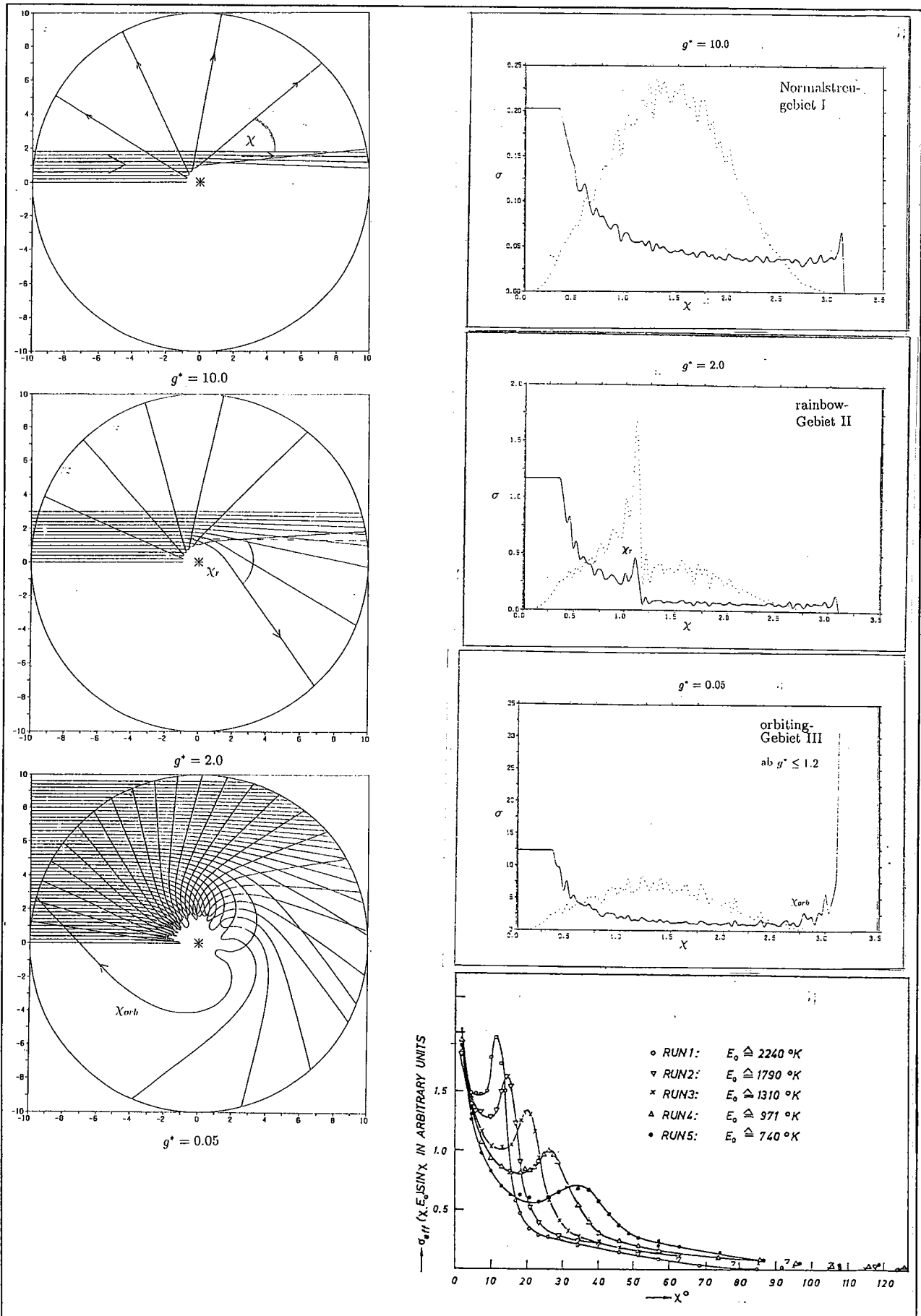


Abbildung 2.7: Transportquerschnitt $Q^{(2)*}(T^*)$ für σ -Verfahren in Lennard-Jones (12,6) (2.Stufe)

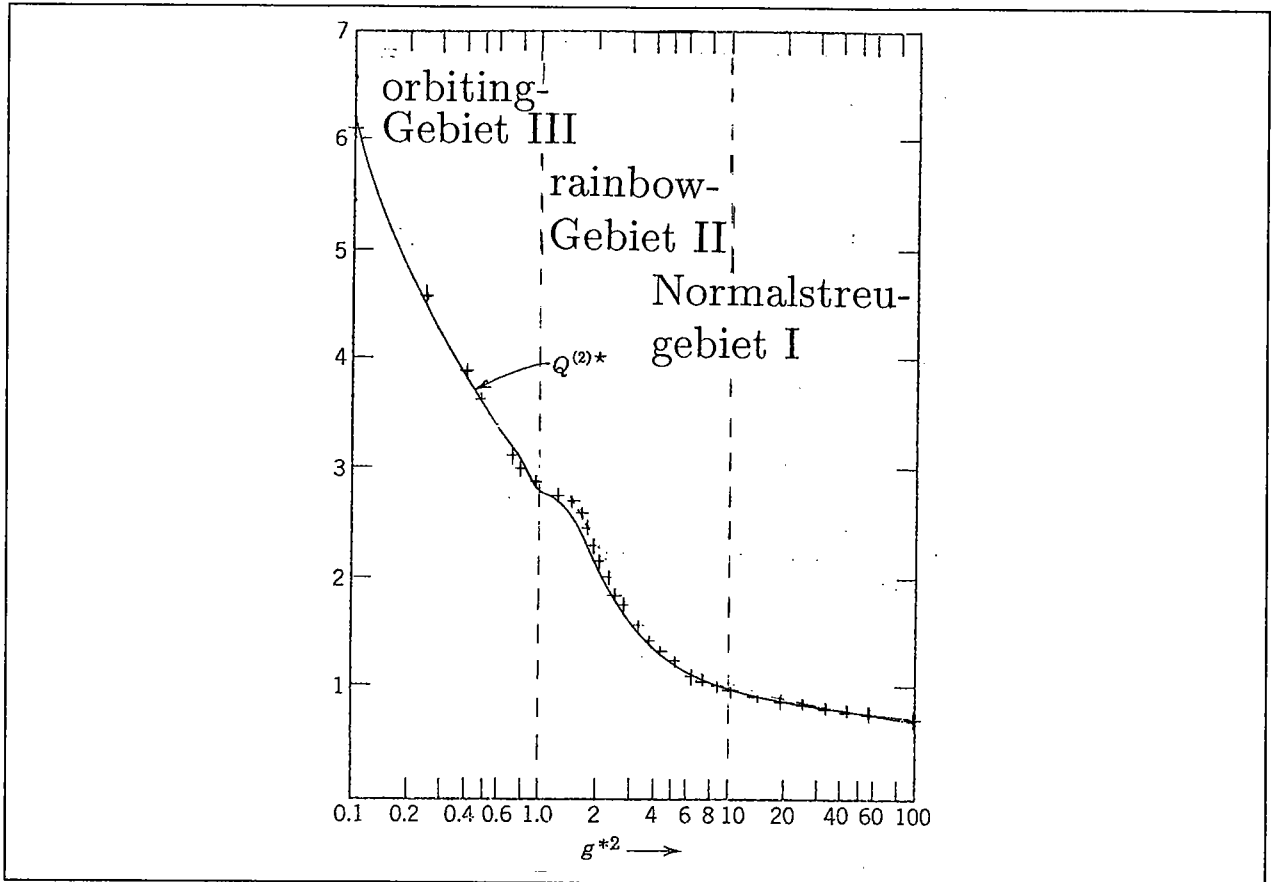


Abbildung 2.8: Stoßintegral $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ für σ -Verfahren in Lennard-Jones (12,6) doppeltlogarithmisch (3.Stufe)

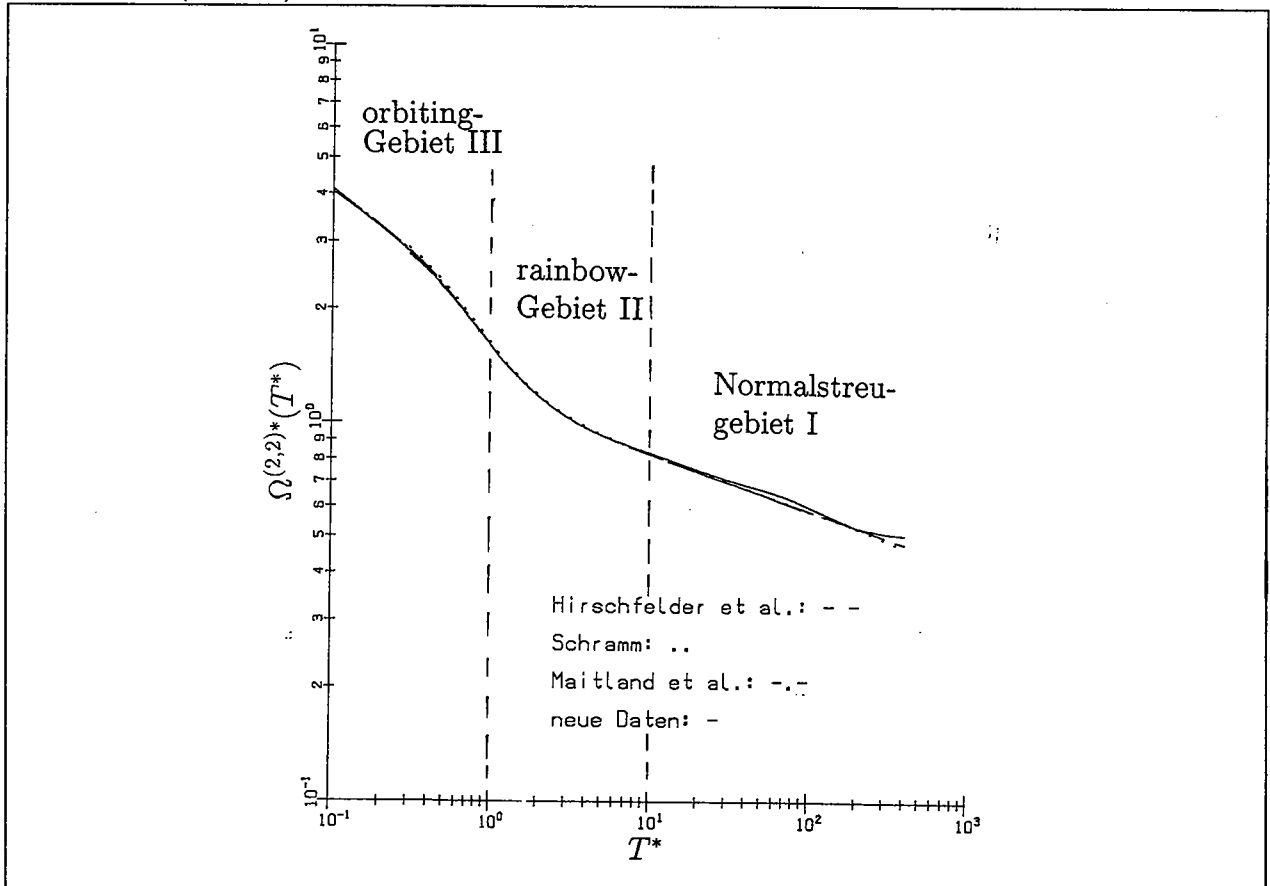


Abbildung 2.9: Viskosität $\eta^*(T^*)$ für σ -Verfahren in Lennard-Jones (12,6)

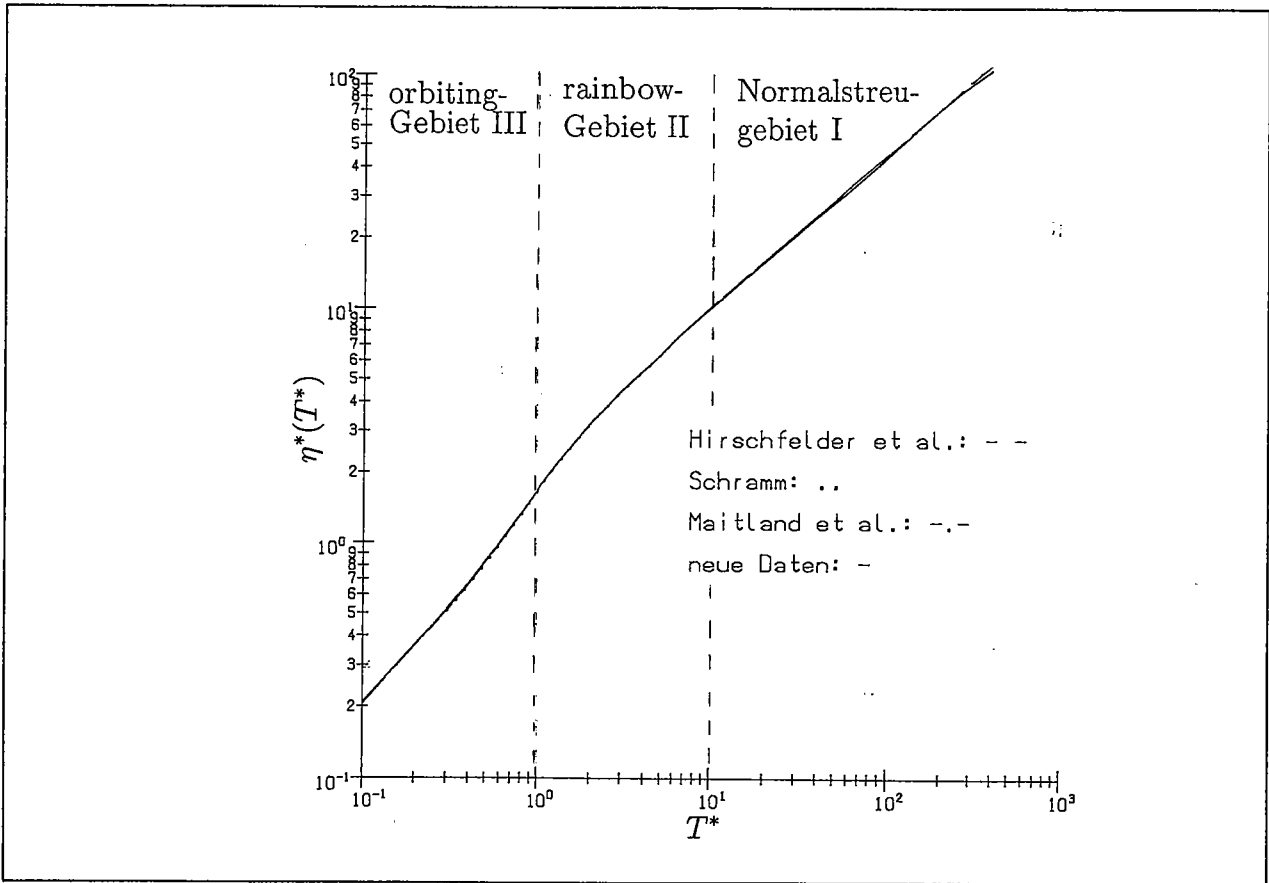


Abbildung 2.10: Stoßintegral $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ für σ -Verfahren in Lennard-Jones (12,6) halblogarithmisch, quantitativer Vergleich zu Literaturdaten

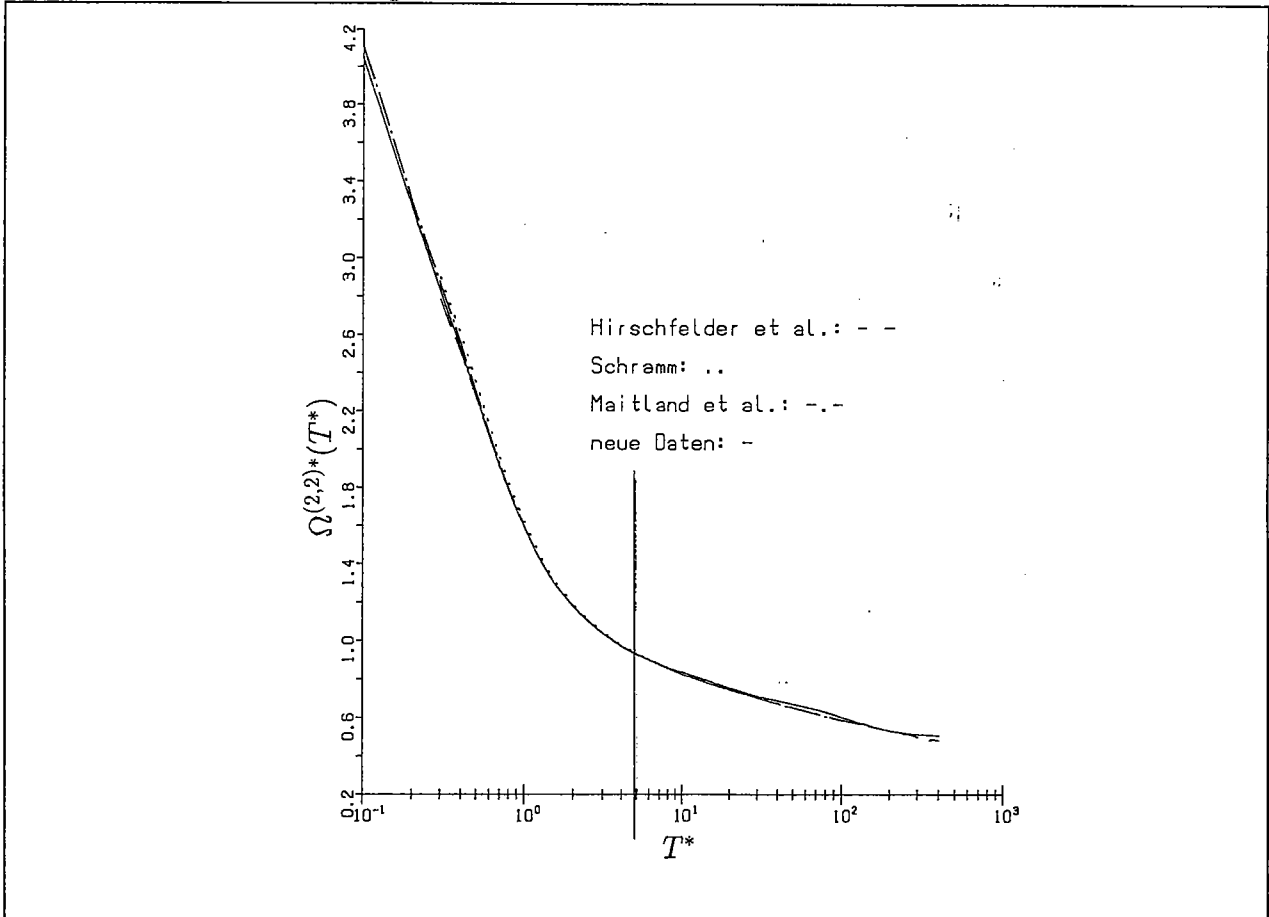
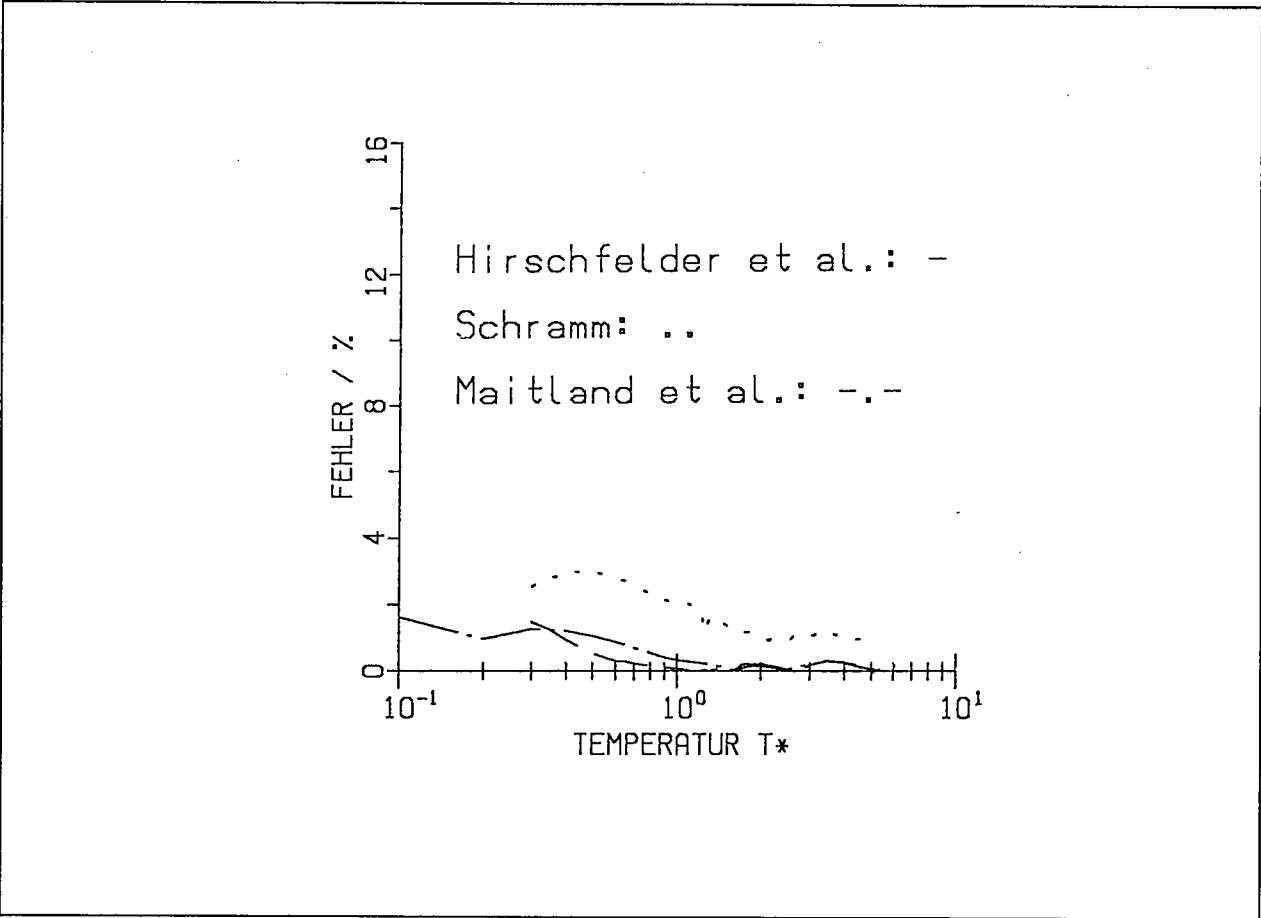


Abbildung 2.11: Vergleich der prozentualen Abweichungen zwischen σ - und χ -Verfahren für $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$



noch eine geringe Unregelmäßigkeit in der Temperaturabhängigkeit zu entdecken. In **Abb. 2.10** ist die für die Darstellung der Stoßintegrale übliche halblogarithmische Auftragung gewählt worden, welche zwar die Präsenz der drei verschiedenen Streugebiete verwischt, dafür aber einen genaueren quantitativen Vergleich zu verfügbaren Literaturdaten ermöglicht [11, 19, 32, 33]. Die Resultate des neuen σ -Verfahrens sollten für $T^* \leq 5$ bis zu 1 % vertrauenswürdig sein; Abweichungen bei höheren Temperaturen sind auf eine mangelnde Anzahl von Stützstellen bei der letzten Integrationsstufe zurückzuführen und könnten mit entsprechendem Zeitaufwand korrigiert werden. Besonderer Wert wurde nur auf Daten für geringe Temperaturen gelegt: Über Rückverfolgung der einzelnen Integrations Schritte kann jedem Wert des Stoßintegrals zu jeder Temperatur schwerpunktmäßig ein charakteristischer Streuprozeß bei einer bestimmten Relativgeschwindigkeit zugeordnet werden. Auf diese Weise läßt sich zeigen, daß orbiting collisions quantitativ bei der Berechnung von Stoßintegralen für tiefe Temperaturen eingehen müssen (vgl. dazu die in **Abb. 2.9 - 2.10** eingezeichneten Grenzen).

Abb. 2.11 zeigt die einzelnen Abweichungen zwischen den Resultaten des σ -Verfahrens und den untersuchten Literaturdaten im Bereich $T^* \leq 5$. Man erkennt geringe systematische Abweichungen nicht nur zwischen σ - und χ -Verfahren, die maximal 3% betragen und mit abnehmender Temperatur größer werden, sondern auch der χ -Verfahren untereinander. Dies mag auf den verschiedenen Methoden zur Integration der bei der χ -Darstellung auftretenden Oszillationsstelle, verursacht durch orbiting collisions, beruhen [23]. Die Resultate des σ -Verfahrens scheinen hier einen geeigneten Mittelwert zu bilden, was in der statistischen Definition des differentiellen Wirkungsquerschnitts begründet liegen dürfte, da hier, unabhängig von der genauen Gestalt der Trajektorie und der Anzahl der gegenseitigen Umkreisungen der Teilchen, nur interessiert, wieviele Teilchen jeweils in welches Raumwinkelelement gestreut werden. Somit geht an dieser Stelle eine unterschiedliche physikalische Information über den mikroskopischen Streuprozeß bei der Berechnung der Stoßintegrale ein.

Auf der Grundlage dieser Betrachtungen und den in **Tab. 2.1** angegebenen Genauigkeiten für die dargestellten Resultate ist zu vermuten, daß sich in diesem Bereich tatsächlich die aus den unterschiedlichen Darstellungen des Boltzmann-Stoßterms resultierenden Unstimmigkeiten, verursacht durch orbiting collisions, manifestieren (*orbiting-Effekt*). Man erhält auf diese Weise einen quantitativen Maßstab, wie sich σ - und χ -Darstellung voneinander unterscheiden. Allerdings sind die ermittelten Abweichungen um 2% so klein, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen der zugrundeliegenden, auf verschiedenen Näherungsmethoden beruhenden kinetischen Theorie liegen. Zusätzlich müssen noch mögliche quantenmechanische Effekte bei tiefen Temperaturen, die sich, wie Abschätzungen am Beispiel von Edelgasen zeigen, ebenfalls in dieser Größenordnung bewegen, berücksichtigt werden.

Dies kann dazu motivieren, sich der Berechnung quantenmechanischer Stoßintegrale zuzuwenden, wo orbiting collisions eine stärkere Bedeutung zukommen sollte. Wie erste Untersuchungen der vorliegenden Literatur zeigen, gibt es Hinweise darauf, daß in diesem Bereich orbiting collisions tatsächlich eine bedeutendere Rolle spielen [34, 41].

2.3 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Kapitels war es, anhand einer physikalischen Analyse des Boltzmann-Stoßterms und der unmittelbar mit ihm verknüpften Stoßintegrale nachzuweisen, daß eine Korrelation zwischen mikroskopischen Streuprozessen und makroskopischen Transportkoeffizienten besteht.

Zuerst wurde darauf hingewiesen, daß in allen gängigen Herleitungen der Boltzmann-Gleichung Zeitskalen eine entscheidende Rolle spielen, insbesondere eine Differenzierung zwischen Stoßzeit und Stoßdauer. Per definitionem verletzen orbiting collisions diese Unterscheidung (Stoßdauerproblematik). Ebenso wurde bemerkt, daß in allen strengen Herleitungen die χ -Darstellung des Boltzmann-Stoßterms unter Benutzung des Stoßzylinder-Modells formuliert worden ist.

Eine Überprüfung dieses Modells bestätigt einen prinzipiellen Beitrag von orbiting collisions zum Stoßterm, der aus der Stoßterm-Formulierung selbst allerdings nicht quantitativ abgeschätzt werden kann. Daher wurde eine Analyse von Stoßintegralen vorgeschlagen, welche bei der Berechnung von Transportkoeffizienten durch Lösung der Boltzmann-Gleichung definiert werden und charakteristische Eigenschaften des Stoßterms repräsentieren. Erstmals wurde die in Abschnitt 2.1 angegebene σ -Darstellung verwendet, um mit Hilfe eines neuen Algorithmus $\Omega^{(2,2)}(T)$ zu berechnen, und es wurden Resultate für die verschiedenen Integrationsstufen präsentiert.

Qualitative Analysen der numerischen Resultate förderten einen geringen „orbiting-Effekt“ zu Tage, d.h. eine Manifestation der Änderung des mikroskopischen Streuprozesses in den makroskopischen Stoßintegralen bzw. Transportkoeffizienten, für die orbiting collisions verantwortlich zeichnen. Zudem läßt sich nachweisen, daß orbiting collisions insbesondere bei geringen Temperaturen einen Beitrag zu den Stoßintegralen leisten müssen.

Quantitativ wurden geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Literaturwerten und den neu berechneten Stoßintegralen bei tiefen Temperaturen (orbiting-regime) festgestellt, die als Auswirkungen von orbiting collisions in den Stoßintegralen bzw. als Unstimmigkeit zwischen σ - und χ -Darstellung gedeutet werden können. Eine grobe Abschätzung des quantitativen Anteils von orbiting collisions in den Stoßintegralen stellte diesen als vergleichsweise gering, d.h. zumindest innerhalb der Fehlergrenzen der kinetischen Theorie liegend, heraus.

Orbiting collisions dürfen als Ausdruck der hohen Nichtlinearität des Lennard-Jones-(12,6)-Potentials in den Newtonschen Bewegungsgleichungen gewertet werden. Ihre Spur läßt sich, wie gezeigt wurde, in der Boltzmann-Gleichung von der Herleitung bis zur Lösung derselben verfolgen. Allerdings muß der Beitrag von orbiting collisions im klassischen Bereich für $\Omega^{(2,2)}(T)$ -Integrale als so gering angesehen werden, daß er sich, zumindest für die hier diskutierte physikalische Situation, praktisch nicht verifizieren läßt — nichtlineare orbiting collisions tauchen nur unterschwellig in klassischen Stoßintegralen vom Typ $\Omega^{(2,2)}(T)$ auf, sie „schlagen nicht durch“.²¹ Insofern kann diese Untersuchung in guter Näherung vorerst auch als eine Bestätigung der klassischen Boltzmann-Gleichung im behandelten Parameter-Bereich verstanden werden — die Gefährdung durch orbiting collisions macht sich hier rein quantitativ nicht in entscheidendem Maße bemerkbar.²²

²¹Erfolgversprechender könnte es sein, die Berechnung von Transportkoeffizienten zu analysieren, die anerkanntermaßen sensitiver bzgl. des zugrundeliegenden Potentials sind, wie z.B. der Thermodiffusionsfaktor für Gasgemische [15]: Eine Graphik für die Temperaturabhängigkeit [19, S.346] zeigt tatsächlich erhebliche Schwankungen und anomales Verhalten bei geringen Temperaturen. Allerdings ist die Berechnung des Thermodiffusionsfaktors auch erheblich aufwendiger.

²²Boltzmann selbst war vorsichtig genug, die Voraussetzungen bei seiner Version einer Herleitung der nach ihm benannten Gleichung so eng zu setzen, daß die Existenz von orbiting collisions von vornherein ausgeschlossen ist, vgl. [3, S.99]: „Wir schließen solche Wirkungsgesetze, wo die Moleküle dauernd beisammen bleiben können, obwohl dieselben besonders interessant sind ... doch Einfachheit halber aus ...“

Allerdings steht nunmehr sowohl theoretisch (Stoßterm-Analyse) als auch praktisch (Verfahren zur Stoßintegral-Berechnung) ein Konzept bereit, um komplexere Problematiken angehen zu können, wo die hier diskutierten orbiting collisions oder ähnliche nichtlineare Phänomene eher durchschlagende Wirkung zeigen könnten:

Chaotische Streuprozesse in Mehrzentrenpotentialen sind z.Zt. Gegenstand aktueller Forschung [28, 42]; z.T. sind auch schon Streuprozesse zwischen Atom und Hantelmolekül mit Methoden nichtlinearer Dynamik behandelt worden (für Literaturhinweise s. [42]).

Die Theorie der Boltzmann-Gleichung für polyatomare Gase ist bereits früher sorgfältig ausgearbeitet worden [43]. Bis auf wenige Arbeiten, die sich z.T. drastischer Näherungsmethoden zur Vereinfachung der Stoßintegrale bedienen und die alle auf der χ -Darstellung beruhen [44], sind bislang jedoch keine rein numerischen bzw. auf Computersimulationen basierenden Rechnungen vorgenommen worden.

Unabhängig von den diskutierten potentialabhängigen Streuprozessen vom orbiting-Typ verspricht die Untersuchung der Kopplung zwischen translatorischen und rotatorischen Freiheitsgraden besonders interessant zu werden. Dies kann z.B. an einem in [45] vorgeschlagenen, verbesserten Modell für rauhe Kugeln studiert werden. Resultate aus derartigen Analysen könnten sich z.B. als geeignet erweisen, Transportkoeffizienten für die erst in den letzten Jahren entdeckte und in der aktuellen Literatur häufig diskutierte Stoffklasse der Fullerene zu berechnen [15, 46]. Damit bietet sich eine Vielzahl von Ansatzpunkten für weitere Untersuchungen.

Kapitel 3

Effektiver Diffusionskoeffizient und Spektralfunktion für einfache Fluide höherer Dichte

Im vorangegangenen Kapitel wurden bestimmte Aspekte bzgl. Herleitung und Lösung der klassischen Boltzmann-Gleichung behandelt mit dem Ziel, die Relevanz von mikroskopischen Details im Boltzmann-Stoßterm bei der Berechnung von Transportkoeffizienten wie Viskosität oder Wärmeleitfähigkeit aufzuzeigen.

Geeignete Lösungsmethoden der Boltzmann-Gleichung ermöglichen auch die Berechnung von Spektralfunktionen $S(\omega, k)$ für Emission, Absorption und Streuung von Licht oder Teilchen in Fluiden. Diese Spektralfunktionen enthalten im allgemeinsten Fall einen von Frequenz und Wellenzahl abhängigen effektiven Diffusionskoeffizienten $D(\omega, k)$ [47, 48, 49, 50]. Mittels einer Art Variationsverfahren zur Lösung der Boltzmann-Gleichung erhält man eine Beziehung dieser Größen zu einer relativen Relaxationsfrequenz $\omega_r(\omega, k)$, die wiederum durch eine Kombination von Stoßmatrixelementen ω_{ij} determiniert ist. Auf diese Weise ergibt sich ein Zusammenhang zu den im vorigen Kapitel behandelten Chapman-Cowling-Stoßintegralen: Die Kinetische Theorie liefert über Stoßmatrixelemente und Stoßintegrale erneut eine Korrelation zwischen *mikroskopischen* (Potential, Wirkungsquerschnitt) und *makroskopischen* (Diffusionskoeffizient, Spektralfunktion) Größen. Sowohl $S(\omega, k)$, $D(\omega, k)$ als auch $\omega_r(\omega, k)$ können aus experimentellen Daten extrahiert werden [51, 52, 53, 54, 55, 56, 57].

Die für diese Problematik zu verwendende kinetische Theorie soll im folgenden Abschnitt 3.1 erläutert werden. In Abschnitt 3.2 wird das Variationsverfahren erstmals auf den Fall inkohärenter Neutronenstreuung angewandt. In Abschnitt 3.3 werden die Resultate bezüglich der auftretenden Parameterabhängigkeiten graphisch ausgewertet und, soweit möglich, mit vorliegenden experimentellen Daten verglichen.

3.1 Kinetische Theorie zur Berechnung von Spektralfunktionen

3.1.1 Spektralfunktion und quantenmechanische kinetische Gleichungen

Die Form einer Spektrallinie wird bestimmt durch das zeitliche Verhalten des Nichtgleichgewichtsmittelwertes des zur Spektrallinie gehörigen quantenmechanischen Linien-Operators A . Sein lokaler, momentaner Mittelwert wird definiert als

$$\langle A \rangle := \frac{1}{n} \int d^3 v \operatorname{Tr}(A f(t, \underline{x}, \underline{v})) \quad (3.1)$$

mit

$$n = \int d^3 v \operatorname{Tr}(f(t, \underline{x}, \underline{v})) \quad (3.2)$$

als Teilchendichte. Hier bedeutet Tr die Spurbildung über alle Energie-Eigenzustände (samt entarteter Unterzustände); mit $f(t, \underline{x}, \underline{v})$ wird der Nichtgleichgewichts-Verteilungsoperator bezeichnet. Da für ein Gas die Translationsbewegung der Teilchen klassisch behandelt werden kann, stellen \underline{x} und \underline{v} die klassischen Variablen für Ort und Geschwindigkeit dar [10, Anm.1, S.447].

Der Operator A muß gemäß des betrachteten Emissions-, Absorptions- oder Streuprozesses festgelegt werden. Für Dipol-Emissions- und Absorptionsvorgänge wäre z.B. $A \sim P_n \underline{\mu} P_m$, wobei P_n den Projektionsoperator in den n -ten Energieeigenzustand eines Moleküls darstellt und $\underline{\mu}$ den elektrischen oder magnetischen Dipolmoment-Operator bezeichnet [47]. Im einfachsten Fall (Rayleigh- oder Brillouin-Streuung) ist $A = 1$ (s. dazu auch Abschnitt 3.2.1). Weitere Beispiele für Linien-Operatoren werden in [47] diskutiert.

Sei nun die Fouriertransformierte der Abweichung des Nichtgleichgewichts-Mittelwertes $\langle A \rangle$ von seinem Gleichgewichts-Mittelwert $\langle A \rangle_0$ unter Berücksichtigung der verschiedenen Teilchendichten gegeben als

$$a(t, k) := \frac{1}{n_0} \int d^3 x e^{-i \underline{k} \cdot \underline{x}} (n \langle A \rangle - n_0 \langle A \rangle_0) \quad . \quad (3.3)$$

Eine Fourier-Laplace-Transformation

$$\tilde{a}(\omega, k) = \int_0^{\infty} dt e^{i \omega t} a(t, k) \quad (3.4)$$

mit der Anfangsbedingung $a(0, k) = 1$ liefert als Resultat der Schwankungen aus Teilchendichte und Mittelwert des Linien-Operators A im Nichtgleichgewicht die Spektralfunktion¹

$$S(\omega, k) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \tilde{a}(\omega, k) \quad . \quad (3.5)$$

Es bleibt also die Berechnung von $a(t, k)$ unter Verwendung einer geeigneten kinetischen Gleichung.

Einen Überblick bezüglich semi-quantenmechanischer kinetischer Gleichungen vom Boltzmann-Typ gibt **Tabelle 3.1** (s. z.B. auch [66]). Für *resonante* Prozesse (z.B. Raman-Streuung, Dipol-Emissionsvorgänge), gekennzeichnet durch einen nichtdiagonalen Linien-Operator A_{mn} , ist eine *verallgemeinerte Waldmann-Snyder-Gleichung* [67] zu verwenden.² Detailliertere Betrachtungen werden sich vorwiegend auf nichtresonante Prozesse (wie Rayleigh- und Brillouin-Streuung) beschränken.³ Für diese ist der Linien-Operator A diagonal. Aus Gl.(3.1) folgt daher, daß man eine kinetische Gleichung für den *diagonalen* Nichtgleichgewichts-Verteilungsoperator $f_d \equiv f_d(t, \underline{x}, \underline{v})$ (Wigner-Funktion) benötigt. Dies ist nach **Tabelle 3.1** die *Waldmann-Gleichung*

¹Diese Spektralfunktion kann mit $a(t, k) =: C(t, k)a(0, k)$, $t \geq 0$, auch über die so definierte Korrelationsfunktion $C(t, k)$ formuliert werden; es läßt sich zeigen, daß $C(t, k)$ dann mit einem Mittelwert $C(t, k) = \langle AA(t) \rangle_0$ identisch ist, der üblichen Definition für eine Selbstkorrelationsfunktion [47].

²Ihr Anwendungsbereich umfaßt allerdings nur Fluide hinreichend geringer Dichte, wo die stoßverbreiterten Spektrallinien noch nicht überlappen [47].

³Spektralfunktionen für den resonanten Fall werden z.B. in [49, 59, 60] diskutiert. Für depolarisierte Rayleigh-Streuung findet man theoretische Untersuchungen in [62].

Tabelle 3.1: Semi-quantenmechanische kinetische Gleichungen vom Boltzmann-Typ

Bezeichnung	Charakteristik
verallgemeinerte Waldmann-Snyder-Gleichung (Hess, 1967)	allgemeine Boltzmann-Gleichung für mehratomige reine Gase mit beliebigen inneren Freiheitsgraden; nichtlokaler Stoßterm; [67]; für Lorentz-Gas [68]
Waldmann-Snyder-Gleichung (1957/1960)	nur für Moleküle mit entarteten, weit auseinanderliegenden Energieniveaus; unelastische Stöße; beliebige Vibrations-, Rotationsniveaus und magnetische Quantenzahlen; lokaler Stoßterm; [10, S.490], [67, 69, 12, S.332]
Waldmann-Gleichung (1957)	nur ein entartetes Energieniveau; elastische Stöße; für rotierende Moleküle im gleichen Vibrations- und Rotationsenergie-Zustand; [10, 71]; für Lorentz-Gas [70]
Wang-Chang-Uhlenbeck-de Boer-Gleichung (1942/1948)	kugelsymmetrische Näherung; nichtentartete, weit auseinanderliegende Energieniveaus; unelastische Stöße; lokaler Stoßterm; [65, 10, S.492], [12, S.314]

$$\frac{\partial f_d}{\partial t} + \underline{v} \cdot \frac{\partial f_d}{\partial \underline{x}} + \omega_{coll}(f_d) = 0 \quad , \quad (3.6)$$

wobei der Einfluß eines äußeren Feldes hier und im folgenden nicht berücksichtigt wird; ω_{coll} bezeichnet den Waldmann-Stoßterm.⁴ Analog zum Momentenverfahren wird nun eine Linearisierung des Nichtgleichgewichts-Verteilungsoperators

$$f_d = f_0 (1 + \varphi) \quad (3.7)$$

um den globalen Gleichgewichts-Verteilungsoperator $f_0 \equiv f_0(t, \underline{x}, \underline{v})$ vorgenommen. Mit Gl.(3.1) und (3.3) erhält man

$$a \equiv a(t, \underline{k}) = \langle A\varphi(t, \underline{k}, \underline{v}) \rangle \quad , \quad (3.8)$$

wobei $\varphi(t, \underline{k}, \underline{v})$ die räumliche Fouriertransformierte von $\varphi(t, \underline{x}, \underline{v})$ darstellt; φ wiederum läßt sich berechnen aus der mit Gl.(3.7) linearisierten Waldmann-Gleichung (3.6)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + i\underline{k} \cdot \underline{v}\varphi + \omega(\varphi) = 0 \quad , \quad (3.9)$$

$\omega(\varphi)$ steht für den *linearisierten* Waldmann-Stoßterm. Wegen der Spurbildung im Gleichgewichts-Mittelwert wird allerdings nicht der vollständige Operator φ zur Berechnung der Spektralfunktion benötigt; unter Verwendung einer Größe

$$\phi \equiv \phi(t, \underline{k}, \underline{v}) := tr(A\varphi(t, \underline{k}, \underline{v})) \quad (3.10)$$

werden Gl.(3.8), (3.6) zu⁵

$$a = \langle \phi \rangle \quad (3.11)$$

⁴Dessen explizite Formulierung findet man z.B. in [10]; sie wird bei diesen Betrachtungen aber nicht benötigt.

⁵Hierbei werden Kopplungen im Stoßterm, die z.B. im Falle depolarisierter Rayleigh-Streuung für die Anisotropie der Diffusionsverbreiterung oder den Senftleben-Beenakker-Effekt von Bedeutung sind [62, 79], vernachlässigt [47, 48, 49].

$$\boxed{\frac{\partial \phi}{\partial t} + i \underline{k} \cdot \underline{v} \phi + \Omega(\phi) = 0 \quad \text{mit} \quad \Omega(\phi) := \text{tr} A \omega(A\phi)} \quad (3.12)$$

$\Omega(\phi)$ ist ein quantenmechanischer Stoßoperator;⁶ tr bezeichnet die Spur über alle entarteten Unterzustände. Bei der Herleitung wurde $\text{tr} A^2 \equiv 1$ gesetzt.

Damit ergibt sich vorläufig folgendes Schema zur Berechnung von Spektralfunktion:

$$\boxed{\text{Gl. (3.12)} \xrightarrow{\text{lösen}} \phi \xrightarrow{\text{in Gl. (3.11)}} a(t, k) \xrightarrow{\text{in Gln. (3.3) - (3.5)}} S(\omega, k)} \quad (3.13)$$

3.1.2 Spezielle Typen von Spektralfunktionen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde ein allgemeiner, systematischer Zugang zur Berechnung von Spektralfunktionen vorgestellt. Für konkrete Anwendungen ist jedoch die Lösung der für den jeweiligen Streuprozess relevanten linearisierten kinetischen Gleichung vom Boltzmann-Typ vonnöten.

In Spezialfällen, d.h. für besonders hohe bzw. geringe Dichten, kann Gl.(3.9) relativ einfach gelöst werden. Durch Berücksichtigung der Wellenzahl k gibt es neben der üblichen realen Teilchendichte n jedoch eine alternative Größe, um die Dichteabhängigkeit zu parametrisieren. Man betrachtet dazu das Produkt ℓk aus Wellenzahl k und freier Weglänge $\ell \sim n^{-1}$. Von „hohen Dichten“ spricht man, wenn $\ell k \ll 1$, geringe Dichten liegen vor bei $\ell k \gg 1$ [47, 48, 49]. Hohe bzw. geringe Dichten können, gemessen an der Größe ℓk , bei fester realer Teilchendichte n also allein durch Änderung der Wellenzahl k erreicht werden.⁷ Es sei darauf hingewiesen, daß eine Änderung von n und eine solche von ℓk formal nicht äquivalent sind, da n und k voneinander unabhängige Größen repräsentieren; d.h. die Änderung der tatsächlichen Teilchendichte n und des „Pseudo-Dichteparameters“ ℓk liefern in der Regel verschiedene funktionale Abhängigkeiten, wenn sie auch durch einen ähnlichen physikalischen Sachverhalt gedeutet werden können (s. Abschnitt 3.3).

Für *geringe Dichten* $\ell k \gg 1$ kann der Stoßterm der kinetischen Gleichung in guter Näherung vernachlässigt werden [47]; die verbleibende Differentialgleichung⁸ führt unter Berücksichtigung des Schemas 3.13 zum *Dopplerprofil*⁹

$$\boxed{S_D(\omega, k) = \frac{\sqrt{\pi}}{v_0 k} e^{-\left(\frac{\omega}{v_0 k}\right)^2}} \quad (3.14)$$

mit

$$v_0 := \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (3.15)$$

Seine halbe Halbwertsbreite, d.h. die halbe Linienbreite bei halbem Maximum, berechnet sich zu

$$\boxed{\Delta\omega_{Dop, \frac{1}{2}} = v_0 k \sqrt{\ln 2}} \quad (3.16)$$

⁶Zur Unterscheidung der Begriffe: Auch der *vollständige* Stoßterm ω_{coll} oder der *linearisierte* Stoßterm ω sind *Stoßoperatoren* — allerdings nicht notwendigerweise quantenmechanische; in ihnen ist auch kein Linien-Operator A enthalten wie in $\Omega(\phi)$.

⁷ ℓk kann auch als reduzierte Wellenzahl gelesen werden.

⁸In der Plasmaphysik wird eine solche kinetische Gleichung als Vlasov-Gleichung bezeichnet.

⁹Wie vorher angemerkt, werden hier nur nichtresonante Streuprozesse berücksichtigt.

Für *hohe Dichten* $lk \ll 1$ bietet sich als systematisches Näherungsverfahren zur Lösung der linearisierten kinetischen Gleichung 3.9 das Momentenverfahren [10, 9] an; speziell die Berücksichtigung der ersten beiden Momente liefert als Spektralfunktion [47] die *Lorentz-kurve*

$$S_L(\omega, k) = \frac{1}{\pi} \frac{\omega'_a + Dk^2}{[(\omega + \omega''_a)^2 + (\omega'_a + Dk^2)^2]} \quad (3.17)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{k_B T}{m \omega'_b} \quad (3.18)$$

sowie

$$\omega_a = \omega'_a + i \omega''_a = \langle \Omega(1) \rangle_0 = \langle A \omega(A^+) \rangle_0, \quad \omega_b = \omega'_b + i \omega''_b = \frac{m}{3k_B T} \langle \varrho \Omega(\varrho) \rangle_0; \quad (3.19)$$

ω_a, ω_b bezeichnen Stoßmatrixelemente,¹⁰ die je nach verwendetem Stoßoperator (s. Gl.(3.12)) auch komplex sein können.

Als halbe Halbwertsbreite ergibt sich

$$\Delta\omega_{Lor, \frac{1}{2}} = \underbrace{\omega'_a}_{\text{Stoß-}} + \underbrace{Dk^2}_{\text{Diffusionsverbreiterung}} \quad (3.20)$$

Für mittlere Dichten $lk \approx 1$ wurden Spektralfunktionen meist durch Lösung sogenannter Modell-Gleichungen berechnet. Ähnliche Resultate liefert die pragmatische Methode, sich durch Faltung bekannter Spektralfunktionen geeignete neue Spektralfunktionen zu konstruieren.¹¹ Ein klassisches Beispiel für eine auf diesem Weg erstmals gewonnene Spektralfunktion ist das *Voigt-Profil* [103].

Einen Überblick bezüglich Spektralfunktionen, die mit Hilfe derartiger Techniken berechnet worden sind, samt den „historischen“ Grenzfällen bietet **Abbildung 3.1** zusammen mit **Tabelle 3.2**.

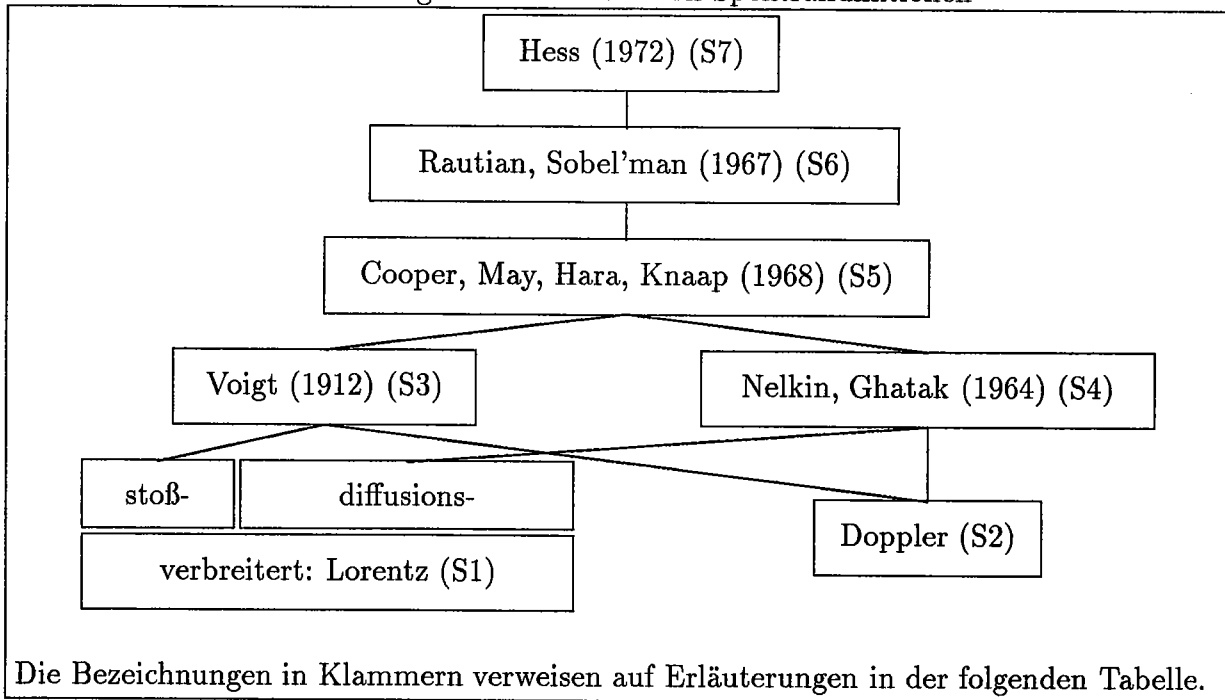
Wie von Hess in [47, 48] gezeigt worden ist, läßt sich, ausgehend von dem im vorangegangenen Kapitel geschilderten allgemeinen Ansatz, unter Verwendung von Modell-Gleichungen ein Verfahren konzipieren, das die Berechnung einer allgemeinen Spektralfunktion gestattet, die — wie in **Abb. 3.1** dargestellt — alle dort aufgeführten Spektralfunktionen als Spezialfälle enthält. Kernstück dieses Verfahrens ist eine Vorschrift zur Berechnung einer relativen Relaxationsfrequenz durch Lösung der linearisierten, Fourier-Laplace-transformierten Boltzmann-Gleichung; eine Festlegung dieser relativen Relaxationsfrequenz durch eine Rechenvorschrift ist mit der Auswahl eines „bestmöglichen“ Modell-Stoßterms identisch. Das von Hess konzipierte Verfahren liefert damit nicht nur einen vollständigen theoretischen Überbau für alle bislang diskutierten Spektralfunktionen, sondern es sollte für den Bereich mittlerer Dichten, ausgehend von kinetischen Gleichungen vom Boltzmann-Typ, auch eine Herleitung äußerst hochwertiger Spektralfunktionen ermöglichen [49, 66].

Einen ähnlichen Zugang bietet das *Momentenverfahren*, wenn beliebig viele Momente berücksichtigt werden. Auch auf diesem Weg läßt sich eine allgemeine Spektralfunktion herleiten [50]. Obwohl formal mit derjenigen aus dem ebengenannten Verfahren ermittelten identisch,

¹⁰Zur Definition des Begriffs *Stoßmatrixelement* s. Abschnitt 3.2.1.

¹¹I.a. lassen sich durch Faltung gewonnene Spektralfunktionen auch aus entsprechenden Modell-Gleichungen herleiten [47].

Abbildung 3.1: Hierarchie von Spektralfunktionen



enthält diese allerdings keine relative Relaxationsfrequenz als zusätzliche „Feinstruktur“ — alle in dieser Spektralfunktion auftretenden Stoßfrequenzen sind bereits durch das Momentenverfahren determiniert (s. Abschnitt 3.2.3.2).

In der dritten Spalte von **Tabelle 3.2** werden die zur jeweiligen Spektralfunktion gehörigen Linienbreiten angegeben;¹² sie seien hier noch einmal bezüglich ihrer verschiedenen Dichteabhängigkeiten aufgeführt:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Dopplerverbreiterung:} & \Delta\omega_{Dop, \frac{1}{2}}(\ell k) \sim \ell k \quad \text{bzw.} \quad \Delta\omega_{Dop, \frac{1}{2}}(n) = \text{konst.} \\
 \text{Diffusionsverbreiterung:} & \Delta\omega_{Dif, \frac{1}{2}}(\ell k) \sim (\ell k)^2 \quad \text{bzw.} \quad \Delta\omega_{Dop, \frac{1}{2}}(n) \sim \frac{1}{n} \\
 \text{Stoßverbreiterung:} & \Delta\omega_{Sto, \frac{1}{2}}(\ell k) = \text{konst.} \quad \text{bzw.} \quad \Delta\omega_{Dop, \frac{1}{2}}(n) \sim n
 \end{array}$$

Dabei wurden $v_0 \sim \ell/\omega_b$ gesetzt sowie $\omega_a, \omega_b \sim n$ berücksichtigt.

Während die Dopplerverbreiterung aus der freien Bewegung der Teilchen im Grenzfall eines idealen Gases resultiert, repräsentieren Diffusions- und Stoßverbreiterung die Wechselwirkung der Teilchen untereinander über Stoßprozesse: Diffusionsverbreiterung¹³ erklärt sich aus einer Dämpfung der translatorischen Teilchenbewegung mit zunehmender Dichte; diese Dämpfung manifestiert sich in einer Reduzierung der Dopplerverbreiterung. Im Bereich der Stoßverbreiterung¹⁴ dagegen kommt es zu einer Störung der inneren elektronischen Zustände der Moleküle durch den Stoßprozeß, was zu einer Linienverbreiterung proportional zur realen Teilchendichte führt [60, 73].

Aus dem Zusammenspiel dieser verschiedenen Linienverbreiterungen erklärt sich der **Dicke-Effekt** [76]: In Abhängigkeit von der Teilchendichte kann es für Fluide eine Linienbreite geben, die kleiner ist als die Dopplerbreite [47, 48]. Gemäß dieser Definition können zwei Varianten des Dicke-Effekts unterschieden werden:

¹²Neben den dort aufgeführten drei Linienbreiten existieren natürlich noch weitere, die aber für die folgenden Betrachtungen nicht relevant sind; für einen Überblick s. z.B. [73, 74, 75].

¹³Sie wird manchmal auch — je nach Betrachtungsweise — als „collisional narrowing“ oder „Dicke narrowing“ bezeichnet.

¹⁴Manche Autoren sprechen auch von Druckverbreiterung [61, 73, 79].

Tabelle 3.2: Typen von Spektralfunktionen: Erläuterungen

Spektralfunktion	Herleitung	Linienbreiten	Dicke-Effekt	Anwendung, Anmerkungen
(S1)	Lösung kinet. Gleichung [47, 48], alternative Herleitung [73, 74]	Diffusions- und Stoßverbreiterung	/	für hohe Dichten
(S2)	Lösung kinet. Gleichung [47, 48], alternative Herleitung [73, 74]	Dopplerverbreiterung	/	für geringe Dichten
(S3)	Faltung Doppler- mit stoßverbreitertem Lorentzprofil [103] oder Lösung kinet. Gleichung [47, 48]	Stoß- und Dopplerverbreiterung	/	für alle Dichten
(S4)	Lösung kinet. Gleichung [63, 77]	Diffusions- und Dopplerverbreiterung	„Dicke ohne Minimum“ [49, 63, 74, 76]	Neutronen-Streuung [53]
(S5)	Faltung Nelkin-Ghatak-Profil mit stoßverbreitertem Lorentzprofil [60]	Diffusions-, Stoß- und Dopplerverbreiterung	unter bestimmten Bedingungen „Dicke mit Minimum“ [60, 61, 78, 79]	Rotations-Raman-, depolarisierte Rayleigh-Streuung [60, 61, 78, 79]
(S6)	Lösung kinet. Gleichung [49, 59]	Diffusions-, Stoß- und Dopplerverbreiterung	unter bestimmten Bedingungen „Dicke mit Minimum“ [49, 59]	Dipol-Emissionsvorgänge; [59] enthält noch weitere Spezialfälle
(S7)	allgemeine Lösung kinet. Gleichung vom Boltzmann-Typ oder Faltung eines verallgemeinerten Nelkin-Ghatak-Profiles mit stoßverbreitertem Lorentzprofil [47, 48]	Diffusions-, Stoß- und Dopplerverbreiterung	besonders geeignet zur Beschreibung des Dicke-Effekts, vgl. Spektralfunktionen (S4)-(S6)	Herleitung von (S1)-(S6) aus (S7) möglich [47, 48]

1. Spektralfunktionen, die alle drei Linienverbreiterungen enthalten, können ein *Minimum* in Abhängigkeit von der Dichte besitzen, wo ihre Linienbreite kleiner ist als die Dopplerbreite („Dicke mit Minimum“).¹⁵ Ein derartiges Minimum in Abhängigkeit von der realen Teilchendichte wurde mehrfach experimentell nachgewiesen (z.B. für Rotations-Raman-Streuung an H_2 [60, 79], depolarisierte Rayleigh-Streuung an H_2 [78], Infrarot-Spektroskopie an H_2O [80]); theoretisch untersucht bezüglich einer Änderung von lk für eine Spektralfunktion vom Rautian-Sobel'man-Typ wurde es z.B. in [49, 59]. Physikalisch erklärt sich dieses Minimum aus einem Konkurrenzverhalten von Diffusions- und Stoßverbreiterung. Die Existenz eines Minimums im Zusammenspiel der drei Linienverbreiterungen sollte eine hinreichende Bedingung für das Auftreten des Dicke-Effekts darstellen.
2. Spektralfunktionen, die nur Doppler- und Diffusionsverbreiterung zeigen, können zu einer Linienbreite führen, die kleiner ist als die Dopplerbreite („Dicke ohne Minimum“). Gerade dieser Spezialfall wurde von Dicke in [76] erstmals theoretisch diskutiert. Auch hier wird der Dopplereffekt mit zunehmender Stoßzahl bei höherer Dichte reduziert, es fehlen aber der durch die Stoßverbreiterung bedingte Wiederanstieg und damit ein echtes Minimum in der Linienbreite. Theoretisch berechnet wurde eine derartige Verringerung der Linienbreite für das Nelkin-Ghatak-Profil bezüglich n in [63], bezüglich lk in [49]. Diese Variante des Dicke-Effekts sollte sich bei Rayleigh-Streuung oder inkohärenter Neutronen-Streuung, wo keine Stoßverbreiterung auftritt [74, Anm. S.401], bemerkbar machen.

Der Dicke-Effekt wird häufig als Analogie zum Mößbauer-Effekt aufgefaßt [47, 48, 63, 81]. Tatsächlich sind in der kurzen Veröffentlichung Dicks [76] Dicke- und Mößbauer-Effekt in ihrer Genealogie nicht klar voneinander zu unterscheiden.¹⁶

Grundlage des Mößbauer-Effekts ist die Trennung der Absorption/Emission durch das Kristallgitter von derjenigen durch das betreffende Atom. Ursache dafür ist die unterschiedliche Quantelung der Energie, wie sie für Strahlungsübergänge im Kristallgitter bzw. Atom benötigt wird. Dies führt zu einer Separation von Dopplerverbreiterung für das Phonenspektrum und natürlicher Linienbreite für das einzelne Atom, was sich im Intensitätsverhältnis der verschiedenen Spektrallinien zugunsten des Atoms manifestiert [27]. Dieser Sachverhalt weist eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf, und er läßt sich nur quantenmechanisch vollständig beschreiben [81, S.14].

Dagegen kann der Dicke-Effekt auch klassisch verstanden werden: Er beruht auf einer schrittweisen Reduzierung der Dopplerbreite mit zunehmender Teilchendichte, wobei Dopplerbreite und natürliche Linienbreite weiterhin als „Diffusionsverbreiterung“ miteinander konkurrieren. Die Absorption von Strahlung durch translatorische Freiheitsgrade bleibt völlig unberücksichtigt,¹⁷ und dementsprechend ist das Intensitätsverhältnis zwischen „Doppler-Rauschen“ und nicht-dopplerverbreiteter natürlicher Linienbreite hier nicht von Bedeutung. Der Anwendungsbereich des Dicke-Effekts erstreckt sich somit in erster Linie auf Fluide.

Für den Dicke-Effekt ist der Bereich mittlerer Dichten interessant. Aus experimentell gemessenen Spektralfunktionen extrahierte Diffusionskoeffizienten wiesen für diese Dichten allerdings erheblich größere [60, 61, 79] bzw. kleinere [78] Werte auf als durch andere Methoden

¹⁵Ein Kriterium für das Auftreten dieses Minimums wird in [47] angegeben; s. dazu auch [49].

¹⁶In [81], einem Review über den Mößbauer-Effekt, steht Dicks Original-Artikel an erster Stelle der Reprints. Man beachte auch die Chronologie in Tabelle 1-1 auf S.13, „History of the Mößbauer-Effekt“: „Period: Prehistoric; Date: before 1958; Remarks: Might have been discovered, but wasn't ” — daraus wurde eben nur der Dicke-Effekt ...

¹⁷Sie könnte durch kinetische Gleichungen vom bislang behandelten Typ auch gar nicht angemessen beschrieben werden, da auf eine Quantisierung translatorischer Freiheitsgrade verzichtet wurde (vgl. Abschnitt 3.1.1).

gewonnene Vergleichsdaten; zudem mangelte es zum Zeitpunkt dieser Messungen an Übereinstimmung mit den zur Verfügung stehenden kinetischen Theorien [60].

In diesem Zusammenhang wurde von Hess zuerst mit Hilfe des Momentenverfahrens [62], später durch das anschließend zu erläuternde Variationsverfahren eine stark verbesserte kinetische Theorie entwickelt und zur qualitativen Klärung dieser Unstimmigkeiten eingesetzt [48]. Obwohl das von Hess entwickelte Verfahren in der vorliegenden Arbeit auf Fluide höherer Dichte angewandt wird, sollten seine Resultate auch zur Behandlung des Dicke-Effekts in Gasen geeignet sein. Die Beschränkung auf Neutronenstreuung bei späteren Rechnungen kann durch Faltung mit einer stoßverbreiterten Lorentzkurve (vgl. Cooper-May-Hara-Knaap-Profil [60]) aufgehoben werden.

Bereits im Zuge der experimentellen Verifikation des Dicke-Effekts ist auf die Möglichkeit hingewiesen worden, durch Ermittlung von Transportkoeffizienten aus Analyse von Spektralfunktionen Aussagen über die Art der zugrundeliegenden intermolekularen Wechselwirkung zu gewinnen [78, 79]. Auch Stoßfrequenzen lassen sich auf diese Weise experimentell ermitteln [61, 78, 79].

3.1.3 Verfahren zur Ermittlung eines „besten“ Modell-Stoßterms

Im vorangegangenen Abschnitt wurden verschiedene Spezialfälle von Spektralfunktionen diskutiert: Im Grenzfall geringer Dichte $lk \gg 1$ ergab sich das Doppler-Profil durch Lösung einer kinetischen Gleichung, die nur den Strömungsterm enthielt, d.h. der Boltzmann-Stoßterm wurde vollständig vernachlässigt. Dagegen implizierte die Anwendung des Momentenverfahrens für hohe Dichten $lk \ll 1$ eine exakte Behandlung des Stoßterms bei einer nur näherungsweise Berücksichtigung des Strömungsterms; dies führte zum Lorentz-Profil. Für den Bereich mittlerer Dichten $lk \approx 1$ müssen sowohl Strömungs- als auch Stoßterm angemessen berücksichtigt werden. Einen geeigneten Zugang hierfür bilden sogenannte *Modell-Gleichungen*, in denen der Strömungsterm exakt behandelt, der Stoßterm dagegen durch einen geeigneten Modell-Stoßterm mit endlich vielen Stoßfrequenzen ersetzt wird.¹⁸ Ein zur Berechnung von Spektralfunktionen häufig verwendeter Modell-Stoßterm ist

$$\Omega(\phi) \rightarrow \Omega_m(\phi) := \omega_a \langle \phi \rangle_0 + \omega_r (\phi - \langle \phi \rangle_0) \quad . \quad (3.21)$$

Durch spezielle Wahl der beiden Stoßfrequenzen ω_a, ω_r ermöglicht er die Herleitung aller bislang diskutierten Spektralfunktionen aus entsprechenden Modell-Gleichungen [47].

Modell-Gleichungen lassen sich im allgemeinen nicht nur leichter lösen als die exakte Boltzmann-Gleichung; ihr Vorteil liegt darin, daß sie durch adäquate Konstruktion des zugehörigen Modell-Stoßterms im Grenzfall hoher bzw. geringer Dichte stets auf die korrekten Lösungen führen. Dies unterscheidet sie vom Momentenverfahren [47, 48], wo nur eine Berücksichtigung unendlich vieler Momente den richtigen Grenzfall für geringe Dichten liefert [50]. In Gl.(3.21) wird durch die Wahl von ω_a die Stoßverbreiterung angemessen berücksichtigt; ω_r , die *relative Relaxationsfrequenz*, ermöglicht eine adäquate Behandlung von Diffusions- und Dopplerverbreiterung [47, 48]. In bisherigen Modell-Stoßtermen stellte ω_r einen freien Parameter dar und mußte stets aufgrund physikalischer Überlegungen geeignet gewählt werden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren wird ω_r durch eine Art Variationsverfahren [47, 48] determiniert. Man macht den Ansatz

$$\Omega \equiv \Omega_m + W \quad , \quad W := \Omega - \Omega_m \quad (3.22)$$

¹⁸Für einen Überblick bezüglich Modell-Stoßtermen und -Gleichungen vom Boltzmann-Typ und deren Anwendung zur Berechnung von Spektralfunktionen s. [77].

mit W als „Störung“. Einsetzen in die verallgemeinerte Boltzmann-Gleichung (3.12) und Fourier-Laplace-Transformation ergibt

$$\tilde{\phi}(\omega) = G \left[1 + (\omega_r - \omega_a)\tilde{a} - W(\tilde{\phi}) \right] \quad , \quad G := (\omega_r - i\omega + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^{-1} \quad (3.23)$$

Durch Iteration dieser Gleichung unter Vernachlässigung quadratischer Glieder in W erhält man

$$\tilde{\phi} = [1 + (\omega_r - \omega_a)\tilde{a}] [G - GW(G)] \quad (3.24)$$

Die Forderung, daß die in der Störung W linearen Glieder möglichst wenig zur Berechnung der Spektralfunktion gemäß Gl.(3.11) beitragen, führt zu

$$\langle GW(G) \rangle_0 \equiv 0 \quad (3.25)$$

Damit erhält man für die **relative Relaxationsfrequenz** ω_r

$$\omega_r = \frac{\langle G\Omega(G) \rangle_0 - \omega_a \langle G \rangle_0^2}{\langle G^2 \rangle_0 - \langle G \rangle_0^2} \quad (3.26)$$

bzw. unter Vernachlässigung des nichtdiagonalen Stoßmatrixelements $\langle G_r \Omega(1) \rangle_0$

$$\omega_r = \frac{\langle G_r \Omega(G_r) \rangle_0}{\langle G_r^2 \rangle_0} \quad \text{mit} \quad G_r := c(G - \langle G \rangle_0) \quad , \quad c \text{ bel. Konstante} \quad (3.27)$$

Aus Gl.(3.24) unter Berücksichtigung von Gl.(3.25) und Gl.(3.11) berechnet man

$$\tilde{a} = \langle G \rangle_0 [1 + (\omega_r - \omega_a)\tilde{a}] \quad (3.28)$$

Mit den Gleichungen (3.5), (3.11) ergibt sich die **allgemeine Spektralfunktion** zu

$$S(\omega, k) = \frac{1}{\pi \text{Re}[-i\omega + \omega_a + D(\omega, k)k^2]} \quad \text{mit} \quad D(\omega, k)k^2 := \langle G \rangle_0^{-1} - \omega_r + i\omega \quad (3.29)$$

$D(\omega, k)$ ist der **effektive Diffusionskoeffizient**; im hydrodynamischen Limes, d.h. $\omega, k = 0$, reduziert er sich auf den gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten aus Gl.(3.18).

Eine äquivalente Formulierung für $S(\omega, k)$, die ohne den effektiven Diffusionskoeffizienten auskommt und an der Notation in [63] orientiert ist, lautet [48]

$$S(\omega, k) = \frac{1}{\pi} \frac{U(1 - \alpha U + \beta V) + V(\alpha V + \beta U)}{(1 - \alpha U + \beta V)^2 + (\alpha V + \beta U)^2} \quad (3.30)$$

mit

$$\langle G \rangle_0 = U + iV \quad , \quad \alpha = \omega_r' - \omega_a' \quad , \quad \beta = \omega_r'' - \omega_a'' \quad (3.31)$$

Um Spektralfunktion und effektiven Diffusionskoeffizienten explizit angeben zu können, bleibt die Berechnung von ω_r , also die Lösung der impliziten nichtlinearen Integralgleichung (3.26) oder (3.27). Es sei darauf hingewiesen, daß diese Gleichung die im Rahmen des Verfahrens verbleibende transformierte Boltzmann-Gleichung darstellt; eine Lösung dieser Gleichung ist also identisch mit dem Lösen der Boltzmann-Gleichung. Ziel muß sein, $\omega_r \equiv \omega_r(k, \omega, \omega_a, b, \dots)$ durch Entwicklung nach Stoßmatrixelementen angeben zu können.

Bei expliziter Lösung für ω_r erhält man folgendes Schema:

$$\boxed{\text{Linien-Operator } \Psi \longrightarrow \text{kinetische Gleichung} \longrightarrow \text{Stoßoperator}} \\ \boxed{\longrightarrow \text{Stoßmatrixelemente} \longrightarrow \omega_r \longrightarrow D(\omega, k) \longrightarrow S(\omega, k)}$$

Die Einführung eines effektiven Diffusionskoeffizienten muß nicht notwendigerweise über die Formulierung von Spektralfunktionen erfolgen. Ausgehend vom jeweiligen Erhaltungssatz können effektive (verallgemeinerte, generalisierte) Transportkoeffizienten auch aus den zugrundeliegenden, im allgemeinen Fall nichtlokalen, nichtstationären Bestimmungsgleichungen für die thermodynamischen Flüsse

$$\underline{j}(\underline{r}, t) = \int \int d^3 r' dt' \mathcal{L}(\underline{r} - \underline{r}', t - t') \underline{F}(\underline{r}', t') \quad (3.32)$$

durch Faltung abgeleitet werden [50]; \underline{j} bezeichnet den thermodynamischen Fluß, \underline{F} die zugehörige Kraft, \mathcal{L} eine nichtlokale, nichtstationäre Transportkoeffizientendichte.

Eine Entwicklung von $\underline{F}(\underline{r}', t')$ nach \underline{r}' liefert im zeitunabhängigen Fall als erste Näherung den hydrodynamischen Limes, führt also auf die bekannten Bestimmungsgleichungen von der Form

$$\underline{j}(\underline{r}) = L_0 \underline{F}(\underline{r}) \quad (3.33)$$

(vgl. Newtonsches Gesetz der Viskosität, Fouriersches Gesetz der Wärmeleitung, Ficksches Gesetz der Diffusion [10]). Im allgemeinen Fall dagegen lassen sich mit dem Ansatz

$$\underline{j}(\underline{r}, t) = \underline{j}_{\omega k} e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r} - \omega t)} \quad , \quad \underline{F}(\underline{r}, t) = \underline{F}_{\omega k} e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r} - \omega t)} \quad (3.34)$$

die nichtlokalen, nichtstationären Transporteigenschaften des betreffenden Fluids zusammenfassen im *effektiven Transportkoeffizienten*

$$L(\omega, \underline{k}) = \int \int d^3 r dt e^{-i(\underline{k}\cdot\underline{r} - \omega t)} \mathcal{L}(\underline{r}, t) \quad , \quad (3.35)$$

der durch die Gleichung

$$\underline{j}_{\omega k} = L(\omega, \underline{k}) \underline{F}_{\omega k} \quad (3.36)$$

bestimmt wird.

Der effektive Transportkoeffizient $L(\omega, \underline{k})$ kann durch Lösung der Boltzmann-Gleichung ermittelt werden. So führt das Chapman-Enskog-Verfahren auf eine Reihenentwicklung von $L(\omega, \underline{k})$ nach \underline{k} ("higher order hydrodynamics") [82]; das Momentenverfahren wiederum ergibt einen Kettenbruch für $L(\omega, \underline{k})$, der das Chapman-Enskog-Resultat als Spezialfall enthält [50].¹⁹ Neben diesen gängigen Verfahren bieten die Gleichungen (3.26) bzw. (3.27) und (3.29) eine weitere Möglichkeit zur Berechnung von effektiven Transportkoeffizienten, hier speziell für $D(\omega, k)$. Der Stellenwert dieses Verfahrens im Vergleich zum Momentenverfahren soll später (Abschnitt 3.2.3.2) untersucht werden.

3.2 Methoden zur Berechnung einer relativen Relaxationsfrequenz

Mit dem in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Variationsverfahren wurde die Lösung der linearisierten, Fourier-Laplace-transformierten Boltzmann-Gleichung auf die Berechnung der relativen Relaxationsfrequenz ω_r zurückgespielt. In diesem Kapitel sollen sowohl ein altes Näherungsverfahren [48] zur Ermittlung von ω_r in höherer Ordnung ausgeführt und überprüft als auch eine neue, verallgemeinerte Methode entwickelt werden. Die Diskussion beschränkt sich auf Neutronenstreuung in Lorentz- bzw. in reinem Gas; für reines Gas werden die entsprechenden Stoßmatrixelemente berechnet. Das Kapitel schließt mit einem Vergleich zwischen neuem Verfahren und Momentenverfahren.

¹⁹In [50] wird diese Variante als "generalized hydrodynamics" bezeichnet.

3.2.1 Boltzmann-Gleichung für Lorentz-Gas und Neutronenstreuung

Die folgenden Betrachtungen zielen auf einen Vergleich mit den theoretischen Resultaten in [50] sowie mit den experimentellen Ergebnissen in [51, 52, 53, 54, 55, 56].

In [50] wurde mit Hilfe des Momentenverfahrens ein effektiver, frequenzunabhängiger Diffusionskoeffizient $D(0, k)$ ermittelt und diskutiert;²⁰ dabei beschränkten sich die Betrachtungen auf ein Lorentz-Gas strukturloser, d.h. klassischer Teilchen. Unter einem klassischen *Lorentz-Gasgemisch* versteht man ein Gas, das eine häufige schwere und eine seltene leichte Komponente besitzt. Aufgrund des unterschiedlichen Massenverhältnisses können die schweren Atome als in Ruhe befindlich angenommen werden, und wegen der verschiedenen Teilchendichten erfolgen in guter Näherung nur Stöße zwischen leichten und schweren Teilchen. Das dreidimensionale Lorentz-Gas entspricht also einem Modell, in dem sich einige wenige Massenpunkte in einer unendlich ausgedehnten, zufälligen Verteilung stationärer, sphärischer Streuzentren bewegen²¹ [50], [10, S.416], [12, S.191], [8, S.188], [82]. Ohne Einfluß eines äußeren Feldes kann der Geschwindigkeitsbetrag dieser Teilchen im Mittel als $v = \text{konst.}$ angesetzt werden.

Die das klassische Lorentz-Gas beschreibende Boltzmann-Gleichung kann unter den genannten Voraussetzungen unmittelbar aus der Boltzmann-Gleichung für Gasgemische abgeleitet werden [10, S.416]; sie ergibt sich analog zu Gl.(3.6) als

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + \omega_{\text{coll}, \text{Lor}}(f) = 0 \quad ; \quad (3.37)$$

$\omega_{\text{coll}, \text{Lor}}(f)$ bezeichnet wieder den entsprechenden, in diesem Falle klassischen Stoßterm; dieser erweist sich für das Lorentz-Gas als verhältnismäßig einfach.²² Die Definition des Nichtgleichgewichtsmittelwertes erfolgt analog zu Gl.(3.1), nur daß für das Lorentz-Gas nicht über den Geschwindigkeitsbetrag integriert wird.

In [51, 52, 53, 54, 55, 56] findet man experimentelle Resultate aus Neutronenstreuexperimenten an flüssigen Natrium bei verschiedenen Teilchendichten bzw. Temperaturen. Die Messungen wurden für kleine und mittlere Wellenzahlen durchgeführt, und zumindest in [53] wurde ein verbessertes Nelkin-Ghatak-Profil zur Datenanalyse benutzt. Die Verbesserung bestand in der Verwendung einer wellenzahlabhängigen Stoßfrequenz $\alpha(k)$, die durch Fit aus experimentellen Daten extrahiert wurde. Besonders konzentrierte sich die Auswertung in [51, 52, 53, 54, 55, 56] auf die Wellenzahlabhängigkeit der reduzierten Linienbreite $\gamma(k)$ und deren oszillatorischen Charakter bei mittleren Dichten. Aus neueren Messungen [55, 56] wurde ein effektiver, frequenzunabhängiger Diffusionskoeffizient für kleine Wellenzahlen ermittelt. Da es sich bei dem untersuchten Fluid um *flüssiges* Natrium bzw. Lithium handelte, wurden überwiegend Resultate der Modenkopplungstheorie zum Vergleich herangezogen. Details dieser Arbeiten sind später (Abschnitt 3.3.4) ausführlicher zu diskutieren. Auf den ersten Blick mag der Versuch, Fluide höherer Dichte auf der Grundlage der unveränderten Boltzmann-Gleichung zu beschreiben (die nur für Gase geringer bis mittlerer Dichte konzipiert ist [10]), unangebracht erscheinen. Nachdenklich stimmen sollte jedoch die phänomenologische Einführung einer wellenzahlabhängigen Stoßfrequenz im Nelkin-Ghatak-Profil, wie sie von der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen, auf der Boltzmann-

²⁰Die Resultate wurden auch auf den frequenzabhängigen Fall erweitert.

²¹Ursprünglich sollten mit diesem Modell Elektronen in einem Festkörper beschrieben werden [12, S.191].

²²Insbesondere ist er linear in der Nichtgleichgewichtsverteilungsfunktion f und proportional zur Teilchendichte der Streuzentren. Seine explizite Formulierung wird im folgenden jedoch nicht benötigt, da nur rein formal mit den Resultaten aus [50] verglichen werden soll; er wird z.B. in [10, S.417] hergeleitet.

Gleichung basierenden kinetischen Theorie im Spezialfall vorausgesagt wird.²³ Dies sollte Anlaß dazu geben, den Gültigkeitsbereich der Boltzmann-Gleichung im Hinblick auf Spektralfunktionen für Fluide höherer Dichte zu überprüfen. Da die hier verwendete kinetische Theorie im Gegensatz zur Modenkopplungstheorie nicht dazu konzipiert ist, kollektive Phänomene zu beschreiben, kann auf diese Weise ein Beitrag zur Klärung der Frage geleistet werden, welche der hier diskutierten Phänomene in Fluiden höherer Dichte auf kollektiven Wechselwirkungen beruhen und welche qualitativ oder quantitativ unter Berücksichtigung von 2-Teilchen-Stößen beschrieben werden können.

Zunächst benötigt man die geeignete Boltzmann-Gleichung. Für inkohärente Neutronenstreuung ist $A \equiv 1$ zu setzen, und der Stoßoperator $\Omega(\phi)$ aus Gl.(3.12) reduziert sich auf den Stoßterm der *Wang-Chang-Uhlenbeck-de Boer-Gleichung* [47]. Es ist bekannt, daß für langsame inkohärente Neutronenstreuung die inneren quantenmechanischen Zustände des streuenden Atoms oder Moleküls vernachlässigt werden können [63]. Inkohärente Neutronenstreuung läßt sich also durch die klassische Boltzmann-Gleichung (s. Kapitel 2) beschreiben. Die formale Äquivalenz zu Gl.(3.37) ermöglicht es, Lorentz-Gas und Neutronenstreuung im reinen Fluid bis auf die Berechnung von Stoßmatrixelementen und die Integration über den Geschwindigkeitsbetrag gemeinsam zu behandeln.

Die linearisierte Form der klassischen Boltzmann-Gleichung erhält man durch Gl.(3.12), wobei sich der Stoßoperator reduziert auf [10, S.367]

$$\Omega(\phi) \equiv \omega(\phi) := \int \int d^2\hat{v}' d^3v_1 f_0(\underline{v}_1) \delta[\phi(\underline{v})] \sigma(v_1, \vartheta) g(\underline{v}', \underline{v}_1) \quad (3.38)$$

mit

$$\delta[\phi(\underline{v})] := \phi(\underline{v}) + \phi(\underline{v}_1) - \phi(\underline{v}') - \phi(\underline{v}'_1) \quad , \quad f_0(\underline{v}_1) = n_0 (v_0 \pi)^{-\frac{3}{2}} e^{-\left(\frac{v_1}{v_0}\right)^2} \quad , \quad \hat{v}^{(\prime)} := \frac{v^{(\prime)}}{v} \quad ; \quad (3.39)$$

$\omega(\phi)$ geht unmittelbar ein bei der Berechnung von ω_r durch Gl.(3.26), (3.27). Eine Lösung für ω_r setzt somit die Kenntnis der Eigenschaften des linearisierten Stoßoperators $\omega(\phi)$ voraus; diese werden in der Literatur diskutiert ([10, S.365], [12, S.86], [8, S.82], [11, S.460]; für quantenmechanische Stoßoperatoren: [83]).

Die Eigenwerte des linearisierten Stoßoperators sind die *Stoßmatrixelemente*:²⁴

$$\omega_{ij} := c \langle \phi_i \omega(\phi_j) \rangle_0 \quad ; \quad (3.40)$$

ϕ_i sind geeignete Entwicklungsfunktionen. Auch für die Stoßmatrixelemente kann eine Reihe von Eigenschaften bewiesen werden ([10, S.365], [12, S.93], [8, S.82], [11, S.472], [84, S.208]; für quantenmechanische Stoßoperatoren: [83]).

Im Falle des für Neutronenstreuung verwendeten klassischen Boltzmann-Stoßterms gilt für die Stoßmatrixelemente $\omega_{ij} = \omega'_{ij} + \omega''_{ij}$

$$\begin{aligned} \text{Hermitizität des Stoßterms:} & \rightarrow \omega''_{ij} \equiv 0 \\ \text{Stoßterm positiv definit:} & \rightarrow \omega'_{ij} \geq 0 \quad . \end{aligned}$$

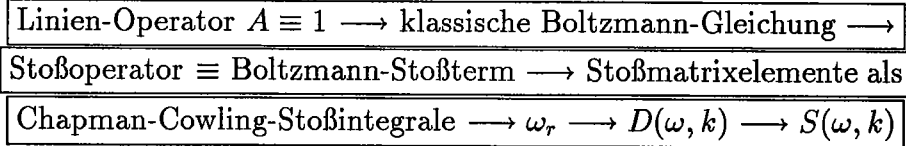
Dies läßt sich analog auf den Stoßterm für das Lorentz-Gas übertragen [10, S.367]. Entsprechendes folgt für die bereits angegebenen Stoßmatrixelemente ω_a, ω_b aus Gl.(3.19); außerdem

²³Damit ist gemeint, daß in [53] nur $\alpha(k) \equiv \omega_r(0, k)$ verwendet wurde; i.a. jedoch ist $\omega_r \equiv \omega(\omega, k)$ von der Frequenz abhängig.

²⁴In der Literatur werden häufig auch andere Bezeichnungen verwendet wie: Stoßfrequenz, Stoßrate, Relaxationsfrequenz, Stoßklammer; die Definitionen unterscheiden sich in der Regel nur geringfügig.

muß $\omega_a = 0$ erfüllt sein (keine Stoßverbreiterung bei inkohärenter Neutronenstreuung), was aus dem Stoßmatrixelement unmittelbar unter Berücksichtigung der Erhaltungssätze beim 2-Teilchen-Stoßprozeß folgt (s. dazu Anhang B.3). Der Diffusionskoeffizient aus Gl. (3.29) ist dann mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten [47] identisch. Die Stoßmatrixelemente lassen sich durch meist längere Rechnungen auf Stoßintegrale zurückführen.²⁵

Als Vorgehensweise ergibt sich für Neutronenstreuung exemplarisch folgendes Schema:



3.2.2 Näherungsverfahren für ω_r und Berechnung von Stoßmatrixelementen

3.2.2.1 Reihenentwicklung in niedriger Ordnung

Die erste Berechnung einer relativen Relaxationsfrequenz $\omega_r(\omega, k)$ erfolgte in [48], ausgehend von Gl.(3.27). Speziell für den klassischen Boltzmann-Stoßterm ist das nichtdiagonale Stoßmatrixelement $\langle G_r \Omega(1) \rangle_0 = 0$ (s. Anhang B.1), sodaß eine Behandlung des Problems äquivalent durch Gl.(3.26) oder Gl.(3.27) erfolgen kann.

Die Methode in [48] entspricht einer verschachtelten Taylorentwicklung nach dem Produkt

$$\underline{v} \cdot \underline{k} \equiv \underline{V} \cdot \underline{K} \sim \ell k \quad \text{mit} \quad \underline{V} := \frac{\underline{v}}{v_0} \quad , \quad \underline{K} := v_0 \underline{k} \quad (3.41)$$

für hohe Dichten $\ell k \ll 1$, die soweit erfolgt, daß ω_r in 2.Ordnung nach k angegeben werden kann. Um nicht eine algebraische Gleichung höheren Grades lösen zu müssen, muß an einer Stelle des Verfahrens ω_r bis zur gewünschten Ordnung rekursiv eingesetzt werden. In Anhang B wird die Reihenentwicklung in niedriger Ordnung für Neutronenstreuung erstmals bis zur 4.Ordnung ausgeführt; hier seien nur die Resultate angegeben:

$$\omega_{r_{att}}^{(4)}(\omega, K) = \omega_b + K^2 \frac{4\omega_b - \omega_c}{(\omega_b - i\omega)^2} - K^4 \frac{5\omega_b + 16\omega_c - 15\omega_d - 8\sqrt{12}\omega_{ce}}{4(\omega_b - i\omega)^4} - 2k^4 \frac{16\omega_b^2 - 8\omega_b\omega_c + \omega_c^2}{(\omega_b - i\omega)^5} \quad (3.42)$$

mit den Stoßmatrixelementen

$$\omega_b := \langle \phi_b \Omega(\phi_b) \rangle_0 \quad , \quad \omega_c := \langle \phi_c \Omega(\phi_c) \rangle_0 \quad , \quad \omega_d := \langle \phi_d \Omega(\phi_d) \rangle_0 \quad , \quad \omega_{ce} := \langle \phi_c \Omega(\phi_e) \rangle_0 \quad ; \quad (3.43)$$

ω_{ce} bezeichnet das einzige in dieser Ordnung relevante Nichtdiagonal-Stoßmatrixelement. Die Basis, nach der die Stoßmatrixelemente zu entwickeln sind, wird durch die Taylorentwicklung determiniert:

$$\begin{aligned} \phi_b &:= \sqrt{2} \hat{K} \cdot \underline{V} \quad ; \quad \phi_c := \sqrt{2} \left[(\hat{K} \cdot \underline{V})^2 - \frac{1}{2} \right] \quad ; \\ \phi_d &:= \sqrt{\frac{8}{15}} (\hat{K} \cdot \underline{V})^3 \quad ; \quad \phi_e := \frac{1}{\sqrt{6}} \left[(\hat{K} \cdot \underline{V})^4 - \frac{3}{4} \right] \quad ; \quad \phi_f := \sqrt{\frac{32}{945}} (\hat{K} \cdot \underline{V})^5 \quad , \end{aligned} \quad (3.44)$$

wobei $\hat{K} := \underline{K} \underline{K}^{-1}$. Die Entwicklungsfunktionen sind zwar gemäß $\langle \phi_i^2 \rangle = 1$, $i = b, \dots, f$ normiert, jedoch nicht orthonormal, wie man für das Skalarprodukt $\langle \phi_b, \phi_d \rangle$ sofort nachprüft.

²⁵Für das Lorentz-Gas gestaltet sich die Auswertung der Stoßmatrixelemente einfacher.

Die Entwicklung Gl.(3.42) stimmt mit dem Resultat aus [48] in 2.Ordnung um den Faktor 4 im Zähler nicht überein. Dies liegt daran, daß in [48] die Funktion G nur in 2.Ordnung nach $\underline{V} \cdot \underline{K}$ entwickelt wurde. Um ein in der gewünschten Ordnung exaktes Resultat für ω_r zu erhalten, muß G zumindest im Nenner von Gl.(3.27) jedoch um genau eine Ordnung höher entwickelt werden (s. Anhang B).

Auch wenn Gl.(3.44) in 4.Ordnung exakt ist, kann die Reihentwicklung in niedriger Ordnung zur allgemeinen Anwendung nicht empfohlen werden. Hauptgrund ist seine umständliche und rein algebraisch aufwendige Handhabung, die leicht zu systematischen oder rechnerischen Fehlern führt. Kompliziertere (quantenmechanische) Stoßterme dürften eine Anwendung zusätzlich erschweren. Es scheint daher angebracht, nach zuverlässigeren, einfacheren Methoden zu suchen, die einen höheren Grad an Systematik und Allgemeinheit bieten.

Eine solche Methode wird in Abschnitt 3.2.2.3 entwickelt. Zuvor soll jedoch die Berechnung der Stoßmatrixelemente aus Gl.(3.43) erfolgen. Die Resultate können für das neue Verfahren verwendet werden.

3.2.2.2 Berechnung von Stoßmatrixelementen

Im vorangegangenen Abschnitt wurden durch Gl. (3.43) die zur Berechnung von ω_r in Näherung 4.Ordnung relevanten Stoßmatrixelemente definiert. Um einen quantitativen Vergleich der kinetischen Theorie mit experimentellen Resultaten durchführen zu können, müssen diese Stoßmatrixelemente ausgerechnet werden; für einen qualitativen Vergleich kann man sie auch als Fit-Parameter verwenden [53].

Die Stoßmatrixelemente für den klassischen Boltzmann-Stoßterm sind in der einschlägigen Literatur für Entwicklungsfunktionen bis zu Tensoren 2.Stufe berechnet worden und können nachgeschlagen werden. Allerdings unterscheiden sich die hier definierten Stoßmatrixelemente von den üblicherweise verwendeten sowohl durch ihre Wellenzahlabhängigkeit als auch durch ihre Entwicklungsbasis. Zweckmäßigerweise versucht man, sie durch geeignete Umformung auf bereits berechnete Stoßmatrixelemente zurückzuführen; im allgemeinen Fall, d.h. für Tensoren dritter und höherer Stufe, müssen sie jedoch nach gängigen Methoden [86, 88] ausgerechnet werden.

Die Berechnung von Stoßmatrixelementen soll in diesem Abschnitt exemplarisch am Beispiel von ω_d , einem in der Standardliteratur nicht berücksichtigten Stoßmatrixelement aus Tensoren dritter Stufe, dargestellt werden, allerdings nur bis zu dem Punkt, wo sich die hier definierten Stoßmatrixelemente auf z.T. bekannte Formeln reduzieren. Darüber hinausgehende Rechnungen, die auf eine Darstellung der Stoßmatrixelemente durch Stoßintegrale führen, werden in Anhang B.3 am Beispiel von ω_d behandelt.

Gemäß Gl. (3.43), (3.44) lautet das zu berechnende lineare diagonale Stoßmatrixelement

$$\omega_d := \langle \phi_d \omega(\phi_d) \rangle_0 \quad \text{mit} \quad \phi_d := \sqrt{\frac{8}{15}} (\hat{\underline{K}} \cdot \underline{V})^3 . \quad (3.45)$$

Es ist zweckmäßig, diesen Ausdruck zuerst so weit wie möglich mittels Tensorrechnung zu reduzieren, bevor man darangeht, die Mehrfachintegrale des Stoßmatrixelementes auszuwerten. Dazu zieht man die Wellenzahlvektoren $\hat{\underline{K}}$ vor das Integral, behandelt also die ursprünglich skalaren Stoßmatrixelemente tensoriell:^{26 27}

²⁶Die Rechnung läßt sich auch ausführen, wenn man die Stoßmatrixelemente skalar behandelt, d.h. die Integrale in obiger Gleichung mit dem Skalarprodukt $\hat{\underline{K}} \cdot \underline{V}$ unmittelbar auswertet; allerdings gestaltet sich der Rechenweg dann weitaus aufwendiger.

²⁷Indem man die Wellenzahlvektoren aus dem Integral zieht und den verbleibenden Mittelwert behandelt wie ein übliches Stoßmatrixelement, setzt man genaugenommen voraus, daß keine Korrelation zwischen mikroskopischen Stoßprozessen der Teilchen im Fluid und Streuung von Licht oder Partikeln an eben diesen

$$\omega_d = \frac{8}{15} \hat{K}_\mu \hat{K}_\nu \hat{K}_\lambda \hat{K}_{\mu'} \hat{K}_{\nu'} \hat{K}_{\lambda'} \underbrace{\langle V_\mu V_\nu V_\lambda \omega(V_{\mu'} V_{\nu'} V_{\lambda'}) \rangle_0}_{=: \tilde{\omega}_{\mu\nu\lambda, \mu'\nu'\lambda'}} \quad (3.46)$$

Die Tensoren im wellenzahlunabhängigen, tensoriellen Stoßmatrixelement $\tilde{\omega}_{\mu\nu\lambda, \mu'\nu'\lambda'}$ ersetzt man durch ihre irreduziblen (symmetrisch-spurlosen) Anteile; mit

$$V_\mu V_\nu V_\lambda = \overline{V_\mu V_\nu V_\lambda} + \frac{1}{5} V^2 (V_\mu \delta_{\nu\lambda} + V_\nu \delta_{\lambda\mu} + V_\lambda \delta_{\mu\nu}) \quad (3.47)$$

[85, S.3] erhält man²⁸

$$\tilde{\omega}_{\mu\nu\lambda, \mu'\nu'\lambda'} = \langle \overline{V_\mu V_\nu V_\lambda} \omega(\overline{V_{\mu'} V_{\nu'} V_{\lambda'}}) \rangle_0 + \frac{6}{5} \langle \overline{V_\mu V_\nu V_\lambda} \omega(V^2 V_{\mu'} \delta_{\nu'\lambda'}) \rangle_0 + \frac{9}{25} \langle V^2 V_\mu \omega(V^2 V_{\mu'}) \rangle_0 \quad (3.48)$$

Da bezüglich V_μ über eine Kugel integriert wird, auf der keine Richtung ausgezeichnet ist, muß obiges Stoßmatrixelement proportional zu einem *isotropen* Tensor mit den gleichen Eigenschaften sein. Ein Tensor dieser Art existiert nur für Tensoren gleicher Stufe im Stoßmatrixelement und ist gegeben durch den Tensor $\Delta_{\mu_1\mu_2\dots\mu_\ell, \nu_1\nu_2\dots\nu_\ell}$ [85]. Daher verschwindet der zweite Term aus obiger Gleichung, und für die verbleibenden Stoßmatrixelemente läßt sich ansetzen:

$$\langle V^2 V_\mu \omega(V^2 V_{\mu'}) \rangle_0 = A \delta_{\mu\mu'} \quad \text{und} \quad \langle \overline{V_\mu V_\nu V_\lambda} \omega(\overline{V_{\mu'} V_{\nu'} V_{\lambda'}}) \rangle_0 = B \Delta_{\mu\nu\lambda, \mu'\nu'\lambda'} \quad (3.49)$$

Die Koeffizienten A, B bestimmen sich aus der Kontraktion über alle Indizes; unter Ausnutzung der Eigenschaften des Δ -Tensors und nochmaliger Verjüngung der Wellenzahlvektoren mit $\tilde{\omega}_{\mu\nu\lambda, \mu'\nu'\lambda'}$ erhält man

$$\omega_d = \frac{8}{15} \left(\frac{2}{35} \langle \overline{V_\mu V_\nu V_\lambda} \omega(\overline{V_{\mu'} V_{\nu'} V_{\lambda'}}) \rangle_0 + \frac{3}{25} \langle V^2 V_\mu \omega(V^2 V_{\mu'}) \rangle_0 \right) \quad (3.50)$$

Die Stoßmatrixelemente für irreduzible Tensoren bis zu 2.Stufe sind in [10], [12, S.201], [8, S.158], [11, S.511], [86, 87], [88] verzeichnet; man entnimmt für²⁹

$$\langle V^2 V_\mu \omega(V^2 V_{\mu'}) \rangle_0 = 4n_o \Omega^{(2,2)} \quad (3.51)$$

Das verbleibende tensorielle Stoßmatrixelement $\langle \overline{V_\mu V_\nu V_\lambda} \omega(\overline{V_{\mu'} V_{\nu'} V_{\lambda'}}) \rangle_0$ wird in Anhang B.3 berechnet. Man findet schließlich

$$\omega_d = \frac{313}{875} n_o \Omega^{(2,2)}(T) \approx \frac{9}{25} n_o \Omega^{(2,2)}(T) \quad (3.52)$$

Atomen oder Molekülen besteht. Denn man beachte, daß durch K_μ eine Raumrichtung ausgezeichnet wird, bezüglich der über die Geschwindigkeiten vor und nach dem Stoß, die in dem Stoßmatrixelement enthalten sind, zu integrieren ist.

Schwierigkeiten könnten nur auftreten, wenn durch K_μ oder den mikroskopischen Stoßprozeß eine Symmetriebrechung stattfinden würde, was höchstens in Spezialfällen denkbar wäre. Entsprechende Rechnungen, ausgehend vom skalaren Stoßmatrixelement in Gl.(3.45) (s. vorige Fußnote) zeigen, daß dann eine Reduzierung der Stoßmatrixelemente auf die üblichen Stoßintegrale wegen des Auftretens eines zusätzlichen Richtungsparameters i.a. nicht mehr gelingt. Erst eine Mittelung über den Wellenzahlvektor gemäß $\frac{1}{4\pi} \int d^2 K \omega_d$ führt in diesem Fall auf die im folgenden anzugebenden Resultate.

²⁸ An dieser Stelle wird insbesondere die Symmetrieeigenschaft $\omega_{ij} = \omega_{ji}$, $i, j = b, \dots, f$ ausgenutzt [10, S.365], [12, S.94], [8, S.82], [84, S.208], [83].

²⁹ Dieses Stoßmatrixelement zeichnet für die Wärmeleitfähigkeit verantwortlich [10].

Analog, wenn auch weitaus kürzer, erfolgt die Berechnung von ω_c . Das aus entsprechenden Umformungen resultierende Stoßmatrixelement³⁰

$$\omega_c = \frac{4}{15} \langle \overline{V_\mu V_\nu} \omega(\overline{V_\mu V_\nu}) \rangle_0 \quad (3.53)$$

kann nachgeschlagen werden, und man erhält

$$\omega_c = \frac{16}{15} n_0 \Omega^{(2,2)}(T) \quad (3.54)$$

Die Berechnung des für den Selbstdiffusionskoeffizienten verantwortlichen Stoßmatrixelements ω_b kann prinzipiell nach demselben Schema erfolgen;³¹ man erhält

$$\omega_b = \frac{8}{3} n_0 \Omega^{(1,1)}(T) \quad (3.55)$$

Bleibt noch die Behandlung nichtdiagonaler Stoßmatrixelemente: Entwickelt man affine Tensoren ℓ -ter Stufe $V_{\mu_1} V_{\mu_2} \dots V_{\mu_\ell}$ nach irreduziblen Tensoren $\overline{V_{\mu_1} V_{\mu_2} \dots V_{\mu_\ell}}$, so erhält man für gerade ℓ nur eine Linearkombination aus irreduziblen Tensoren gerader Stufe, entsprechend für ungerade ℓ [85, S.3]. Nach obiger Isotropieannahme können aber nur irreduzible Tensoren gleicher Stufe miteinander koppeln, d.h. falls nichtdiagonale Stoßmatrixelemente existieren, so nur dann, wenn sich in beiden Eingängen jeweils Tensoren gerader oder ungerader Stufe befinden:

$$\langle V_{\mu_1} V_{\mu_2} \dots V_{\mu_\ell} \omega(V_{\mu_1} V_{\mu_2} \dots V_{\mu_m}) \rangle_0 = \begin{cases} 0 & , \ell + m = 2n + 1 \\ \neq 0 & , \ell + m = 2n \end{cases} \quad , \quad n \in N_0 \quad (3.56)$$

Hieraus folgt sofort $\omega_{cd} = \omega_{de} = 0$. Alle nichtdiagonalen Stoßmatrixelemente, die diese Bedingung nicht erfüllen, müssen einzeln untersucht werden. Für ω_r in Näherung 4. Ordnung verbleibt allein ω_{ce} . Eine Entwicklung nach irreduziblen Tensoren liefert

$$\omega_{ce} = \frac{12}{105\sqrt{3}} \langle V^2 \overline{V_\mu V_\nu} \omega(\overline{V_\mu V_\nu}) \rangle_0 \quad (3.57)$$

Dieses Stoßmatrixelement kann unmittelbar aus den in der Literatur bekannten Resultaten berechnet werden zu³²

$$\omega_{ce} = \frac{12}{105\sqrt{3}} (7\Omega^{(2,2)}(T) + 2\Omega^{(2,3)}(T)) \quad (3.58)$$

Für das Lorentz-Gas ($V = \text{konst.}$) verbleiben in Übereinstimmung mit dem Momentenverfahren [50] nur diagonale Stoßmatrixelemente.

³⁰Aus diesem Stoßmatrixelement erhält man die Viskosität [10].

³¹In der Regel wird der Selbstdiffusionskoeffizient nicht direkt aus der Boltzmann-Gleichung für reine Gase abgeleitet, sondern als Grenzfall des Diffusionskoeffizienten für Gasgemische angegeben [8, S.194], [11, 539], [11, S.427], [12, S.221]. Es ist zu beachten, daß für den Selbstdiffusionskoeffizienten in diesem Fall nur die eine Hälfte des Stoßmatrixelements berücksichtigt werden darf (dadurch wird sozusagen eine „virtuelle Markierung“ des diffundierenden Teilchens vorgenommen) [15]. Direktes Vorwärtsrechnen, ausgehend vom hier definierten Stoßmatrixelement, würde unmittelbar auf $\omega_b = 0$ unter Berücksichtigung der Stoßinvarianz von V_μ führen.

³²In der Regel werden die Stoßmatrixelemente dort mit ihren jeweiligen Sonine-Polynomen angegeben.

3.2.2.3 Verallgemeinerte Reihenentwicklung

Die Reihentwicklung in niedriger Ordnung aus Abschnitt 3.2.2.1 lieferte zusammen mit den eben berechneten Stoßmatrixelementen Resultate für die relative Relaxationsfrequenz $\omega_r(\omega, k)$ bis zur Näherung 4. Ordnung in der Wellenzahl k . Dennoch erwies sich das Konzept dieser Lösungsmethode mit seiner schrittweisen, verschachtelten Taylor-Entwicklung als wenig befriedigend; eine systematischere, allgemeinere Methode zur Lösung von Gl.(3.26) oder (3.27) schien wünschenswert. Das im folgenden vorzustellende neue Verfahren, eine verallgemeinerte Reihenentwicklung, sollte als ein erster Schritt in diese Richtung angesehen werden. Es wird exemplarisch für Neutronenstreuung, d.h. ausgehend von der klassischen Boltzmann-Gleichung für reine Gase, durchgeführt. Die Anwendung auf das Lorentz-Gas verläuft völlig analog; entsprechende Resultate werden angegeben.

In diesem Abschnitt wird, wie bei der Reihentwicklung in niedriger Ordnung, $\omega_r(\omega, k)$ nur in 4. Ordnung berechnet. In Spezialfällen, d.h. für $\omega = 0$ und bei speziellen Stoßfrequenzverhältnissen, gestattet das neue Verfahren allerdings auch darüberhinausgehende Näherungslösungen (vgl. Abschnitt 3.2.3.3).

Im Unterschied zur Reihentwicklung in niedriger Ordnung aus Abschnitt 3.2.2.1 wird hier Gl.(3.26) als Ausgangspunkt gewählt. Wesentliches Problem bezüglich einer Lösung dieser Gleichung ist die Entwicklung des Zählers nach Stoßmatrixelementen; dazu muß der Bruch $G = (\omega_r - i\omega + i\underline{K} \cdot \underline{V})^{-1}$ beseitigt werden. Dies gelingt durch die Taylorreihe

$$G = (\omega_r - i\omega)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-i\underline{K} \cdot \underline{V}}{\omega_r - i\omega} \right)^n . \quad (3.59)$$

Einsetzen in den Zähler unter Berücksichtigung von Gl.(3.56) und der Symmetrieeigenschaft der Stoßmatrixelemente $\omega_{mn} = \omega_{nm}$ (vgl. Fußnote 28) liefert

$$\langle G\omega(G) \rangle_0 = (\omega_r - i\omega)^{-2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n (\omega_r - i\omega)^{-2n} K^{2n} \omega_{nn} + 2 \sum_{m>n}^{\infty} (-1)^m (\omega_r - i\omega)^{-2m} K^{2m} \omega_{n,2m-n} \right] . \quad (3.60)$$

Dabei wurden bezüglich der neuen Entwicklungsbasis die Stoßmatrixelemente zweckmäßigerweise definiert als

$$\omega_{mn} := \langle (\hat{\underline{K}} \cdot \underline{V})^m \omega((\hat{\underline{K}} \cdot \underline{V})^n) \rangle_0 , \quad \hat{\underline{K}} := \frac{\underline{K}}{K} \quad (3.61)$$

Der Nenner läßt sich erheblich vereinfachen; via Cauchy-Produkt erhält man für

$$\langle G^2 \rangle_0 = (\omega_r - i\omega)^{-2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (\omega_r - i\omega)^{-2n} K^{2n} \frac{(2n+1)!!}{2^n} \quad (3.62)$$

und für

$$\langle G \rangle_0^2 = (\omega_r - i\omega)^{-2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (\omega_r - i\omega)^{-2n} K^{2n} 2^{-n} S_n \quad \text{mit} \quad S_n := \sum_{j=0}^n \frac{(2j+1)!!(2n-2j+1)!!}{(2j+1)(2n-2j+1)} ; \quad (3.63)$$

dabei wurde

$$\langle (\underline{K} \cdot \underline{V})^n \rangle_0 = \begin{cases} 0 & , n = 2m + 1 \\ K^{2m} \frac{(2m+1)!!}{(2m+1)2^m} & , n = 2m \end{cases} , \quad m \in N_0 \quad (3.64)$$

ausgenutzt.

Somit kann Gl.(3.26), ausgehend von der Form

$$\omega_r (\langle G^2 \rangle_0 - \langle G \rangle_0^2) - \langle G\omega(G) \rangle_0 = 0 , \quad (3.65)$$

Tabelle 3.3: Hilfsgrößen reines Gas

n	0	1	2	3	4	5
S_n	1	2	7	36	249	2190
t_n	0	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{69}{8}$	$\frac{87}{2}$	$\frac{8205}{32}$

Tabelle 3.4: Hilfsgrößen Lorentz-Gas

n	0	1	2	3	4	5
S_n	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{23}{45}$	$\frac{44}{105}$	0.357	0.313
t_n	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{22}{45}$	$\frac{61}{105}$	0.643	0.687

umgewandelt werden zu

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n (\omega_r - i\omega)^{-2n} K^{2n} [\omega_r t_n - \omega_{nn}] - 2 \sum_{m>n} (-1)^m (\omega_r - i\omega)^{-2m} K^{2m} \omega_{n,2m-n} \right] = 0. \quad (3.66)$$

Für *reines Gas* ($V \neq \text{konst.}$) ist zusammengefaßt

$$K := v_0 k, \quad t_n := \frac{((2n+1)!! - S_n)}{2^n}, \quad S_n := \sum_{j=0}^n \frac{(2j+1)!!(2n-2j+1)!!}{(2j+1)(2n-2j+1)} \quad (3.67)$$

$$\omega_{nn} = \langle (\hat{K} \cdot \underline{V})^n \omega (\hat{K} \cdot \underline{V})^n \rangle_0, \quad \langle \dots \rangle_0 := \frac{1}{n_0} \int d^3v \dots f_0(t, \underline{x}, \underline{v}), \quad \underline{V} = \frac{\underline{v}}{v_0}. \quad (3.68)$$

Eine analoge Rechnung für das *Lorentz-Gas* ($V = \text{konst.}$) führt zu

$$K := vk, \quad t_n := 1 - S_n, \quad S_n := \sum_{j=0}^n \frac{1}{(2j+1)(2n-2j+1)} \quad (3.69)$$

$$\omega_{nn} := \langle (\hat{K} \cdot \underline{V})^n \omega (\hat{K} \cdot \underline{V})^n \rangle_0, \quad \langle \dots \rangle_0 := \frac{1}{n_0} \int d^2\hat{v} \dots f_0(t, \underline{x}, \hat{v}), \quad \underline{V} = \frac{\hat{v}}{v} \equiv \hat{v}. \quad (3.70)$$

In den Tabellen 3.3 und 3.4 werden die ersten Glieder von S_n und t_n für reines bzw. Lorentz-Gas angegeben.

Die nichtlineare Integralgleichung für ω_r konnte somit auf eine algebraische Gleichung beliebigen Grades reduziert werden. Problem bleibt, für diese wichtige Gleichung ein geeignetes Lösungsverfahren zu finden. Im Hinblick darauf erweist sich die doppelte Summation, die durch die Nichtdiagonal-Stoßmatrixelemente verursacht wird, als besonders störend. Üblicherweise spielen Nichtdiagonal-Stoßmatrixelemente, soweit sie überhaupt auftreten, eine vernachlässigbare Rolle bei der Berechnung von Transportkoeffizienten [86]; sie wurden daher bei den folgenden Näherungslösungen nicht berücksichtigt.³³

Als erster Zugriff bietet sich ein Abbruch der Reihe und darauffolgende Taylorentwicklung an. Im Unterschied zur Reihententwicklung in niedriger Ordnung läßt sich diese Vorgehensweise nun in Form eines leicht handhabbaren Algorithmus angeben:

- Man breche die Reihe Gl.(3.66) nach der gewünschten Ordnung $n+2$ ab und forme um nach $\omega_r \equiv \omega_r^{(n+2)}$.
- Man ersetze ω_r auf der rechten Seite der Gleichung durch die Lösung aus Näherung n -ter Ordnung: $\omega_r \rightarrow \omega_r^{(n)}$
- Man entwickle die verbleibenden Quotienten bis zur n -ten Ordnung.

³³Vgl. dazu auch die Anmerkung in Abschnitt 3.4.

Bei Entwicklung in 4.Ordnung sollten sich die Resultate der Reihentwicklung in niedriger Ordnung bis auf Nichtdiagonal-Stoßmatrixelemente reproduzieren lassen: In neuer Notation erhält man aus Gl.(3.66) bei Abbruch in 6.Ordnung

$$\omega_{r_{neu}}^{(4)}(\omega, K) = t_1^{-1} \left(\omega_{11} + K^2 \frac{[\omega_r t_2 - \omega_{22}]}{(\omega_r - i\omega)^2} - K^4 \frac{[\omega_r t_3 - \omega_{33}]}{(\omega_r - i\omega)^4} \right) \quad (3.71)$$

Einsetzen der 2.Ordnung gemäß $\omega_r \rightarrow \omega_r^{(2)}$ auf der rechten Seite und nachfolgende Taylor-Entwicklung liefern

$$\omega_{r_{neu}}^{(4)}(\omega, K) = \frac{\omega_{11}}{t_1} + \frac{K^2 \frac{t_2}{t_1} \omega_{11} - \omega_{22}}{t_1 (\frac{\omega_{11}}{t_1} - i\omega)^2} - \frac{K^4 \omega_{11} (\frac{t_3}{t_1} - (\frac{t_2}{t_1})^2) + \frac{t_2}{t_1} \omega_{22} - \omega_{33}}{t_1 (\frac{\omega_{11}}{t_1} - i\omega t_1)^4} - 2 \frac{K^4 (\frac{t_2}{t_1} \omega_{11} - \omega_{22})^2}{t_1^2 (\frac{\omega_{11}}{t_1} - i\omega)^5} \quad (3.72)$$

Man erkennt bereits formal die Übereinstimmung zu Gl.(3.42) bis auf das fehlende Nichtdiagonal-Stoßmatrixelement. Für einen vollständigen Vergleich ist allerdings noch die Transformation der diagonalen Stoßmatrixelemente durchzuführen.

Gesucht ist also nach einer Umrechnung zwischen den gemäß der alten Basis Gl.(3.44), (3.43) definierten Stoßmatrixelementen ω_j , $j = a, b, c$ aus Gl.(3.43) und den gemäß Gl.(3.59) nach der neuen Basis

$$\phi_j := (\underline{K} \cdot \underline{V})^j = K_{\mu_1} \dots K_{\mu_j} V_{\mu_1} \dots V_{\mu_j} \quad , \quad j \in N \quad (3.73)$$

definierten neuen Stoßmatrixelementen ω_{jj} , $j \in N$, Gl.(3.68), (3.70).

Beide Basissysteme sind nicht orthogonal; im Gegensatz zur alten Basis ist die neue Basis außerdem nicht normiert. Im Hinblick auf die Näherung 4.Ordnung in Gl.(3.42) und (3.72) genügt es, nur die Transformation der ersten drei diagonalen Stoßmatrixelemente zu untersuchen. Unter Ausnutzung der Stoßinvarianz findet man sofort

$$\omega_b = 2\omega_{11} \quad ; \quad \omega_c = 2\omega_{22} \quad ; \quad \omega_d = \frac{8}{15}\omega_{33} \quad . \quad (3.74)$$

Sowohl für Diagonal- als auch für Nichtdiagonal-Stoßmatrixelemente aus Tensoren höherer Stufe dürfte die Transformation entsprechend einfach aussehen, d.h. es handelt sich offenbar um eine bijektive Abbildung bzw. orthogonale Transformation, wobei die Koeffizienten in obigen Gleichungen von der Normierung bestimmt werden. Einsetzen der transformierten Stoßmatrixelemente in Gl.(3.72) für reines Gas liefert exakt Gl.(3.42) bis auf das vernachlässigte Nichtdiagonal-Stoßmatrixelement.

Die Berechnung von Näherungen höherer Ordnung nach obigem Algorithmus erweist sich dennoch als recht mühsam; glücklicherweise ermöglicht die Aufbereitung des Problems durch die verallgemeinerte Reihentwicklung den Einsatz computergestützter symbolischer Rechenverfahren. Wie in Abschnitt 3.3.1 kurz erläutert wird, läßt die Konvergenz dieser mehrfachen, rekursiv eingesetzten Taylorentwicklung jedoch stark zu wünschen übrig; zudem ist die Methodik der mehrfachen Schachtelung zwar verbessert, aber prinzipiell dennoch beibehalten worden.

Es sei an dieser Stelle noch einmal auf die Relevanz einer möglichst universellen Lösung von Gl.(3.66) hingewiesen. Alternative Lösungsmethoden, die aus einer paarweisen Abschätzung einzelner Glieder der alternierenden Reihe Gl.(3.66) unter Berücksichtigung ihrer Konvergenz resultierten und auf eine Kettenbruchentwicklung für ω_r führten, erwiesen sich bezüglich ihrer wellenzahlabhängigen Konvergenz bislang als wenig befriedigend. Hier könnte eine strengere mathematische Analyse u.U. auf weitere Lösungsmöglichkeiten führen. Zumindest in Spezialfällen gestattet Gl.(3.66) jedoch verbesserte Näherungslösungen, die in Abschnitt 3.2.3.3 diskutiert werden sollen.

3.2.3 Effektiver Diffusionskoeffizient und Vergleich zwischen Variations- und Momentenverfahren

Nachdem bislang nur relative Relaxationsfrequenzen ω_r berechnet wurden, werden im folgenden Abschnitt die aus dem Variationsverfahren resultierenden Formeln für den effektiven Diffusionskoeffizienten im Fall von Neutronenstreuung an reinem Gas und für das Lorentz-Gas angegeben. Ähnliche Resultate wurden beim Lorentz-Gas mit Hilfe des Momentenverfahrens ermittelt. Nach Durchführung der Transformation der verschiedenen Stoßmatrixelemente werden in Abschnitt 3.2.3.2 Variations- und Momentenverfahren detailliert miteinander verglichen. Insbesondere kann für spezielle Näherungen bezüglich der auftretenden Stoßmatrixelemente ein konkreter Vergleich zwischen den aus Momenten- und Variationsverfahren resultierenden effektiven Diffusionskoeffizienten für das Lorentz-Gas erfolgen.

Im letzten Abschnitt werden für $\omega = 0$ relative Relaxationsfrequenz $\omega_r(0, k)$ und effektiver Diffusionskoeffizient $D(0, k)$ (Langzeitdiffusion) für reines und Lorentz-Gas, resultierend aus Momentenverfahren und Variationsverfahren, angegeben. Für $\omega = 0$ und spezielle Stoßmatrixelement-Verhältnisse unter Vernachlässigung von Nichtdiagonal-Stoßmatrixelementen lassen sich zudem gegenüber den bisherigen Lösungen verbesserte Näherungslösungen aus der zentralen Gleichung der verallgemeinerten Reihenentwicklung herleiten. Die graphische Auswertung der Resultate erfolgt in Abschnitt 3.3.

3.2.3.1 Effektiver Diffusionskoeffizient

Gl.(3.29) lieferte die Definition für den effektiven Diffusionskoeffizienten:

$$D(\omega, k) := k^{-2} [\langle G \rangle_0^{-1} - \omega_r + i\omega] \quad , \quad G := (\omega_r - i\omega + i\mathbf{K} \cdot \mathbf{V})^{-1} \quad (3.75)$$

Für *reines Gas* ($V \neq \text{konst.}$) läßt sich $\langle G \rangle_0$ durch die komplexe Fehlerfunktion berechnen [47, 48]:

$$\langle G \rangle_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{K} w \left(\frac{\omega + i\omega_r}{K} \right) \quad , \quad w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ds \frac{e^{-s^2}}{z - s} = \text{erfc}(-iz) \quad , \quad (3.76)$$

$w(z)$, $z \in C$, ist z.B. in [89, S.297] tabelliert.³⁴ Damit ergibt sich im Fall des reinen Gases exakt [47, 48]

$$D_R(\omega, K) = \left(\frac{v_0}{K} \right)^2 \left[\frac{K}{\sqrt{\pi}} w^{-1} \left(\frac{\omega + i\omega_r}{K} \right) - \omega_r + i\omega \right] \quad , \quad K := v_0 k \quad . \quad (3.77)$$

Man beachte, daß der effektive Diffusionskoeffizient i.a. eine komplexe Zahl darstellt. Für das Lorentz-Gas ($V = \text{konst.}$) läßt sich das durch den Mittelwert definierte Integral $\langle G \rangle_0$ exakt berechnen zu

$$D_L(\omega, K) = \frac{V^2}{K} \left[\arctan \left(\frac{K-\omega}{\omega_r} \right) \left(1 - \frac{\omega}{\omega_r} \right) - i \left[\frac{1}{4} \ln \left(\frac{\omega_r^2 + (K-\omega)^2}{\omega_r^2 + (K+\omega)^2} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{K}{2\omega_r} \left[\arctan \left(\frac{K-\omega}{\omega_r} \right) - \arctan \left(\frac{K+\omega}{\omega_r} \right) \right] \right]^{-1} \right] \\ - \left(\frac{V}{K} \right)^2 (\omega_r - i\omega) \quad , \quad K := vk \quad (3.78)$$

Diese Resultate, also die „Grobstruktur“ des Diffusionskoeffizienten, ergeben sich unmittelbar aus dem in Abschnitt 3.2.2.1 beschriebenen Variationsverfahren; die „Feinstruktur“ wird erst durch die relative Relaxationsfrequenz erzeugt.

³⁴Die komplexe Fehlerfunktion ist z.T. auch in symbolischer Software, wie z.B. unter MATHEMATICA, verfügbar.

3.2.3.2 Variationsverfahren und Momentenverfahren: Vergleich von Methodik und Resultaten

Dieser Abschnitt zielt auf einen konkreten Vergleich mit den Resultaten des Momentenverfahrens für das Lorentz-Gas in [50].

Beim *n-Momenten-Verfahren* für das Lorentz-Gas, d.h. für konstante Geschwindigkeiten, wird die gemäß Gl.(3.7) linearisierte Boltzmann-Gleichung (3.37) mit dem Ansatz $\varphi = a + a_\mu \phi_\mu + a_{\mu\nu} \phi_{\mu\nu} + \dots$ nach einer Orthonormalbasis aus cartesischen irreduziblen Tensoren

$$\phi_{\mu_1 \dots \mu_n} := \sqrt{\frac{(2\ell + 1)!!}{n!}} \overline{\hat{v}_{\mu_1} \hat{v}_{\mu_2} \dots \hat{v}_{\mu_n}} \quad (3.79)$$

mit

$$\langle \phi_{\mu_1 \dots \mu_m} \phi_{\nu_1 \dots \nu_n} \rangle_0 = \delta_{mn} \Delta_{\mu_1 \dots \mu_m, \nu_1 \dots \nu_n}^{(n)} \quad , \quad m, n \in N \quad (3.80)$$

entwickelt. Die in diesem Fall stets diagonalen Stoßmatrixelemente werden definiert durch

$$\omega_\ell := \frac{1}{(2\ell + 1)} \langle \phi_{\mu_1 \dots \mu_\ell} \omega(\phi_{\mu_1 \dots \mu_\ell}) \rangle_0 \quad . \quad (3.81)$$

Unter Ausnutzung der Orthogonalität der Entwicklungsbasis gelangt man zu einem gekoppelten System gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung. Diese sogenannten *Transport-Relaxations-Gleichungen* können durch Iteration, ausgehend vom höchsten Moment, in beliebiger Ordnung gelöst werden und führen für den effektiven Diffusionskoeffizienten in n-ter Näherung zu einem Kettenbruch der Form

$$\frac{D_L(\omega, k)}{D_L(\omega, 0)} = \frac{1}{1 + \frac{a_2 k^2 \ell^2}{1 + \frac{a_3 k^2 \ell^2}{1 + \dots + a_n k^2 \ell^2}}} \quad (3.82)$$

mit

$$\ell := \frac{v}{\omega_1} \quad , \quad a_j := b_j \left(1 - i \frac{\omega}{\omega_{j-1}}\right)^{-1} \left(1 - i \frac{\omega}{\omega_j}\right)^{-1} \quad , \quad b_j := \frac{j^2 \omega_1^2}{(2j+1)(2j-1)\omega_{j-1}\omega_j}$$

$$D_L(\omega, 0) = D_L(0) \left[1 - i \left(\frac{\omega}{\omega_1}\right)\right]^{-1} \quad , \quad D_L(0) := \frac{1}{3} \frac{v^2}{\omega_1} \quad ; \quad (3.83)$$

ℓ bezeichnet die durch das erste Stoßmatrixelement ω_1 und die dazugehörige mittlere Geschwindigkeit v definierte mittlere freie Weglänge.

Die Transformation der Stoßmatrixelemente zwischen Variationsverfahren und Momentenverfahren gestaltet sich im allgemeinen Fall als schwierig, denn es handelt sich um den Übergang von einer Basis aus affinen Tensoren $\hat{v}_{\mu_1} \dots \hat{v}_{\mu_n}$ zu einer orthonormalen Basis, gebildet aus irreduziblen Tensoren $\overline{\hat{v}_{\mu_1} \dots \hat{v}_{\mu_n}}$. Demgemäß wird man keine orthogonale Transformation oder bijektive Abbildung erwarten können. Diese Transformation wurde allerdings bereits bei der Berechnung von Stoßmatrixelementen für reine Gase in Abschnitt 3.2.2.2 ausgenutzt; dabei wurden die Transformationsformeln aus [85] verwendet, wo sie für Tensoren bis zur 4.Stufe angegeben sind.

Für die ersten drei diagonalen Stoßmatrixelemente kann die Umrechnung problemlos durchgeführt werden. Die Rechnungen erfolgen analog zu denjenigen aus Abschnitt 3.2.2.2, nur daß in diesem Fall noch die Konstanz der mittleren Geschwindigkeit v berücksichtigt werden muß. Dies führt zu

$$\omega_1 = 3\omega_{11} \quad ; \quad \omega_2 = \frac{45}{4}\omega_{22} \quad ; \quad \omega_3 = \frac{175}{4}\omega_{33} \quad . \quad (3.84)$$

Es läßt sich weiterhin abschätzen, daß bereits ω_{44} durch eine Linearkombination dargestellt wird gemäß

$$\omega_{44} = a\omega_2 + b\omega_4 \quad ; \quad (3.85)$$

allerdings gestaltet sich diese Rechnung bereits erheblich aufwendiger.

Die Wahl der Entwicklungsbasis ist charakteristisch und entscheidend für die Wirksamkeit der jeweils benutzten Lösungsmethoden: So beruht die Möglichkeit der Aufgliederung der Boltzmann-Gleichung in das System von Transport-Relaxations-Gleichungen beim Momentenverfahren gerade auf der Orthogonalität der Entwicklungsbasis. Dagegen ergibt sich die Notwendigkeit einer affinen Basis beim Variationsverfahren zwangsläufig aus der unumgänglichen Taylorentwicklung des Quotienten G .

Vergleicht man die Rechnungen, die u.a. zur Definition der jeweiligen Stoßmatrixelemente führen, so zeigt sich, daß die Entwicklung der Boltzmann-Gleichung durch Variationsverfahren und anschließende verallgemeinerte Reihenentwicklung problemlos und universell erfolgen kann. Es sei insbesondere darauf hingewiesen, daß reines und Lorentz-Gas bis auf Koeffizienten völlig analog behandelt werden können. Dagegen erweist sich die Rechnung beim Momentenverfahren als vergleichsweise schwierig; nicht umsonst wurde in [50] *nur* das Lorentz-Gas behandelt. Im allgemeinen Fall des reinen Gases ist nämlich bei der Entwicklung nach Gl.(3.79) noch die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit v durch Hinzunahme von Sonine-Polynomen zu berücksichtigen [10, 83, 86, 87], was die Anwendung des Momentenverfahrens erheblich aufwendiger macht. Dafür erweisen sich die Stoßmatrixelemente des Momentenverfahrens in einer für weitere Rechnungen optimalen, reduzierten Form, im Gegensatz zu den aus dem Variationsverfahren resultierenden Stoßmatrixelementen. Die Schwierigkeit wurde beim Variationsverfahren also auf die Berechnung der Stoßmatrixelemente verschoben, was allerdings erst bei Näherungen höherer Ordnung nachteilig ins Gewicht fällt und nur dann von Bedeutung ist, wenn man die Stoßmatrixelemente nicht bloß als Fit-Parameter verwenden, sondern die kinetische Theorie insofern voll ausnutzen will, indem man die Stoßmatrixelemente durch Reduzierung auf Stoßintegrale unter Verwendung des 2-Teilchen-Wechselwirkungspotentials berechnet.

Was bleibt, ist ein Vergleich zwischen den gemäß Variationsverfahren und Momentenverfahren berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten. Dazu sollen Näherungen bezüglich der auftretenden Stoßmatrixelemente betrachtet werden.

In [50] werden zwei spezielle Stoßmatrixelement-Verhältnisse behandelt. Im einfachsten Fall werden alle auftretenden Stoßmatrixelemente gleichgesetzt:

$$\omega_j \approx \omega_1 \quad (3.86)$$

Diese Näherung wird in [50] als "1-Stoßmatrixelement-Näherung" ("single relaxation time approximation") bezeichnet. Des weiteren wird der Fall

$$\omega_j \approx \frac{1}{2}j(j+1)\omega_1 \quad (3.87)$$

diskutiert, ein Stoßmatrixelement-Verhältnis, das den Fokker-Planck-Stoßterm repräsentiert. Bei Anwendung der „1-Stoßmatrixelement-Näherung“ läßt sich die Kettenbruchdarstellung des effektiven Diffusionskoeffizienten Gl.(3.82) vereinfachen zu

$$D_{L,1S}(\omega, k)k^2 = [((-i\omega + \omega_1 + i\underline{v} \cdot \underline{k})^{-1})_0]^{-1} - \omega_1 + i\omega \quad . \quad (3.88)$$

Unter Berücksichtigung der Transformation der Stoßmatrixelemente stellt man fest, daß dieses Resultat genau dann dem aus dem Variationsverfahren gewonnenen effektiven Diffusionskoeffizienten Gl.(3.75) entspricht, wenn man ω_r in 0. Ordnung einsetzt, d.h. alle Stoßma-

*trixelemente höherer Ordnung bzw. alle Potenzen in der Wellenzahl vernachlässigt.*³⁵ Man beachte, daß hierbei *nur das erste Stoßmatrixelement* berücksichtigt wurde. Es erscheint daher angemessen, *diese* Näherung mit dem Namen “single relaxation time approximation” zu belegen, während die in [50] verwendete Näherung Gl.(3.86) besser als „Näherung *identischer* Stoßmatrixelemente“ (“equal relaxation time approximation”) bezeichnet werden sollte. Es läßt sich zusammenfassen:

- eine Näherung identischer Stoßmatrixelemente, ausgehend vom Momentenverfahren, führt zu Gl.(3.88);
- eine 1-Stoßmatrixelement-Näherung, ausgehend vom Variationsverfahren, führt zu demselben Resultat;
- eine Näherung identischer Stoßmatrixelemente des Variationsverfahrens sollte daher auf eine zusätzliche Feinstruktur, gegeben durch die relative Relaxationsfrequenz ω_r , führen, die durch das Momentenverfahren nicht aufgeschlüsselt werden kann.

Dies läßt vermuten, daß im Variationsverfahren eine zusätzliche Summation auftritt, die durch die relative Relaxationsfrequenz repräsentiert wird und durch das Momentenverfahren nicht berücksichtigt wird. Oder mit anderen Worten: Zumindest was die behandelte Näherung angeht, wird offenbar das gesamte Momentenverfahren im Rahmen des Variationsverfahrens bereits durch die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl.(3.29) *ohne* Verwendung einer relativen Relaxationsfrequenz ω_r repräsentiert! Dies muß auf den ersten Blick befremdend wirken.³⁶ Allerdings ist zu bemerken, daß sich das Variationsverfahren, ausgehend von seiner Konzeption, wie sie in Abschnitt 3.1.3 dargestellt wurde, dem Momentenverfahren durchaus als überlegen erweisen sollte.

Dennoch bleibt festzuhalten, daß sich die vorangegangene Argumentation bislang nur auf die Resultate der “single” bzw. “equal relaxation time approximation” stützt unter der Voraussetzung, daß es sich hierbei tatsächlich um zwei *verschiedene* Näherungen handelt. Der Vergleich für die den Fokker-Planck-Stoßterm repräsentierende oder andere, ähnliche Näherungen, wie sie im folgenden Abschnitt angegeben werden, steht noch aus.

3.2.3.3 Spezielle Lösungen: Langzeit-Diffusion und Näherungen der Stoßmatrixelemente

Unter Langzeit-Diffusion versteht man den effektiven Diffusionskoeffizienten im Fall $\omega = 0$, d.h. $D(k) \equiv D(0, k)$. Es handelt sich also um Spezialfälle der in Abschnitt 3.2.3.2 angegebenen allgemeinen Lösungen; sie sollen hier noch einmal zusammengestellt werden:

Nach dem Variationsverfahren erhält man für $\omega_r(K) \equiv \omega_r(0, K)$ gemäß Gl.(3.72)

$$\omega_{r_{neu}}^{(4)}(K) = \frac{\omega_{11}}{t_1} + K^2 \frac{t_2 \omega_{11} - \frac{1}{t_1} \omega_{22}}{\left(\frac{\omega_{11}}{t_1}\right)^2} + \frac{K^4 - \omega_{11}^2 \left(\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^2 + \frac{t_3}{t_1}\right) - 2\omega_{22}^2 + \omega_{11}\omega_{33} + 3\frac{t_2}{t_1}\omega_{11}\omega_{22}}{t_1^2 \left(\frac{\omega_{11}}{t_1}\right)^5} \quad (3.89)$$

mit t_i für reines und Lorentz-Gas gemäß Tab.3.3 und 3.4.

Die effektiven Diffusionskoeffizienten $D(k) \equiv D(0, k)$ lauten:

³⁵Diese Tatsache wurde schon in [50] bemerkt: “*Incidentally*, for this special case the exact [effective diffusion coefficient] could also have been inferred from the solution of the kinetic equation as discussed in Reference [47].”

³⁶Vermutlich resultiert daraus die Verwendung des Wortes “*incidentally*” im oben angegebenen Zitat aus [50].

— für reines Gas aus Gl.(3.77)

$$D_R(K) = \frac{\omega_r v_0^2}{K^2} \left[\frac{K}{\omega_r \sqrt{\pi} \omega \left(\frac{i\omega_r}{K} \right)} - 1 \right] ; \quad (3.90)$$

— für Lorentz-Gas aus Gl.(3.78)

$$D_L(K) = \frac{\omega_r v^2}{K^2} \left(\frac{K}{\omega_r \arctan\left(\frac{K}{\omega_r}\right)} - 1 \right) ; \quad (3.91)$$

Das Momentenverfahren ergibt im Fall des Lorentz-Gases für $\omega = 0$ einen vereinfachten Kettenbruch; für die Näherung identischer Stoßmatrixelemente reduziert sich dieser auf

$$D_{L,1S}(k) = \frac{3D(0)}{(lk)^2} \left[\frac{lk}{\arctan lk} - 1 \right] . \quad (3.92)$$

Dieses Resultat läßt sich nach geeigneten Umformungen sofort aus Gl.(3.91) in 1-Stoßmatrixelement-Näherung herleiten. Es zeigt sich also auch hier noch einmal deutlich, daß das Ergebnis des Momentenverfahrens die niedrigste Näherung des Variationsverfahrens darstellt.

Gerade für Langzeit-Diffusion ist es sinnvoll, das Konzept der Näherung von Stoßmatrixelementen auszudehnen, da, wie anschließend gezeigt wird, die aus dem Variationsverfahren resultierende Gl.(3.66) dann in manchen Fällen verbesserte Näherungslösungen gestattet. Für die Stoßmatrixelemente der verallgemeinerten Reihenentwicklung soll dafür ein Parameter

$$q := \frac{\omega_{jj}}{\omega_{11}} \quad (3.93)$$

eingeführt werden, der das Verhältnis der Stoßmatrixelemente repräsentiert. Die Näherung identischer Stoßmatrixelemente ließe sich dann — ohne Berücksichtigung der Transformation der Stoßmatrixelemente — für das Variationsverfahren definieren durch

$$q = 1 \quad : \quad \text{Näherung identischer Stoßmatrixelemente} \quad . \quad (3.94)$$

Für das erste Stoßmatrixelement-Verhältnis $\frac{\omega_{22}}{\omega_{11}}$ bildet diese Zahl einen realistischen Mittelwert, denn berechnet man den Quotienten unter Ausnutzung der in Abschnitt 3.2.2.2 aufgeführten Relationen durch Einsetzen aller gängigen, tabellierten Ω -Integrale für klassische Gase, so erhält man einen Bereich

$$0.7 \leq \frac{\omega_{22}}{\omega_{11}} \leq 1.2 \quad , \quad (3.95)$$

der realistische Stoßmatrixelement-Verhältnisse repräsentieren sollte.

Der Quotient $\frac{\omega_{33}}{\omega_{11}}$ läßt sich unmittelbar ausrechnen, da beide Stoßmatrixelemente auf die gleichen Ω -Integrale führen; man erhält

$$\frac{\omega_{33}}{\omega_{11}} = \frac{5}{4} \quad . \quad (3.96)$$

Dies motiviert dazu, ein zweites Stoßmatrixelement-Verhältnis zu definieren, das den Boltzmann-Stoßterm u.U. besser repräsentiert als die Näherung identischer Stoßmatrixelemente: Man wählt

$$q_{j,B0} := \frac{j}{2} \quad , \quad \omega_{jj} = q_{j,B0} \omega_{11} \quad , \quad j > 1 \quad : \quad \text{Boltzmann-Stoßterm-Näherung} \quad . \quad (3.97)$$

Bleibt noch die Formulierung eines den Fokker-Planck-Stoßterm repräsentierenden Stoßmatrixelement-Verhältnisses. Unter Verwendung der Transformationsformeln Gl.(3.84) läßt sich Gl.(3.87) in guter Näherung umrechnen zu

$$q_{j,FP} := \frac{1}{5}j(j+1) \quad , \quad \omega_{jj} = q_{j,FP}\omega_{11} \quad , \quad j > 1 \quad : \quad \text{Fokker-Planck-Stoßterm-Näherung.} \quad (3.98)$$

Damit ist alles bereitgestellt, um Gl.(3.66) unter Vernachlässigung von Nichtdiagonal-Stoßmatrixelementen weitere, verbesserte Näherungslösungen zu entlocken: Für $\omega = 0$ ist also zu lösen

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(-1)^n \omega_r^{-2n} K^{2n} [\omega_r t_n - \omega_{nn}]] = 0 \quad . \quad (3.99)$$

Dies soll zuerst für $V = \text{konst.}$ und $q = 1$, also die Näherung identischer Stoßmatrixelemente beim Lorentz-Gas, erfolgen. Einsetzen für ω_{nn} und Umformung führen zu

$$\underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \omega_r^{-2n+1} K^{2n} t_n}_{:=R_1} = \omega_{11} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \omega_r^{-2n} K^{2n}}_{:=R_2} \quad . \quad (3.100)$$

Man erkennt, daß die rechte Seite eine binomische Reihe mit negativen Exponenten darstellt [90]:

$$R_2 = -\frac{\omega_{11} K^2}{\omega_r^2} \left(1 + \left(\frac{K}{\omega_r} \right)^2 \right)^{-1} \quad . \quad (3.101)$$

Auf der linken Seite gestaltet sich die Situation schwieriger durch die Koeffizienten t_n ; allerdings läßt sich durch Vergleich der ersten Glieder mit entsprechenden Potenzreihen zumindest eine „beste“ Näherungslösung finden, die hier lautet³⁷

$$R_1 \approx -\frac{K^2}{3\omega_r} \left(1 + \left(\frac{K}{\omega_r} \right)^2 \right)^{-\frac{7}{5}} \quad . \quad (3.102)$$

Diese Funktion wächst mit höherer Ordnung in K stärker als die exakte Potenzreihe R_1 , sodaß sie R_1 nur in den ersten Ordnungen quantitativ repräsentiert. Somit erhält man

$$\omega_r = 3\omega_{11} \left(1 + \left(\frac{K}{\omega_r} \right)^2 \right)^{\frac{2}{5}} \quad . \quad (3.103)$$

Dies führt auf eine algebraische Gleichung der Art

$$\omega_r^{\frac{9}{2}} - (3\omega_{11})^{\frac{5}{2}} \omega_r^2 - (3\omega_{11})^{\frac{5}{2}} K^2 = 0 \quad , \quad (3.104)$$

die sich in dieser Form nicht mehr exakt lösen läßt. Daher wird eine weitere Näherung vorgenommen, indem die Potenzen auf $\frac{9}{2} \approx 4$, $\frac{5}{2} \approx 2$ reduziert werden.³⁸ Als exakte Lösung findet man

$$\omega_{r,LIS}(K) = \sqrt{\frac{9\omega_{11}^2}{2} + \sqrt{\frac{81\omega_{11}^4}{4} + 9\omega_{11}^2 K^2}} \quad ; \quad (3.105)$$

³⁷Natürlich muß man nicht nur mit binomischen Reihen vergleichen. Noch bessere Darstellungen für die rechte Seite findet man z.B. durch Nachschlagen in [90], wo viele Reihen und ihre funktionalen Formen tabelliert sind. Allerdings führte eine kompliziertere Näherung für R_1 bei allen durchgeführten Rechnungen sofort auf algebraische Gleichungen, die nicht mehr analytisch lösbar waren.

³⁸Dieses Resultat hätte man auch erreicht, wenn R_1 durch eine binomische Reihe mit der Potenz $\frac{3}{2}$ genähert worden wäre.

dabei wurden die Vorzeichen, falls nicht eindeutig, so gewählt, daß sich für $K = 0$ die Lösung auf den hydrodynamischen Limes reduziert.

Nach diesem Schema läßt sich eine Näherungslösung für reines Gas im Falle der Boltzmann-Stoßterm-Näherung für die Stoßmatrixelemente herleiten. Um überhaupt zu einer lösbaren algebraischen Gleichung zu gelangen, werden hier sowohl R_1 als auch R_2 approximiert, und zwar so, daß beide Funktionen stärker wachsen als ihre ursprünglichen exakten Potenzreihen:

$$R_1 \approx -\frac{K^2}{3\omega_r} \left(1 + 7 \left(\frac{K}{\omega_r}\right)^2\right)^{-\frac{7}{5}} \quad ; \quad R_2 = -\frac{\omega_{11}K^2}{\omega_r^2} \left(1 + 2 \left(\frac{K}{\omega_r}\right)^2\right)^{-1} . \quad (3.106)$$

Analoge Rechnungen führen dann zu

$$\omega_{r_{R,B_0}}(K) = \sqrt{-K^2 + 2\omega_{11}^2 + \sqrt{K^4 + 24K^2\omega_{11}^2 + 4\omega_{11}^4}} . \quad (3.107)$$

Als letzter Spezialfall sei eine Näherungslösung für reines Gas mit $q = 1$, d.h. bei Näherung identischer Stoßmatrixelemente, angedeutet. Wird R_1 durch obige Gleichung aus (3.106) und R_2 durch

$$R_2 = -\frac{\omega_{11}K^2}{\omega_r^2} \left(1 + \frac{3}{2} \left(\frac{K}{\omega_r}\right)^2\right)^{-1} \quad (3.108)$$

ersetzt, so findet man

$$\omega_{r_{R,1S}}(K) = \sqrt{-\frac{3}{4}K^2 + 2\omega_{11}^2 + \sqrt{\frac{9}{16}K^4 + 25K^2\omega_{11}^2 + 4\omega_{11}^4}} . \quad (3.109)$$

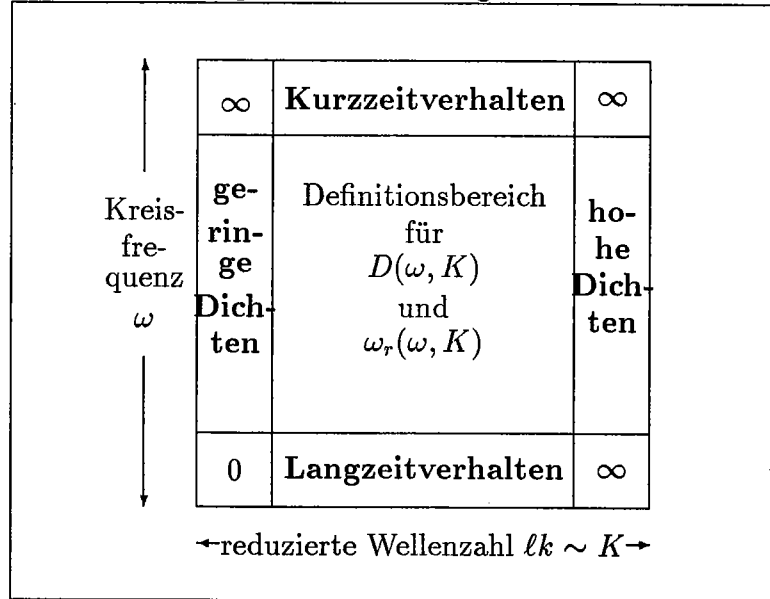
Der letzte Spezialfall zeigt gleichzeitig die Grenzen des Verfahrens auf: Durch exakte Behandlung von R_2 und geeignete Näherung von R_1 gelangt man nämlich leicht zu einer weiteren Näherungslösung, die sich insbesondere für $lk \gg 1$ deutlich von der Lösung Gl.(3.109) unterscheidet. Dies ist nicht erstaunlich, da zur Näherung für die Potenzreihen stets nur die ersten fünf Glieder herangezogen wurden. Das Verfahren der Potenzreihen-Approximation sollte daher zumindest für den Bereich $lk \leq 1$ eine Näherungslösung liefern, die die Güte der bisherigen Taylor-Näherungen übertrifft; für den Bereich $lk \gg 1$ dagegen ist höchstens qualitativ korrektes Verhalten der Lösungen zu erwarten.

Die Problematik des Verfahrens soll noch einmal kurz zusammengefaßt werden: Schwierigkeiten bereitete bei den eben behandelten Spezialfällen vor allem die Reihe R_1 durch ihre Vorfaktoren t_n . Die Näherung durch binomische Reihen mußte stets so erfolgen, daß man zu algebraischen Gleichungen maximal dritten Grades für ω_r gelangte. Bereits geringe Abweichungen führen dagegen auf algebraische Gleichungen höheren Grades, die sich höchstens noch mit Computerunterstützung lösen lassen.³⁹ Prinzipiell ist durch die Koeffizienten t_n alles möglich an funktionalen Formen zur Darstellung von R_1 . So gelangt man leicht auf transzendente Gleichungen, die nur noch numerisch gelöst werden können.

Diese Probleme treten verstärkt in Erscheinung, wenn man versucht, Näherungslösungen für variables q , d.h. $0 \leq q \leq 8$ oder den Fall $\omega \neq 0$ zu finden. Alle bisherigen Bemühungen führten bestenfalls auf algebraische Gleichungen 4. oder höheren Grades.

³⁹Algebraische Gleichungen 4. Grades sind exakt, z.B. unter Verwendung der Software MATHEMATICA, lösbar; der Rechenzeitaufwand ist jedoch bereits erheblich und die Länge der Lösungen immens. Darüber hinausgehende Lösungen dürften i.a. nur noch numerisch möglich sein.

Abbildung 3.2: Bezeichnung der Grenzfälle



3.2.4 Grenzfälle für relative Relaxationsfrequenz und effektiven Diffusionskoeffizienten

Bereits in Abschnitt 3.1.2 wurden die Grenzfälle für die Spektralfunktion $S(\omega, k)$ bezüglich ihrer Wellenzahlabhängigkeit k diskutiert; dabei wurde das Produkt

$$lk \sim K \quad , \quad K := \begin{cases} v_0 k & \text{(reines Gas)} \\ vk & \text{(Lorentz-Gas)} \end{cases} \quad (3.110)$$

als zusätzlicher Parameter für die Dichteabhängigkeit verwendet.

In diesem Abschnitt sollen nun die Grenzwerte für relative Relaxationsfrequenz $\omega_r(\omega, K)$ und effektiven Diffusionskoeffizienten $D(\omega, K)$ betrachtet werden. Einen Überblick bezüglich der verschiedenen Bereiche gibt Abb. 3.2. Im folgenden sollen sowohl die Grenzwerte für die einzelnen Eckpunkte als auch für die jeweiligen Ränder angegeben werden.

Zuerst wird der Bereich des *Langzeit-Verhaltens* $\omega = 0$ untersucht. Im Fall $K = 0$, $\omega = 0$ läßt sich aus allen bislang berechneten relativen Relaxationsfrequenzen Gl.(3.89), (3.105 - 3.107) sofort ablesen

$$\omega_r(0, 0) = \frac{\omega_{11}}{t_1} \quad . \quad (3.111)$$

Für den effektiven Diffusionskoeffizienten führen eine Entwicklung der Fehlerfunktion aus Gl.(3.90) für reines Gas bzw. des Arcustangens aus Gl.(3.91) für Lorentz-Gas in 1.Ordnung jeweils auf den korrekten hydrodynamischen Limes

$$D_R(0, 0) = \frac{v_0^2}{2\omega_r(0, 0)} \quad \text{bzw.} \quad D_L(0, 0) = \frac{v^2}{3\omega_r(0, 0)} \quad . \quad (3.112)$$

Im Fall $K \rightarrow \infty$ muß, wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert, der Modell-Stoßterm $\Omega_m(\phi)$ verschwinden; gemäß Gl.(3.21) ist dies nur möglich, wenn

$$\omega_r(0, K) \rightarrow 0 \quad (K \rightarrow \infty) \quad . \quad (3.113)$$

Die Taylor-Näherung Gl.(3.89) liefert in diesem Fall keine Aussage, sie gilt nur für kleine reduzierte Wellenzahlen $\ell k \ll 1$. Dagegen stellt man bei den Potenzreihen-Approximationen Gl.(3.105 - 3.107) fest

$$\begin{aligned}\omega_{rL,1S}(0, K) &\rightarrow \infty \quad (K \rightarrow \infty) \\ \omega_{rR,1S}(0, K) &\rightarrow 0 \quad (K \rightarrow \infty) \\ \omega_{rR,Bo}(0, K) &\rightarrow 0 \quad (K \rightarrow \infty) \quad .\end{aligned}\tag{3.114}$$

Zumindest die Lösungen für reines Gas liefern also die korrekten Grenzwerte; sie sollten daher *rein qualitativ* einen verbesserten Diffusionskoeffizienten und damit eine verbesserte Spektralfunktion *für den gesamten Wellenzahlbereich* bieten.

Den effektiven Diffusionskoeffizienten erhält man, ausgehend von Gl.(3.90) und (3.91), für hohe Wellenzahlen zu

$$D_R(0, K) \rightarrow \frac{v_0^2}{K\sqrt{\pi}} \quad \text{bzw.} \quad D_L(0, K) \rightarrow \frac{2v^2}{K\pi} \quad (K \rightarrow \infty) \quad ,\tag{3.115}$$

d.h. er verschwindet jeweils im Limes $K \rightarrow \infty$.

Eine analoge Betrachtung kann nun für die Grenzfälle der *realen* Teilchendichte n bei festgehaltener, aber beliebiger Wellenzahl k erfolgen. Man berücksichtige dazu die aus der Berechnung von Stoßmatrixelementen bekannten Relationen $\omega_{ij} \sim n$.

Wie eben bereits für die Wellenzahlabhängigkeit diskutiert, muß auch für $n \rightarrow 0$ gelten, daß der Modell-Stoßterm und damit die relative Relaxationsfrequenz $\omega_r(0, K)$ verschwinden:

$$\omega_r(0, K) \rightarrow 0 \quad (n \rightarrow 0) \quad .\tag{3.116}$$

Auch hier liefern die Taylor-Entwicklungen für ω_r auf den ersten Blick keine Bestätigung. Dagegen erkennt man sofort, daß diese Bedingung von allen durch Potenzreihen-Approximation ermittelten Lösungen Gl.(3.105 - 3.107) gleichermaßen erfüllt wird.

Für den effektiven Diffusionskoeffizienten ergeben sich mit $\omega_r \rightarrow 0$ ($n \rightarrow 0$) genau die obigen Gleichungen in (3.112) als Grenzwerte; man beachte, daß diese Limites im Fall $K \rightarrow 0$ singulär werden. Mit kleinerer realer Dichte n ist also in jedem Fall ein rapides Anwachsen des effektiven Diffusionskoeffizienten $D(0, K)$ zu erwarten.

Für „ $n \rightarrow \infty$ “⁴⁰ liefert die Taylor-Entwicklung Gl.(3.89)

$$\omega_r \rightarrow \infty \quad (n \rightarrow \infty) \quad ;\tag{3.117}$$

dies steht in Übereinstimmung zum Verhalten der Potenzreihen-Approximationen (3.105 - 3.107).

Das Verhalten des effektiven Diffusionskoeffizienten Gl.(3.90) bzw. (3.91) ist in diesem Fall schwierig abzuschätzen, denn sowohl Fehlerfunktion als auch Arcustangens verschwinden für $\omega_r \rightarrow \infty$ ($n \rightarrow \infty$). Vermutlich gilt

$$D(0, K) \rightarrow 0 \quad (n \rightarrow \infty) \quad ;\tag{3.118}$$

dies ist jedenfalls das exakte Resultat im hydrodynamischen Limes $K \rightarrow 0$ gemäß Gl.(3.112). Damit ergibt sich bezüglich Wellenzahl K und Dichteabhängigkeit n ein genau entgegengesetztes Schema: Während für niedrige reale Dichten der Diffusionskoeffizient in Übereinstimmung mit der physikalischen Anschauung und den Resultaten von „einfachen Diffusionstheorien“ [10, 14] sowie der üblichen kinetischen Theorie im hydrodynamischen Limes Kapitel 2 stark ansteigt, verschwindet er bei $K \rightarrow \infty$; dagegen geht der effektive Diffusionskoeffizient

⁴⁰Dies ist zweckmäßigerweise als *mathematische* Grenzwertbildung zu verstehen, da die reale Teilchendichte durch die Packungsdichte der Teilchen begrenzt wird, d.h. $n < \infty$ gilt. „ $n \rightarrow \infty$ “ sollte daher *physikalisch* als Abkürzung für hinreichend hohe Dichten aufgefaßt werden.

für $n \rightarrow \infty$ asymptotisch gegen Null, während er für $K \rightarrow 0$ konstant wird.

Die Analogie von „realer Dichte“ n und „Dichte-Parameter“ lk , wie sie in Abschnitt 3.1.2 bei der Berechnung von Spektralfunktionen angedeutet wurde, darf also nicht zu weit getrieben werden. Hier scheinen noch detailliertere Überlegungen für ein vollständiges physikalisches Verständnis erforderlich.

Analog zum Langzeit-Verhalten sei nun das *Kurzzeit-Verhalten* $\omega \rightarrow \infty$ betrachtet. Für $\omega \rightarrow \infty$ und $K \rightarrow 0$ liefert die allgemeine Taylor-Entwicklung Gl.(3.72) eindeutig

$$\omega_r(\omega, 0) \rightarrow \frac{\omega_{11}}{t_1} \quad (\omega \geq 0) \quad , \quad (3.119)$$

d.h. man erhält, unabhängig von ω , für $K \rightarrow 0$ das Resultat des hydrodynamischen Limes. Für den effektiven Diffusionskoeffizienten $D(\omega, 0)$ ist in diesem Fall eine Entwicklung der Fehlerfunktion $w(z)$ für große Argumente notwendig. Abbruch in 1.Ordnung führt für reines Gas zu

$$D_R(\omega, 0) = \frac{v_0^2}{2(\omega_r(\omega, 0) - i\omega)} \quad (3.120)$$

bzw. für Lorentz-Gas zu

$$D_L(\omega, 0) = \frac{v^2}{3(\omega_r(\omega, 0) - i\omega)} \quad . \quad (3.121)$$

Diese Resultate finden sich auch schon in [48] bzw. [50], s. auch Gl.(3.83); sie gelten sogar für alle $\omega \geq 0$ und reproduzieren im Fall $\omega = 0$ den hydrodynamischen Limes Gl.(3.112). Speziell für $\omega \rightarrow \infty$ gelangt man zu

$$D(\omega, 0) \rightarrow 0 \quad (\omega \rightarrow \infty) \quad . \quad (3.122)$$

Im Fall $K \rightarrow \infty$ muß wieder die Forderung erfüllt sein, daß der Modell-Stoßterm und damit die relative Relaxationsfrequenz verschwinden:

$$\omega_r(\omega, K) \rightarrow 0 \quad (\omega, K \rightarrow \infty) \quad . \quad (3.123)$$

Dieses Resultat läßt sich durch die allgemeine Taylor-Entwicklung Gl.(3.72) nicht verifizieren: Sie gilt auch im frequenzabhängigen Fall nur für $lk \ll 1$. Der effektive Diffusionskoeffizient kann dagegen wieder, zumindest für reines Gas, nach geeigneter Entwicklung der Fehlerfunktion durch eine Gleichung dargestellt werden, die mit $K \rightarrow \infty$ für alle $\omega \geq 0$ gültig ist (vgl. auch [48]):

$$D_R(\omega, K) \rightarrow \frac{v_0^2}{\sqrt{\pi}K} e^{(\frac{\omega}{K})^2} + i \frac{\omega v_0^2}{K^2} \quad (K \rightarrow \infty) \quad . \quad (3.124)$$

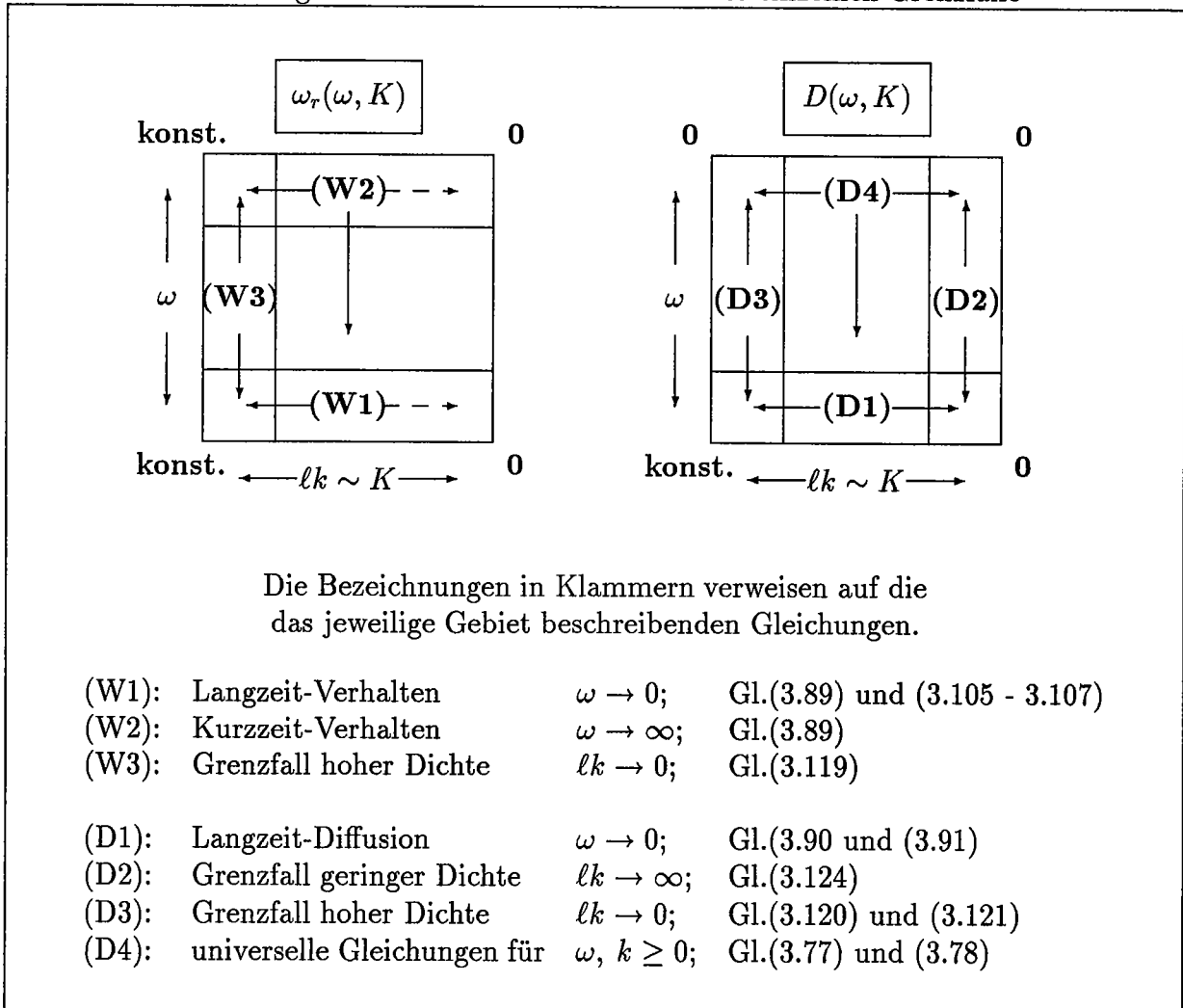
Für $\omega = 0$ erhält man die erste Gleichung aus (3.115); in jedem Fall, d.h. auch für $\omega \rightarrow \infty$, verschwindet der effektive Diffusionskoeffizient:

$$D(\omega, K) \rightarrow 0 \quad (\omega, K \rightarrow \infty) \quad . \quad (3.125)$$

Einen Überblick bezüglich der eben diskutierten Resultate liefert **Abb. 3.3**. Für die relative Relaxationsfrequenz wird der Bereich hoher bis mittlerer Dichte $lk \leq 1$ durch die bislang berechneten Gleichungen aufgrund der Entwicklung nach kleinen Wellenzahlen recht gut abgedeckt. Für Kurzzeit-Diffusion $\omega \rightarrow \infty$ und geringe Dichten $lk \gg 1$ dagegen läßt sich zwar der Grenzwert, jedoch keine dieses Gebiet beschreibende Gleichung angeben.

Dagegen wird für den effektiven Diffusionskoeffizienten das gesamte Gebiet durch die exakten Gleichungen (3.77) und (3.78) beschrieben. Die eben diskutierten und in obiger Abbildung

Abbildung 3.3: Überblick: Resultate für die einzelnen Grenzfälle



bezeichneten Gleichungen stellen hier nur Grenzfälle der allgemeinen Gleichungen dar, die sich für manche Rechnungen leichter handhaben lassen.

Man beachte, daß für $\omega \neq 0$ relative Relaxationsfrequenz und effektiver Diffusionskoeffizient komplexe Zahlen sind. Eine allgemeine Diskussion von Wellenzahl- und Frequenzabhängigkeit dieser Größen wird gemäß ihrem hohen physikalischen Informationsgehalt dann nur noch mit hohem Aufwand durchgeführt werden können.

3.3 Auswertung und Diskussion der Resultate

Die in den vorangegangenen Abschnitten behandelte kinetische Theorie lieferte Lösungen für drei wichtige physikalische Größen: die relative Relaxationsfrequenz $\omega_r(\omega, K)$, den effektiven Diffusionskoeffizienten $D(\omega, K)$ und die Spektralfunktion $S(\omega, K)$. Neben dem offensichtlichen Einfluß von Wellenzahl $k \sim K$ und Frequenz ω ergab sich durch die Berechnung von ω_r eine Beziehung zu den Stoßmatrixelementen des Stoßoperators der Boltzmann-Gleichung, wodurch die weiteren Parameter-Abhängigkeiten zu Teilchendichte n , Temperatur T sowie — falls die Stoßmatrixelemente nicht explizit über Stoßintegrale berechnet werden — zum Stoßmatrixelement-Verhältnis q angegeben werden konnten.

Im folgenden soll der wichtige Fall des Langzeit-Verhaltens ($\omega = 0$) diskutiert werden. Bei der Auswertung wird ein erheblich größerer q -Bereich berücksichtigt, als er allein aus einer expliziten Berechnung der Stoßmatrixelemente, basierend auf dem Boltzmann-Stoßterm für Fluide geringer bis mittlerer Dichte und den zugehörigen Stoßintegralen, gerechtfertigt werden kann. Dies wird sich vor allem beim qualitativen Vergleich mit experimentellen Daten für Fluide höherer Dichte als günstig erweisen.

Zur rechnerunterstützten graphischen Auswertung⁴¹ werden die relevanten Gleichungen in geeignete reduzierte Einheiten umgeformt; eine Zusammenstellung der benutzten Gleichungen findet sich jeweils am Beginn jedes Abschnitts.

In den nächsten drei Abschnitten wird die Wellenzahl-, Dichte- und Temperaturabhängigkeit von relativer Relaxationsfrequenz und effektivem Diffusionskoeffizienten untersucht. Es wird sich zeigen, daß eine Änderung des Parameters q zum Teil mit einer drastischen Änderungen des qualitativen Verhaltens dieser beiden Größen verknüpft ist.

Abschnitt 3.3.4 nimmt Bezug auf vorliegende experimentelle Daten für $\omega_r(K)$, $D(K)$ und die Spektralfunktion $S(\omega, K)$, letztere repräsentiert durch die reduzierte Halbwertsbreite $\gamma(Q) \equiv \Delta\omega_{red}(k)$. Es werden insbesondere qualitative Charakteristika dieser Größen mit den Resultaten der hier diskutierten Theorie verglichen. Bezüglich der Wellenzahlabhängigkeit zeigt sich für bestimmte Bereiche in $\omega_r(K)$ und $D(K)$ eine erstaunlich gute Übereinstimmung der funktionalen Abhängigkeiten, im Gegensatz zu den Resultaten der bislang bevorzugten Modenkopplungstheorien. Erste Überlegungen deuten, ausgehend von den positiven Resultaten für $\omega_r(K)$ und $D(K)$, darauf hin, daß auch die Oszillationen in $\Delta\omega_{red}(k)$, die bisher nur durch Modenkopplungstheorien erklärbar schienen, qualitativ mit Hilfe einer kinetischen Theorie, die auf einer erheblich verbesserten Lösung der Boltzmann-Gleichung beruht, verstanden werden können.

3.3.1 Wellenzahlabhängigkeit

Um die Abhängigkeit der relativen Relaxationsfrequenz und des effektiven Diffusionskoeffizienten von der Wellenzahl k bzw. dem damit verbundene Dichte-Parameter ℓk darzustellen,

⁴¹Es wurden insbesondere die Software MATHEMATICA und GRIPS auf PC, Workstation und Großrechner verwendet.

verfährt man wie in [50]: $\omega_r(k)$ und $D(k)$ werden reduziert, indem man sie durch ihre Grenzwerte im hydrodynamischen Limes dividiert, d.h.

$$\omega_r(k) \rightarrow \frac{\omega_r(k)}{\omega_r(0)} \quad , \quad D(k) \rightarrow \frac{D(k)}{D(0)} \quad . \quad (3.126)$$

Zu einer Abhängigkeit vom Produkt ℓk gelangt man für das Lorentz-Gas durch Einführung der freien Weglänge ℓ gemäß Gl.(3.83) und Berücksichtigung der Transformation Gl.(3.84):

$$\ell := \frac{v}{\omega_1} \rightarrow K \equiv vk = \omega_1 \ell k = t_1^{-1} \omega_{11} \ell k \quad . \quad (3.127)$$

Für reines Gas läßt sich diese Prozedur völlig analog durchführen (man ersetze v durch v_0). Die für die folgenden Graphiken verwendeten Gleichungen lauten damit in ihrer reduzierten Form:

— für ω_r , reines und Lorentz-Gas, Taylor-Entwicklung 2. und 4.Ordnung gemäß verallgemeinerter Reihenentwicklung, Abschnitt 3.2.2.3, Gl.(3.72):

$$\frac{\omega_{r_{neu}}^{(2)}(k)}{\omega_r(0)} = 1 + (\ell k)^2 \left(\frac{t_2}{t_1} - q \right) \quad (3.128)$$

$$\frac{\omega_{r_{neu}}^{(4)}(k)}{\omega_r(0)} = \frac{\omega_{r_{neu}}^{(2)}(k)}{\omega_r(0)} + (\ell k)^4 \left(- \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^2 - \frac{t_3}{t_1} - 2q^2 + q \left(1 + 3 \frac{t_2}{t_1} \right) \right) \quad ; \quad (3.129)$$

— Potenzreihen-Approximationen für reines (R) und Lorentz (L)-Gas gemäß Abschnitt 3.2.3.3, Gl.(3.105 — 3.107):

$$\frac{\omega_{r_{L,1S}}(k)}{\omega_r(0)} = \sqrt{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + (\ell k)^2}} \quad (3.130)$$

$$\frac{\omega_{r_{R,1S}}(k)}{\omega_r(0)} = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{3}{4}(\ell k)^2 + \sqrt{\frac{9}{16}(\ell k)^4 + \frac{25}{4}(\ell k)^2 + \frac{1}{4}}} \quad (3.131)$$

$$\frac{\omega_{r_{R,BoS}}(k)}{\omega_r(0)} = \sqrt{\frac{1}{2} - (\ell k)^2 + \sqrt{(\ell k)^4 + 6(\ell k)^2 + \frac{1}{4}}} \quad (3.132)$$

— effektive Diffusionskoeffizienten für reines und Lorentz-Gas, Abschnitt 3.2.3.3, Gl.(3.90) und (3.91):

$$\frac{D_R(k)}{D_R(0)} = \frac{3\omega_r(k)}{(\ell k)^2 \omega_r(0)} \left[\frac{\ell k}{\frac{\omega_r(k)}{\omega_r(0)} \arctan \left(\frac{\ell k \omega_r(0)}{\omega_r(k)} \right)} - 1 \right] \quad (3.133)$$

$$\frac{D_L(k)}{D_L(0)} = \frac{2\omega_r(k)}{(\ell k)^2 \omega_r(0)} \left[\frac{\ell k}{\frac{\omega_r(k)}{\omega_r(0)} \sqrt{\pi} w \left(\frac{i\omega_r(k)}{\omega_r(0)\ell k} \right)} - 1 \right] \quad . \quad (3.134)$$

Als wichtig zum Vergleich mit experimentellen Daten werden sich die Taylor-Lösungen 2. und 4.Ordnung erweisen, da in ihnen — im Gegensatz zu den Potenzreihen-Approximationen — das Stoßmatrizelement-Verhältnis q variiert werden kann. Das Konzept der Näherung identischer Stoßmatrizelemente wird also erweitert, und zwar in einer Form, wie sie durch die kinetische Theorie für Fluide geringer bis mittlerer Dichte mit einem realistischen Bereich

von $0.7 \leq q \leq 1.2$ für das erste Stoßmatrixelement-Verhältnis gemäß Gl.(3.93) nicht mehr gerechtfertigt werden kann:

$$\begin{aligned} \text{Lorentz-Gas:} & \quad 0.5 \leq q \leq 3 \\ \text{reines Gas:} & \quad 0.5 \leq q \leq 7 \end{aligned} \quad (3.135)$$

Da die Taylor-Lösungen bis 4.Ordnung vollständig durch $q = \frac{\omega_{22}}{\omega_{11}} \approx \frac{\omega_{33}}{\omega_{11}}$, s. Gl.(3.72), bestimmt werden, kann dieser vergrößerte Parameter-Bereich jedoch eine gute Näherung für Stoßmatrixelement-Verhältnisse liefern, die über den Fall von Gasen geringer bis mittlerer Dichte hinausgehen. Die physikalische Relevanz von hohen q -Werte wird später im Zusammenhang mit experimentellen Resultaten eingehender zu diskutieren sein.

Die reduzierten Gleichungen sind nur noch von k bzw. q abhängig. **Abb. 3.4** und **Abb. 3.5** zeigen $\omega_r(k)$ und $D(k)$ für Lorentz-Gas (Geschwindigkeit $v = \text{konst.}$), **Abb. 3.6** und **Abb. 3.7** dieselben Größen für reines Gas (Geschwindigkeit $v = \text{variabel}$). Man erkennt, daß die Taylor-Lösungen 2. und 4.Ordnung nur für $lk \ll 1$ konvergieren. Für Lorentz-Gas betragen die Abweichungen bei $lk \approx 0.5$ zwischen den Näherungen für $\omega_r(k)$ und $D(k)$ um 10%, für reines Gas erreicht man dieselbe Differenz schon bei $lk \approx 0.2$. Im Vergleich zu ω_r ist die Konvergenz der Lösungen bei $D(k)$ stets ein wenig besser. Man beachte auch den Unterschied in der Konvergenz zwischen reinem und Lorentz-Gas: Offenbar verstärkt die Integration über den Geschwindigkeitsbetrag divergentes Verhalten um einen Faktor 2 bis 3.

Für Werte $lk \geq 0.5$ (Lorentz-Gas) bzw. $lk \geq 0.2$ (reines Gas) sollten die Näherungen 2. und 4.Ordnung zumindest einen Bereich abstecken, in dem die exakte Lösung zu finden ist. Für die Näherung identischer Stoßmatrixelemente $q = 1$ ist außerdem jeweils die Potenzreihen-Approximation eingezeichnet; zumindest im betrachteten Bereich $lk \leq 1$ scheinen diese ihrem Anspruch im Vergleich zu den Taylor-Lösungen tatsächlich gerecht zu werden.

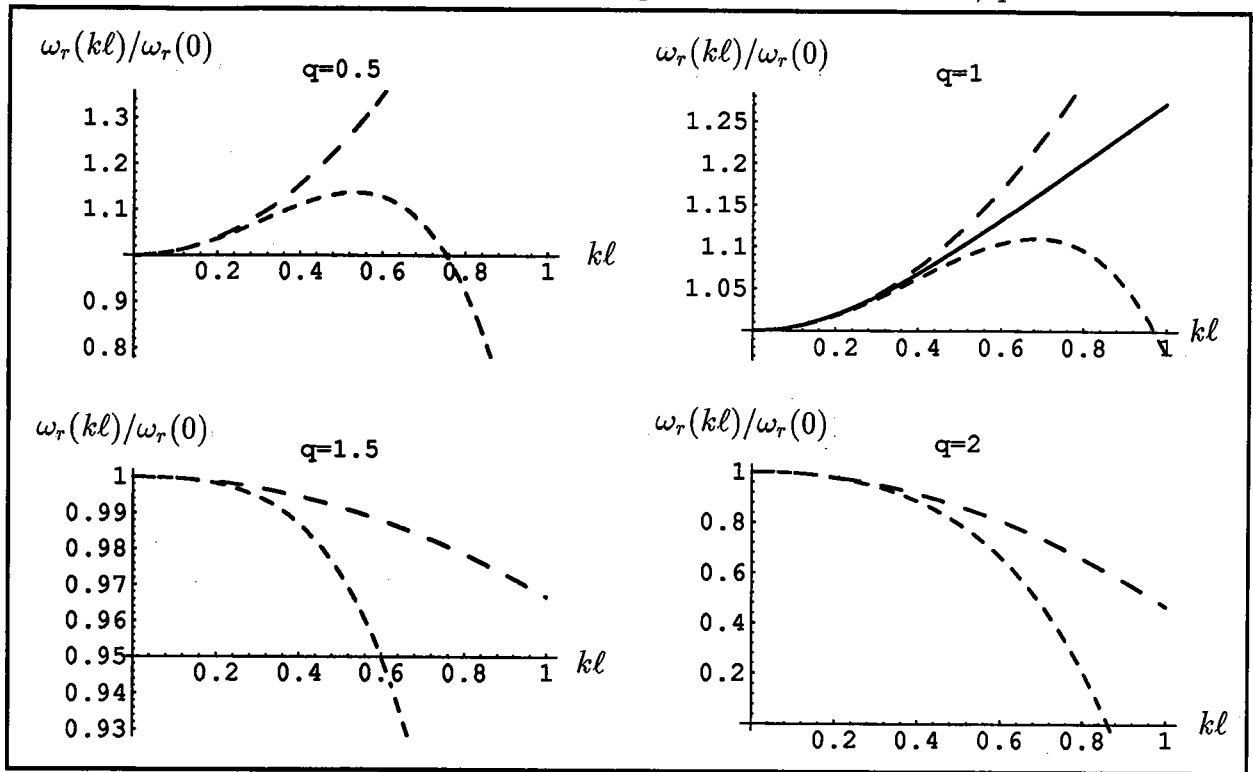
Auffallend ist die Abhängigkeit vom Parameter q : Während für $q \leq 1$ (Lorentz-Gas) bzw. $q \leq 2.5$ (reines Gas) ω_r stets mit quadratischer Abhängigkeit zunimmt, ändert sich dieses Verhalten bei größeren q -Werten drastisch. Betrachtet man die dazugehörigen Diffusionskoeffizienten, so läßt sich ähnliches Verhalten feststellen: Für $q \leq 1.5$ (Lorentz-Gas) bzw. $q \leq 2.5$ (reines Gas) nimmt der effektive Diffusionskoeffizient stets quadratisch mit lk ab, um später asymptotisch gegen Null zu gehen. Allerdings existiert in beiden Fällen ein Übergangsbereich ($1.4 \leq q \leq 1.7$ für Lorentz-Gas bzw. $3 \leq q \leq 4.5$ für reines Gas), in dem $\omega_r(k)$ zwar bereits abnimmt, $D(k)$ dagegen noch nicht ansteigt. Da das reguläre Verhalten des effektiven Diffusionskoeffizienten ein *abnehmendes* mit steigender Wellenzahl sein sollte (vgl. [50]), wird ein *Anstieg* desselben im folgenden als *anomale Diffusion* bezeichnet.

Die physikalische Realität einer solchen anomalen Diffusion muß noch fragwürdig erscheinen; ohne weitere Bestätigung könnte es sich um ein Artefakt der zugrundeliegenden kinetischen Theorie handeln, zumal ein Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten erst bei hohen Stoßmatrixelement-Verhältnissen q auftritt, die mit den bisherigen Stoßtermen nicht ohne weiteres zu rechtfertigen sind.⁴² Hier kann nur ein Vergleich mit experimentellen Resultaten weiterhelfen (s. Abschnitt 3.3.4). Festzuhalten bleibt, daß sich das Stoßmatrixelement-Verhältnis in jedem Fall *quantitativ* im effektiven Diffusionskoeffizienten bemerkbar machen sollte. *Qualitativ* scheint es einen sensitiven Bereich zu geben, in dem das Verhalten der Stoßmatrixelemente — und damit auch der Stoßintegrale — einen drastischen Einfluß auf $\omega_r(k)$ und $D(k)$ ausübt.⁴³

⁴²Allerdings sollen derartige effektive Diffusionskoeffizienten bereits in Kolloiden beobachtet worden sein [15].

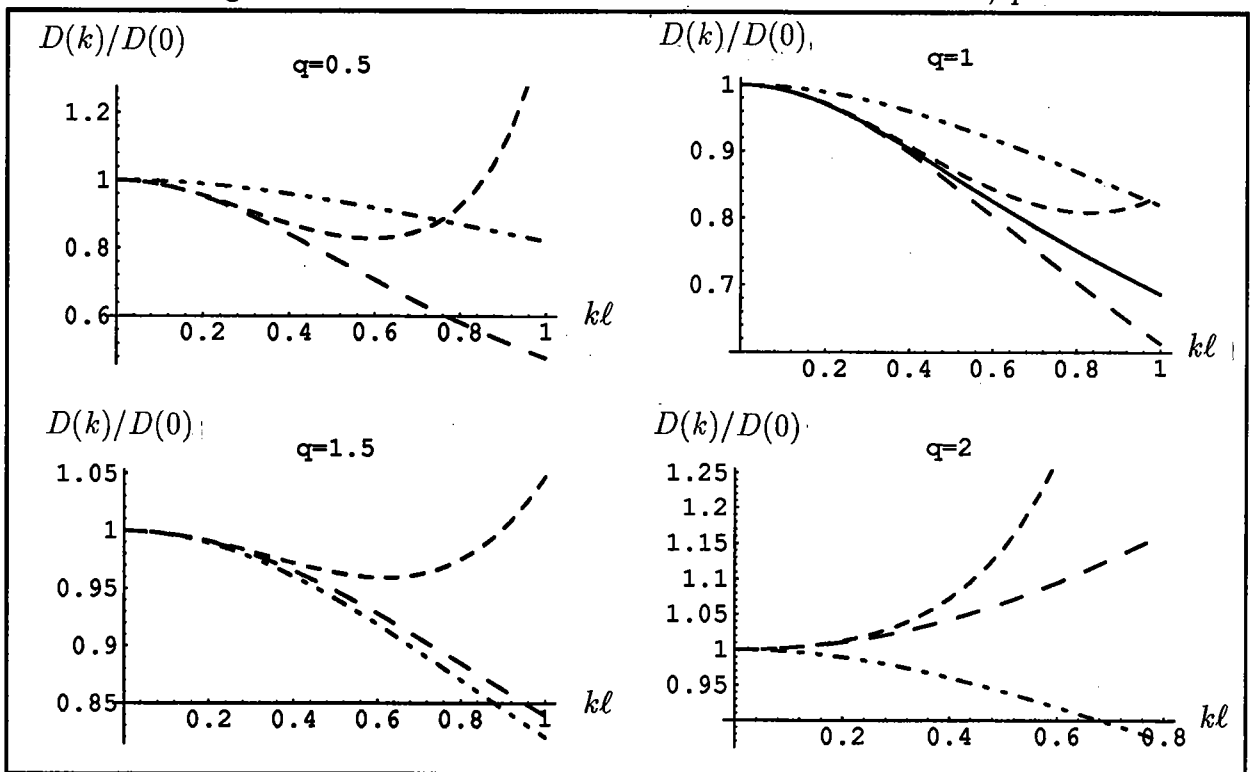
⁴³Ähnliche Korrelationen liefern Berechnungen für kollektive Langzeit-Diffusion in einer Suspension Brownscher Teilchen. Hier wurde ein Zusammenhang zwischen wellenzahlabhängigem Verhalten des effektiven Diffusionskoeffizienten und den das Wechselwirkungspotential bestimmenden Potential-Parametern festgestellt. [103].

Abbildung 3.4: Relative Relaxationsfrequenz ω_r für Lorentz-Gas, $q = \text{konst.}$



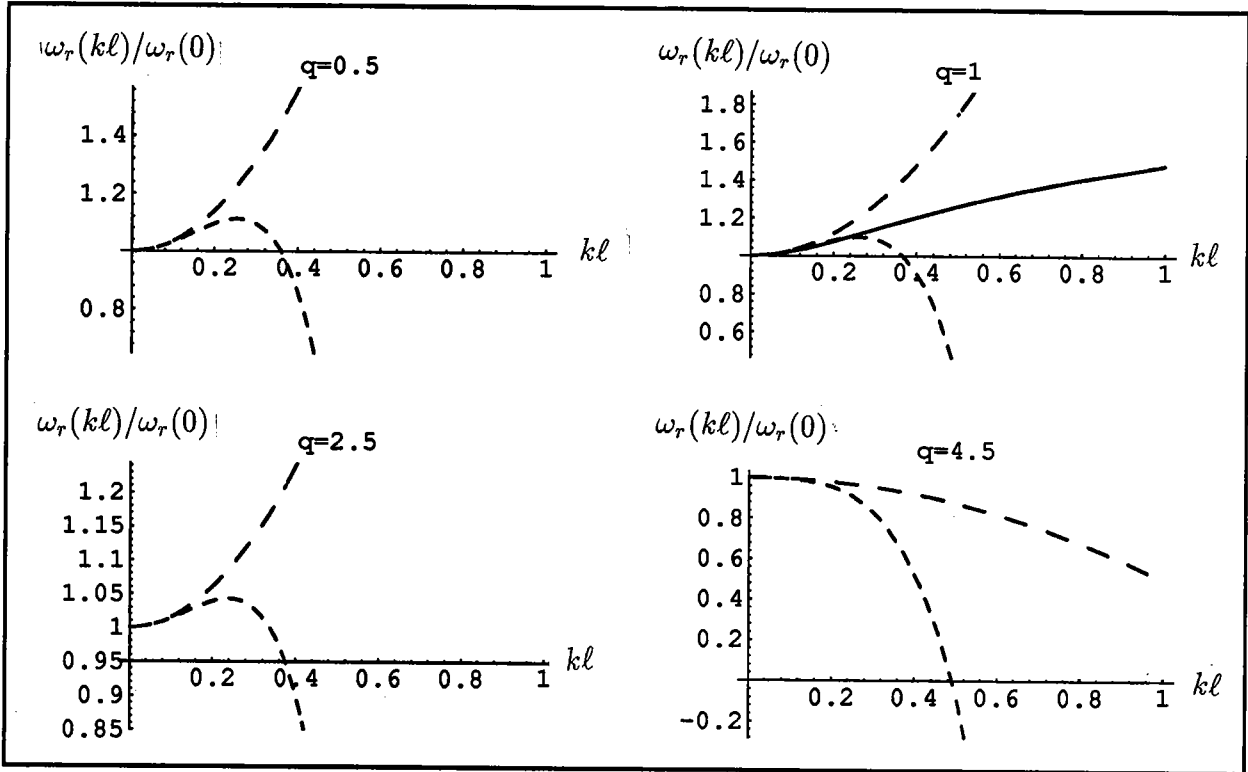
— —: Taylor 2.Ordnung; - - -: Taylor 4.Ordnung; —: Potenzreihen-Approximation

Abbildung 3.5: Effektiver Diffusionskoeffizient D für Lorentz-Gas, $q = \text{konst.}$



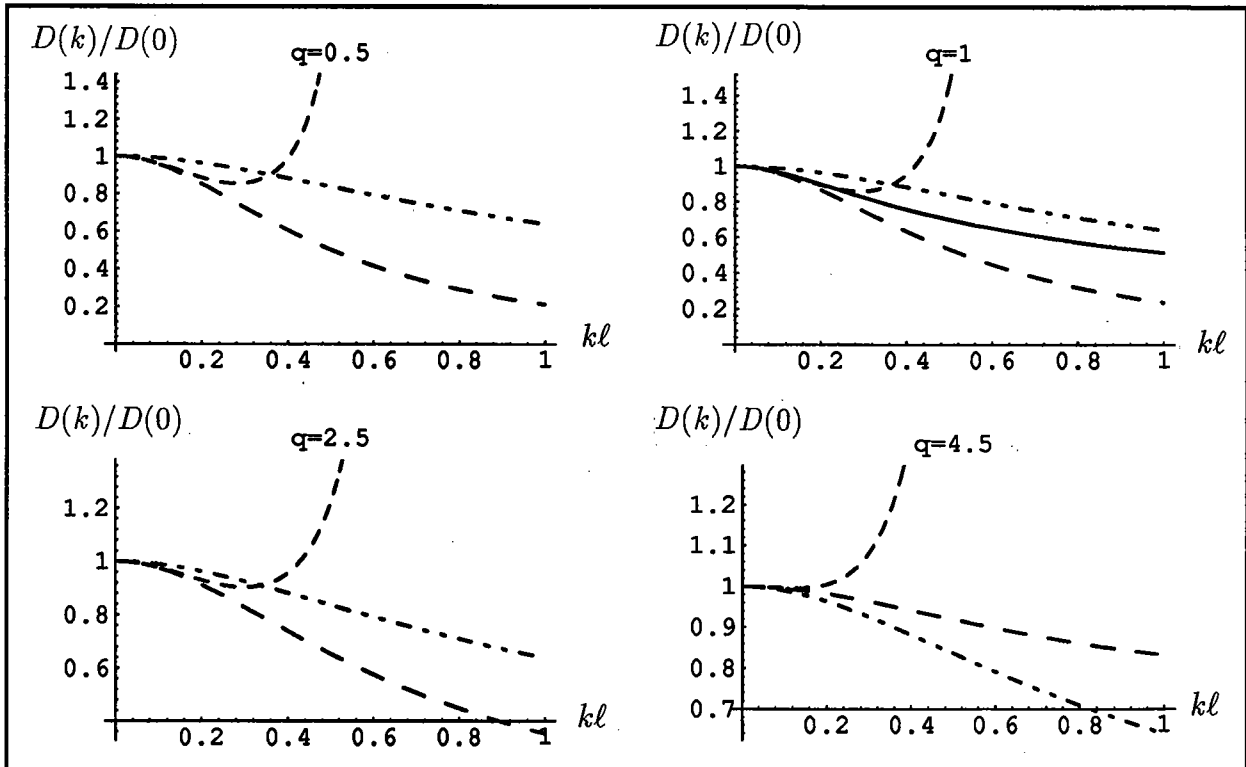
-----: Näherung identischer Stoßmatrixelemente des Momentenverfahrens; sonst vgl. Abb. 3.4

Abbildung 3.6: Relative Relaxationsfrequenz ω_r für reines Gas, $q = \text{konst.}$

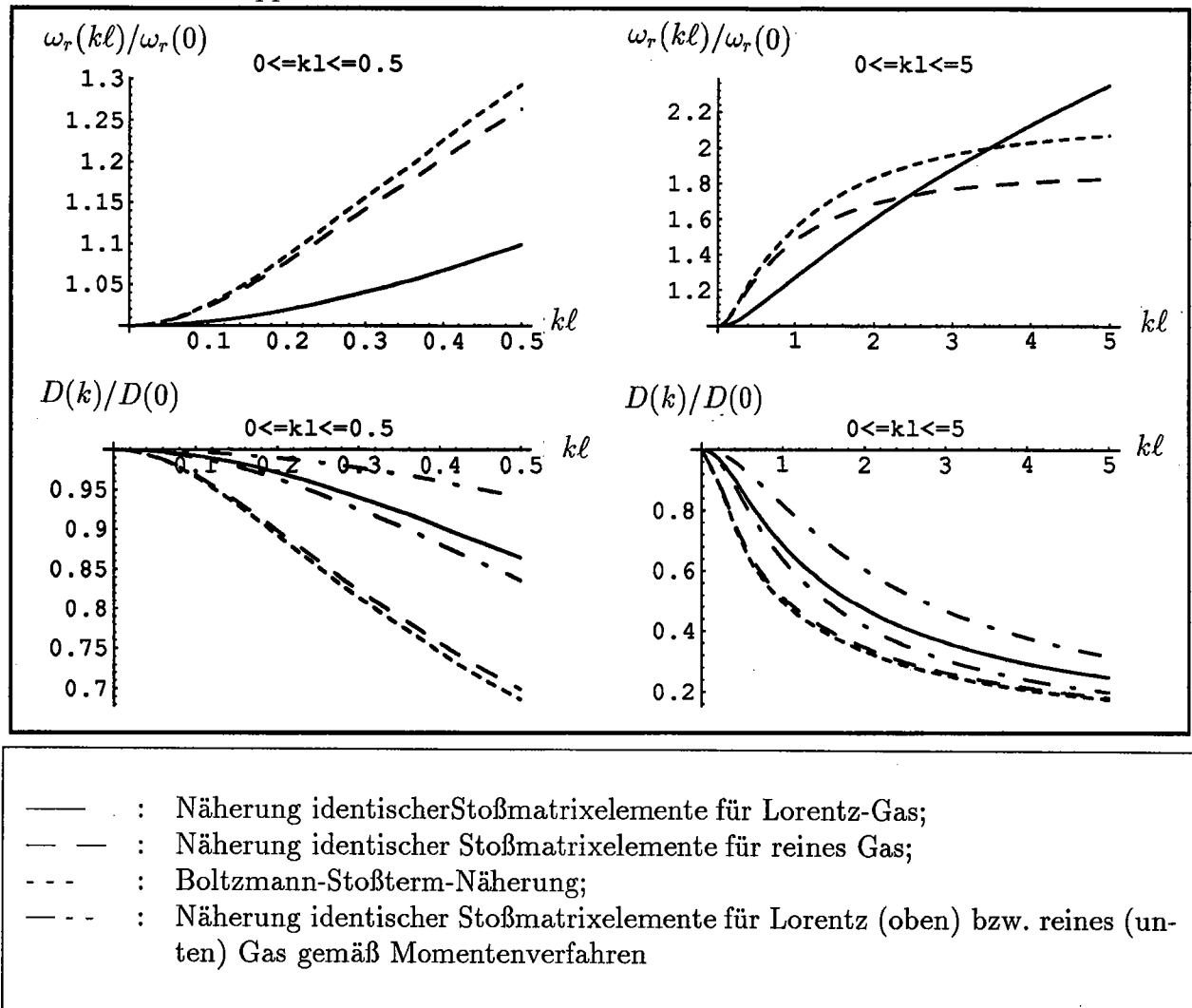


Bezeichnung der Graphen vgl. Abb. 3.4

Abbildung 3.7: Effektiver Diffusionskoeffizient D für reines Gas, $q = \text{konst.}$



Bezeichnung der Graphen vgl. Abb. 3.5

Abbildung 3.8: Relative Relaxationsfrequenz ω_r und effektiver Diffusionskoeffizient D für die Potenzreihen-Approximationen

Für einen Vergleich zwischen Variations- und Momentenverfahren ist in den Diagrammen des effektiven Diffusionskoeffizienten neben den Lösungen des Variationsverfahrens auch die Näherung identischer Stoßmatrixelemente des Momentenverfahrens eingezeichnet. Für $q = 1$ erkennt man erhebliche Abweichungen zwischen beiden Verfahren: Die Lösungen des Variationsverfahrens sollten für $\ell k \leq 1$ bis zu 30% (Lorentz-Gas) bzw. 10% (reines Gas) niedrigere Diffusionskoeffizienten liefern als das Momentenverfahren.

Die graphische Darstellung für die Taylor-Lösungen 2. und 4. Ordnung mit den Stoßmatrixelement-Verhältnissen für Boltzmann- und Fokker-Planck-Stoßterm Gl.(3.97) und (3.98) liefern qualitativ nichts neues. Das Verhalten von $\omega_r(k)$ und $D(k)$ gleicht mit geringen Einschränkungen dem der Lösungen aus **Abb. 3.4** bis **Abb. 3.7** für $q = 1$.

Abb. 3.8 zeigt $\omega_r(k)$ und $D(k)$ für die Potenzreihen-Approximationen, einmal für $\ell k \leq 0.5$, dann für $\ell k \leq 5$. Deutlich erkennt man die quadratische Abhängigkeit für kleine und das ansatzweise asymptotische Verhalten für größere Wellenzahlen. Ersichtlich ist außerdem der quantitative Unterschied zwischen Lorentz- und reinem Gas für kleine Wellenzahlen. Für höhere Wellenzahlen gibt es zwar größere Unterschiede zwischen Lorentz- und reinem Gas in $\omega_r(k)$, dagegen scheinen diese auf den effektiven Diffusionskoeffizienten geringeren Einfluß zu haben. Das Verhalten der Lösungen für den effektiven Diffusionskoeffizienten ist hier annähernd universell, wenn auch geringe quantitative Unterschiede bestehen bleiben.

Die Diagramme für $D(k)$ geben erneut die Näherung identischer Stoßmatrixelemente des Momentenverfahrens wieder; wie in den vorigen Abbildungen erkennt man zumindest quantitativ deutliche Abweichungen.

Abb. 3.9 und **Abb. 3.10** geben einen qualitativen Überblick bezüglich des wellenzahl- und q -abhängigen Verhaltens von $\omega_r(k)$ und $D(k)$ bei Lorentz- und reinem Gas. Dazu wurden die Taylor-Lösungen 4.Ordnung in einem Bereich dargestellt, wo sie eine hinreichend gute Näherung der exakten Lösung ($\leq 10\%$) liefern sollten. Es zeigt sich noch einmal deutlich der Einfluß des Stoßmatrixelement-Verhältnisses q . Insbesondere sei noch einmal auf das in Abschnitt 3.2.4 dargestellte Grenzwert-Verhalten von $\omega_r(k)$ und $D(k)$ verwiesen. Die dreidimensionalen Graphen ließen sich dann grob so interpretieren, daß für kleine q und hohe Produkte ℓk ein schwach ausgeprägtes Maximum in $\omega_r(k)$ existiert, das mit zunehmendem q zu kleineren Wellenzahlen wandert und dabei gleichermaßen verschwindet. Analoges Verhalten von $D(k)$ folgt mit einer gewissen „Verzögerung“ in q und führt zu anomaler Diffusion. Die Contourplots zeigen deutlich das schmale Übergangsgebiet.

Auch in diesem Abschnitt wurden bislang nur Taylor-Näherungslösungen bis zu 3. bzw. 4.Ordnung in der Wellenzahl für $\omega_r(K)$ bzw. $D(K)$ diskutiert. Wie in Abschnitt 3.2.2.3 angemerkt, gestattet die verallgemeinerte Reihenentwicklung allerdings auch darüberhinausgehende analytische Näherungslösungen. So wurden mit Hilfe symbolischer Software die Taylorentwicklungen 6. und 8.Ordnung berechnet.⁴⁴ Leider zeigen diese bezüglich ihrer Wellenzahlabhängigkeit bei Lorentz- und reinem Gas für verschiedene q -Werte ein ziemlich schlechtes Konvergenzverhalten, das zumindest nicht wesentlich besser ist als das der Lösungen 2. und 4.Ordnung und somit den bisher angegebenen Konvergenzbereich nicht sichtbar erweitert. Falls dies nicht in der immer noch mehrfach verschachtelten Taylorentwicklung begründet sein sollte, so kann dies vielleicht auf die Näherung identischer Stoßmatrixelemente zurückgeführt werden, die — wie in Abschnitt 3.2.3.3 erläutert — zwar für die Näherungen 2. und 4.Ordnung, ausgehend von den entsprechenden Stoßintegralen, gut erfüllt ist, die aber bei Näherungen höherer Ordnung bzw. den entsprechenden Stoßmatrixelementen u.U. auf größere Abweichungen führt. Zum anderen dürften mit zunehmender Ordnung vermehrt Nichtdiagonal-Stoßmatrixelemente auftreten, deren Einfluß auf das Konvergenzverhalten zu überprüfen bleibt.⁴⁵

3.3.2 Dichteabhängigkeit

Für eine allgemeine graphische Darstellung der Dichteabhängigkeit benötigt man neue reduzierte Einheiten, die im folgenden mit einem „+“ gekennzeichnet werden sollen. Ziel muß sein, die relevanten Gleichungen für $\omega_r(K)$ und $D(K)$ soweit umzuformen, daß nur noch reduzierte Dichte n_0^+ , Wellenzahl k^+ und Stoßmatrixelement-Verhältnis q als unabhängige Parameter auftreten. Dies erreicht man unter Ausnutzung der Proportionalität der berechneten Stoßmatrixelemente zur Teilchendichte n_0 (s. Abschnitt 3.2.2.2), indem man sich einen dichteunabhängigen Stoßmatrixelement-Rest $\tilde{\Omega}$ definiert gemäß

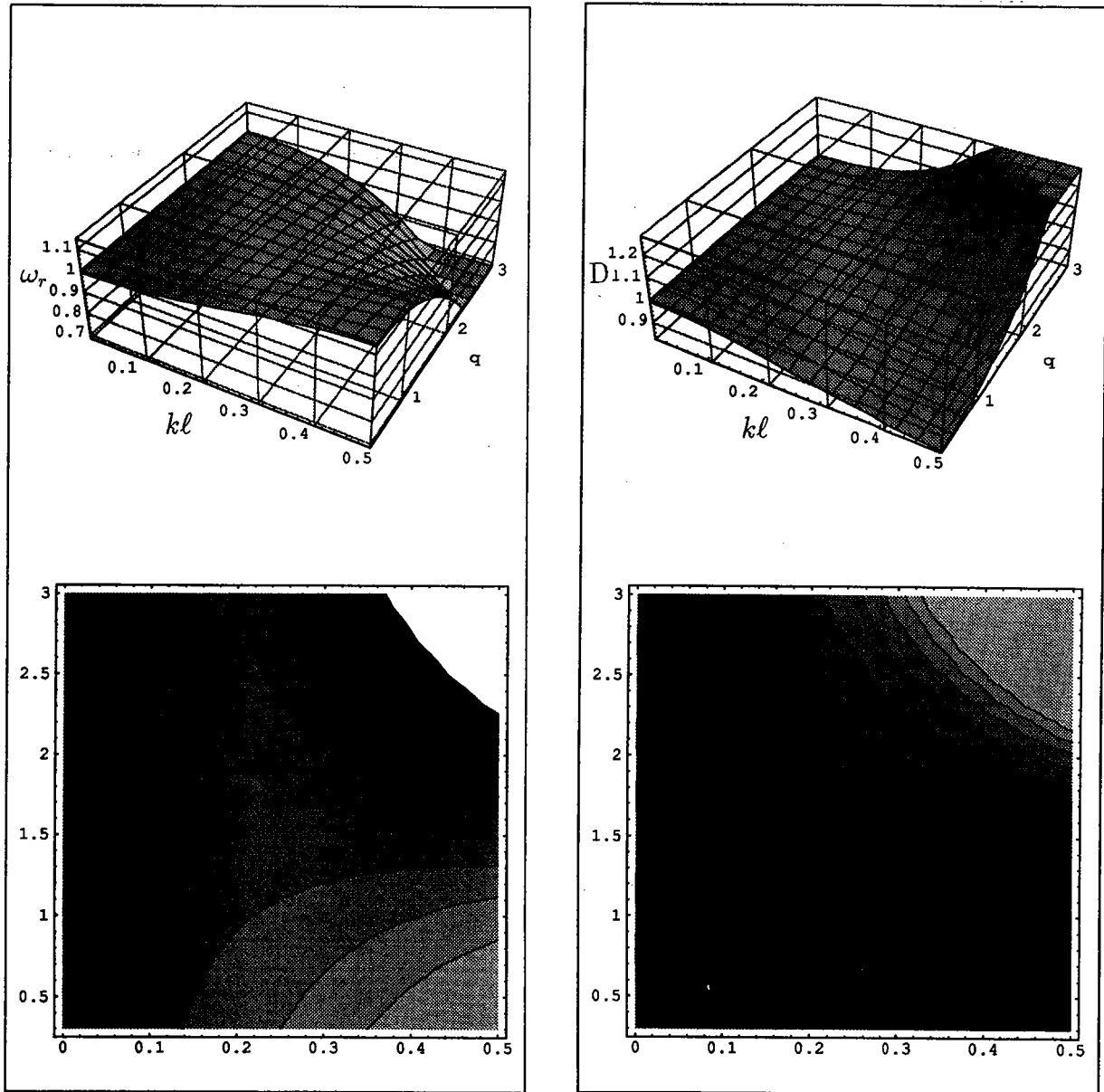
$$\omega_{11} =: n_0 \tilde{\Omega} \quad . \quad (3.136)$$

Da alle Gleichungen, die es zu reduzieren gilt, durch Verwendung des Stoßmatrixelement-Verhältnisses q nur noch von ω_{11} (bzw. der Wellenzahl K) abhängig sind, genügt es, $\tilde{\Omega}$ bezüglich dieses einen Stoßmatrixelements zu definieren.

⁴⁴Hierzu wurde die Software MATHEMATICA eingesetzt. Die resultierenden Gleichungen sind allerdings recht lang und sollen aus Platzgründen hier nicht angegeben werden.

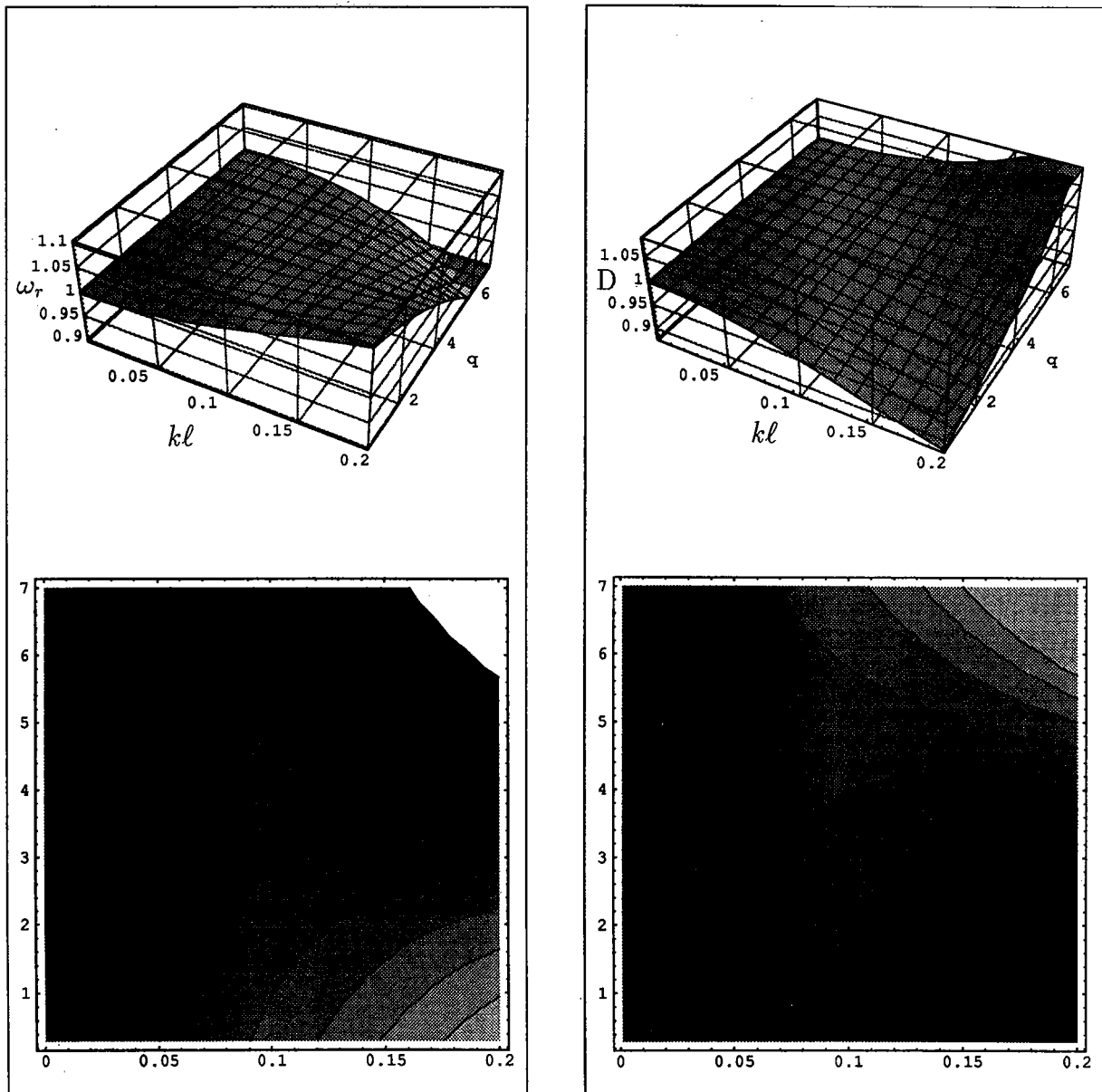
⁴⁵s. dazu auch die Anmerkung in Abschnitt 3.4

Abbildung 3.9: Relative Relaxationsfrequenz ω_r und effektiver Diffusionskoeffizient D für Lorentz-Gas, Abhängigkeit von reduzierter Wellenzahl kl und Stoßfrequenzverhältnis q



$$\omega_r \equiv \frac{\omega_r(kl)}{\omega_r(0)} ; D \equiv \frac{D(kl)}{D(0)}$$

Abbildung 3.10: Relative Relaxationsfrequenz ω_r und effektiver Diffusionskoeffizient D für reines Gas, Abhängigkeit von reduzierter Wellenzahl kl und Stoßfrequenzverhältnis q



Bezeichnungen vgl. Abb. 3.10

Speziell für reines Gas ist nach Gl.(3.74) und Gl.(3.55)

$$\omega_{11} = \frac{4}{3} n_0 \Omega^{(1,1)}(T) \quad , \quad (3.137)$$

d.h. $\tilde{\Omega}$ berechnet sich zu

$$\tilde{\Omega} = \frac{4}{3} \Omega^{(1,1)}(T) \quad . \quad (3.138)$$

Für Lorentz-Gas wurden Stoßmatrixelemente zwar nicht angegeben, jedoch weisen auch sie eine Proportionalität zur Teilchendichte n_0 auf, sodaß die Definition von $\tilde{\Omega}$ gleichermaßen verwendet werden kann. Die Dimension von $\tilde{\Omega}$ ist $[\tilde{\Omega}] = \frac{m^3}{s}$; zusammen mit der mittleren Geschwindigkeit v_0 läßt sich für reines Gas daher eine Umformung auf dimensionslose Einheiten wie folgt vornehmen:

$$k^+ := k \sqrt{\frac{\tilde{\Omega}}{v_0}} \quad ; \quad n_0^+ := n_0 \left(\frac{\tilde{\Omega}}{v_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad ; \quad \omega_r^+(k^+) := \frac{\omega_r(k^+)}{\sqrt{\frac{v_0^3}{\tilde{\Omega}}}} \quad . \quad (3.139)$$

Analog verfährt man für Lorentz-Gas (mit $v_0 \rightarrow v$). Man erhält damit folgende Gleichungen, die graphisch ausgewertet werden sollen:

— für ω_r , reines und Lorentz-Gas, Taylor-Entwicklung 2. und 4.Ordnung gemäß verallgemeinerter Reihenentwicklung, Abschnitt 3.2.2.3, Gl.(3.72):

$$\omega_{r_{neu}}^{(2)+}(k^+) = \frac{n_0^+}{t_1} + k^{+2} \frac{t_2 - q t_1}{n_0^+} \quad , \quad (3.140)$$

$$\omega_{r_{neu}}^{(4)+}(k^+) = \omega_{r_{neu}}^{(2)+}(k^+) + k^{+4} t_1^3 \frac{-\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^2 - \frac{t_3}{t_1} - 2q^2 + q \left(1 + 3\frac{t_2}{t_1}\right)}{n_0^{+3}} \quad ; \quad (3.141)$$

— effektive Diffusionskoeffizienten für reines (R) und Lorentz (L) -Gas, Abschnitt 3.2.3.3, Gl.(3.90) und (3.91):

$$D_L^+(k^+) = \omega_r^+(k^+) \left[\frac{k^+}{\omega_r^+(k^+) \arctan\left(\frac{k^+}{\omega_r^+(k^+)}\right)} - 1 \right] \quad , \quad (3.142)$$

$$D_R^+(k^+) = \omega_r^+(k^+) \left[\frac{k^+}{\omega_r^+(k^+) \sqrt{\pi} w\left(\frac{i\omega_r^+(k^+)}{k^+}\right)} - 1 \right] \quad . \quad (3.143)$$

Um einen Parameter-Bereich für n_0^+ und k^+ angeben zu können, sei als Beispiel reines Natrium bei $T = 600K$, $n_0 = 0.023 \text{Å}^{-1}$ betrachtet und $k = 1 \text{Å}^{-1}$ angenommen (vgl. [52, 53]). Berechnet man $v_0 = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ und $\tilde{\Omega}$ gemäß Gl.(3.136), wobei man in grober Näherung für $\Omega^{(1,1)}(T) = 9 \cdot 10^{-17} \frac{m^3}{s}$ einsetzt,⁴⁶ so erhält man Größenordnungen von $n_0^+ \approx 1.8$ und $k^+ \approx 4$. Nach demselben Schema ergibt sich in Anlehnung an die in [52, 53] ermittelten Daten ein Bereich von etwa $0.2 \leq n_0^+ \leq 5$. Es sei allerdings darauf hingewiesen, daß alle in diesem Zusammenhang verwendeten Werte für $\Omega^{(1,1)}(T)$ reine Gase mittlerer bis geringer Dichte mit einem Lennard-Jones (9,6)-Potential beschreiben. Da bezüglich der erwähnten experimentellen Daten Stoßmatrixelemente und dazugehörige Stoßintegrale nicht angegeben werden können, ist zu vermuten, daß die Obergrenze des Parameter-Bereichs um einen Faktor 10

⁴⁶Dies ist der Wert für ein Lennard-Jones (9,6)-Potential mit Daten aus [19].

höher anzusetzen wäre.⁴⁷

Zuerst soll das Verhalten der reduzierten Lösungen in Abhängigkeit von der Wellenzahl k^+ und dem Stoßmatrixelement-Verhältnis q bei jeweils fester, aber beliebiger Teilchendichte n_0^+ diskutiert werden. Wählt man einen Parameter-Bereich von $0 \leq k^+ \leq 10$, $0.3 \leq n_0^+ \leq 5$ und $0.3 \leq q \leq 3$ für Lorentz- bzw. $0.3 \leq q \leq 7$ für reines Gas, so stellt man bei einer Auswertung analog zum vorhergehenden Abschnitt ein qualitativ völlig identisches Verhalten der Lösungen fest. Eine Änderung der Teilchendichte n_0^+ scheint also zumindest im untersuchten Bereich keinen sichtbaren Einfluß auf die k^+ - und q -Abhängigkeit der Lösungen zu haben. Auch bleiben die Taylor-Näherungen bei zunehmender Wellenzahl stets divergent. Die Konvergenz der Näherungen wird allerdings größer, wenn bei fester Wellenzahl n_0^+ größere, dagegen q kleinere Werte annimmt — wie auch die Gleichungen (3.140), (3.141) aufgrund ihrer Struktur vermuten lassen.

Unter Berücksichtigung des Konvergenzverhaltens soll daher die Wellenzahlabhängigkeit k^+ geeignet festgelegt und die Abhängigkeit der Lösungen von q bzw. n_0^+ untersucht werden. Man wählt zweckmäßigerweise $k^+ = 0.3$, $0.3 \leq n_0^+ \leq 1$ für Lorentz-Gas und $k^+ = 0.2$, $0.3 \leq n_0^+ \leq 1$ für reines Gas sowie den Parameter q wie vorher angegeben. Die obere Grenze von q und die untere Grenze von n_0^+ sind so festgelegt, daß die Abweichungen der einzelnen Taylor-Näherungen voneinander im untersuchten Parameter-Bereich kleiner als 10% sein sollten.

Abb. 3.11 gibt einen Überblick bezüglich der Gestalt der Lösungen für reines Gas. Man erkennt bei $\omega_r^+(k^+)$ im wesentlichen eine lineare Abhängigkeit zu n_0^+ . Dies ist ein Verhalten, wie man es zwar von einer regulären Stoßfrequenz erwarten kann, wie es aber für die relative Relaxationsfrequenz von vornherein nicht offensichtlich ist. Glieder höherer Ordnung scheinen also zumindest im untersuchten Parameter-Bereich diese Gesetzmäßigkeit nicht wesentlich zu stören, sodaß Bedenken bezüglich einer auf der Definition von $\omega_r(K)$ beruhenden „künstlichen“ Abweichung von der Linearität der Teilchendichte eher unbegründet sein mögen [47, 48].

Auch der effektive Diffusionskoeffizient zeigt das erwartete, bereits in Abschnitt 3.2.4 diskutierte Verhalten. Die Grenzwert-Bedingungen für $n_0^+ \rightarrow \infty$ ⁴⁸ scheinen sowohl für $\omega_r^+(k^+)$ als auch für $D^+(k^+)$ erfüllt zu werden. Die entsprechende graphische Auswertung für Lorentz-Gas liefert in weiten Teilen völlig analoge Ergebnisse. Geringe, bei Lorentz- und reinem Gas qualitativ unterschiedliche Abweichungen von „gewöhnlichem“ Verhalten zeigen sich nur bei kleinen, festen n_0^+ - und hohen, variablen q -Werten. Diese dürften vermutlich auf die erwähnten Konvergenzprobleme in diesem Bereich zurückzuführen sein.

Es läßt sich zusammenfassen, daß die Untersuchung der Dichteabhängigkeit von relativer Relaxationsfrequenz und effektivem Diffusionskoeffizienten für Langzeit-Diffusion zumindest im betrachteten Parameter-Bereich kein überraschendes, neues Verhalten der Lösungen zutage fördert. Die bereits im letzten Abschnitt diskutierte Abhängigkeit von Wellenzahl und Stoßmatrixelement-Verhältnis wird durch Variation der Teilchendichte qualitativ kaum verändert, und die bekannten Dichteabhängigkeiten von Stoßmatrixelement und Diffusionskoeffizient werden auch für ihre effektiven Gegenstücke gut bestätigt. Abweichendes Verhalten wäre gemäß der zugrundeliegenden Gleichungen höchstens für große reduzierte Wellenzahlen k^+ und sehr kleine reduzierte Dichten n_0^+ zu erwarten, da dann die Terme höherer Ordnung einen stärkeren Beitrag leisten sollten. Allerdings liegen derartige Werte weit außerhalb des bislang zugänglichen Konvergenzbereichs der Näherungslösungen.

Die Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist gerade in letzter Zeit Gegenstand von experimentellen Untersuchungen (Neutronenstreuung an einem Lorentz-Gas) geworden [91]. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Boltzmann-Gleichung aufgrund ih-

⁴⁷Für eine ausführlichere Diskussion der Stoßintegral-Problematik bei flüssigem Natrium s. Abschnitt 3.3.4.

⁴⁸s. dazu die Fußnote 40.

rer Konzeption wenig geeignet ist, vom eben diskutierten „gewöhnlichen“ Verhalten stark abweichende Charakteristika des Diffusionskoeffizienten bezüglich der *realen* Teilchendichte zu reproduzieren. Dies wird deutlich bei einem Vergleich der bekannten, durch Lösung der Boltzmann-Gleichung in erster Ordnung berechneten Gleichungen für die Transportkoeffizienten λ, η und D [12, 8, 11] mit experimentellen Daten für die Dichteabhängigkeit dieser Größen in Fluiden höherer Dichte, wie sie z. B. in [92] verzeichnet sind. Hier sollten kinetische Theorien herangezogen werden, die in höherem Maße eine Entwicklung nach der Teilchendichte berücksichtigen, z.B. Modenkopplungstheorien. Dieser Hinweis bezieht sich jedoch *nicht* auf die *Wellenzahlabhängigkeit* der hier diskutierten physikalischen Größen!

3.3.3 Temperaturabhängigkeit

Um die Temperaturabhängigkeit von $\omega_r(K)$ und $D(K)$ aufzuschlüsseln, muß die Struktur der Stoßmatrixelemente vollständig bekannt sein. Für reines Gas bedeutet dies eine Zurückführung auf Stoßintegrale, die sich, wie in Kapitel 2 ausführlich diskutiert, durch eine charakteristische Temperaturabhängigkeit auszeichnen. Für Lorentz-Gas wurden die Stoßmatrixelemente zwar nicht berechnet, es ist allerdings zu erwarten, daß ähnliche Korrelationen auftreten. Die Diskussion wird sich im folgenden auf reines Gas beschränken. Auch in diesem Abschnitt müssen neue reduzierte Einheiten, mit „*“ bezeichnet, eingeführt werden. Dabei sollte die Reduzierung so erfolgen, daß dimensionslose Temperatur und Stoßintegrale mit den in der Literatur definierten reduzierten Größen übereinstimmen. Dies führt zu

$$k^* := \frac{k}{n_0^{\frac{1}{3}}}, \quad T^* := T \frac{k_B}{\epsilon}, \quad \omega_r^* := \omega_r \sqrt{\frac{m}{\epsilon n_0^{\frac{2}{3}}}}. \quad (3.144)$$

ϵ ist ein Parameter für die potentielle Energie des zugrundeliegenden 2-Teilchen-Wechselwirkungspotentials [11]. Die Stoßintegrale sind in der Literatur als Vielfache ihrer Hartkugelwerte $\Omega_{HS}^{(l,s)}(T)$ tabelliert:

$$\Omega^{(l,s)*}(T^*) := \frac{\Omega^{(l,s)}(T)}{\Omega_{HS}^{(l,s)}(T)}; \quad (3.145)$$

es muß also nur $\Omega_{HS}^{(l,s)}(T)$ in die neuen reduzierten Einheiten umgeformt werden, exemplarisch:

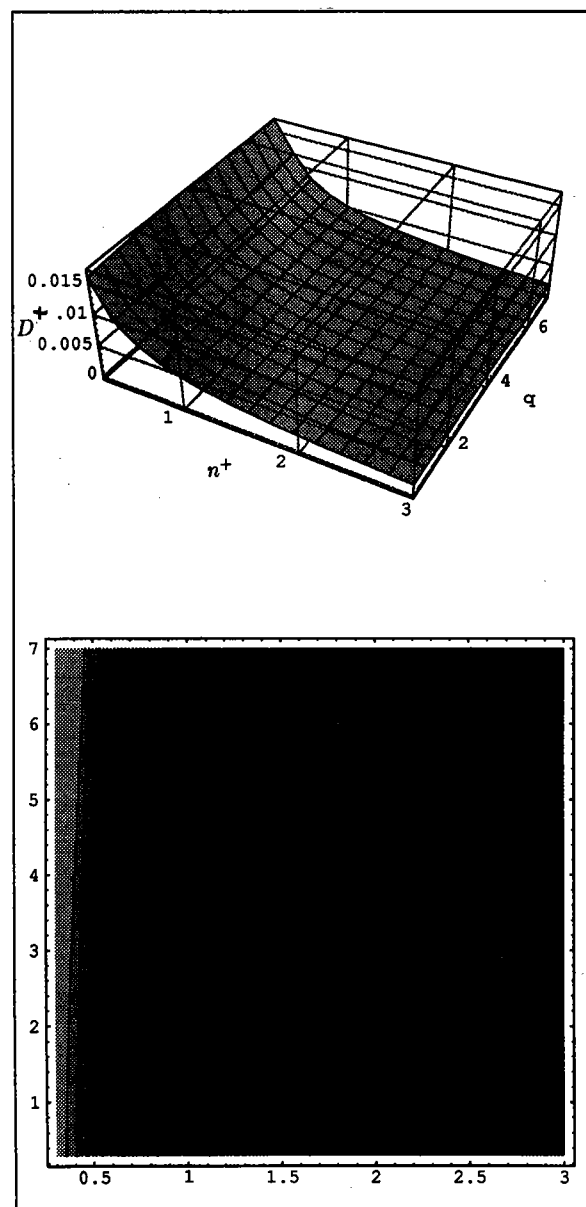
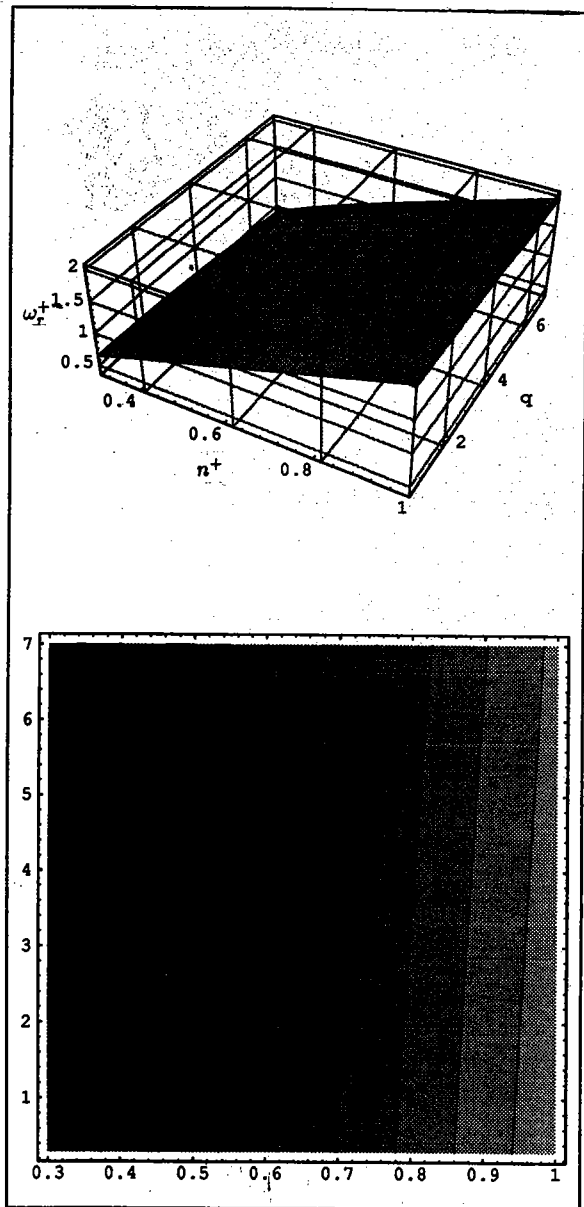
$$\Omega_{HS}^{(1,1)}(T) = \sqrt{\frac{k_B T \pi}{m}} \sigma^2 = \sqrt{\frac{T^* \epsilon \pi}{m}} \left(\frac{4}{3} \pi n_0\right)^{-\frac{2}{3}}, \quad (3.146)$$

wobei die Umrechnung $n_0 \approx (\frac{4}{3} \pi \sigma^3)^{-1}$ benutzt worden ist. σ bezeichnet den Hartkugelradius. Dies führt für die beiden hier relevanten Stoßmatrixelemente zu folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \omega_{11} &= \frac{4}{3} n_0 \Omega^{(1,1)}(T) = \frac{n_0^{\frac{1}{3}}}{3} \sqrt{\frac{\epsilon T^* \pi}{m}} \Omega^{(1,1)*}(T^*) \\ \omega_{22} &= \frac{8}{15} n_0 \Omega^{(2,2)}(T) = \frac{4 n_0^{\frac{1}{3}}}{15} \sqrt{\frac{\epsilon T^* \pi}{m}} \Omega^{(2,2)*}(T^*) \end{aligned} \quad (3.147)$$

Bislang stehen T^* und k^* als unabhängige Parameter zur Verfügung. Das vorher verwendete Stoßmatrixelement-Verhältnis q tritt in seiner alten Form zwar nicht mehr auf, kann aber über das Verhältnis der zugehörigen Stoßintegrale neu definiert werden: Die tabellierten Stoßintegrale gelten unter Zugrundelegung des Boltzmann-Stoßterms nur für Fluide geringer bis mittlerer Dichte. Wie in Abschnitt 3.3.4 zu zeigen sein wird, ist zu vermuten, daß

Abbildung 3.11: Relative Relaxationsfrequenz ω_r^+ und effektiver Diffusionskoeffizient D^+ für reines Gas, Abhängigkeit von reduzierter Dichte n^+ und Stoßfrequenzverhältnis q



für Fluide höherer Dichte, soweit sie sich noch mit einer auf der Boltzmann-Gleichung beruhenden kinetischen Theorie beschreiben lassen, entsprechende hypothetische Stoßintegrale erheblich größer sein dürften. Man setzt daher an

$$\Omega_{Fl}^{(1,1)*}(T^*) =: r\Omega^{(1,1)*}(T^*) \quad , \quad \Omega_{Fl}^{(2,2)*}(T^*) =: s\Omega^{(2,2)*}(T^*) \quad (3.148)$$

Unter Verwendung von Gl.(3.147) führt dies zu folgender Relation:

$$q = \frac{\omega_{22,Fl}(T)}{\omega_{11,Fl}(T)} = \frac{4s}{5r} \frac{\Omega^{(2,2)*}(T^*)}{\Omega^{(1,1)*}(T^*)} \quad (3.149)$$

Man definiert sich daher zweckmäßigerweise

$$q^* := \frac{4s}{5r} = q \frac{\Omega^{(1,1)*}(T^*)}{\Omega^{(2,2)*}(T^*)} \quad (3.150)$$

Im Falle einer

$$\boxed{1\text{-}\Omega\text{-Näherung} \quad : \quad \Omega^{(1,1)*}(T^*) \approx \Omega^{(2,2)*}(T^*) \quad ,} \quad (3.151)$$

die, wie man aus Tabellen entnimmt, in der Regel sehr gut erfüllt sein sollte, gilt also tatsächlich $q^* \approx q$. Die Charakteristika der Temperaturabhängigkeit der Stoßintegrale sollten durch eine solche Näherung nicht wesentlich beeinträchtigt werden.

Berücksichtigt man Gl.(3.148) und (3.150) bei der Umformung in reduzierte Einheiten, so erhält man neben T^* und k^* zusätzlich das Stoßintegral-Verhältnis q^* als unabhängigen Parameter, das gewissermaßen den „Kern“ des vorher definierten Stoßmatrixelement-Verhältnisses q bildet.

Die Potenzreihen-Approximationen geben die grobe Temperaturabhängigkeit zwar korrekt wieder, eignen sich aber diesbezüglich nicht für eine detailliertere Untersuchung, da in ihnen bereits auf der Ebene der Stoßmatrixelemente Näherungslösungen vorgenommen worden sind, wodurch die temperaturabhängige „Feinstruktur“ eliminiert wurde. Es seien daher nur die Taylor-Näherungen 2. und 4.Ordnung sowie die zugehörigen Diffusionskoeffizienten für reines Gas in reduzierten Einheiten angegeben:

$$\omega_{r_{neu}}^{(2)}(k^*) = \sqrt{T^*} \pi \left(\Omega^{(1,1)*}(T^*) + k^{*2} \frac{2}{3} \frac{4\Omega^{(1,1)*}(T^*) - q^* \Omega^{(2,2)*}(T^*)}{\Omega^{(1,1)*}(T^*)^2} \right) \quad , \quad (3.152)$$

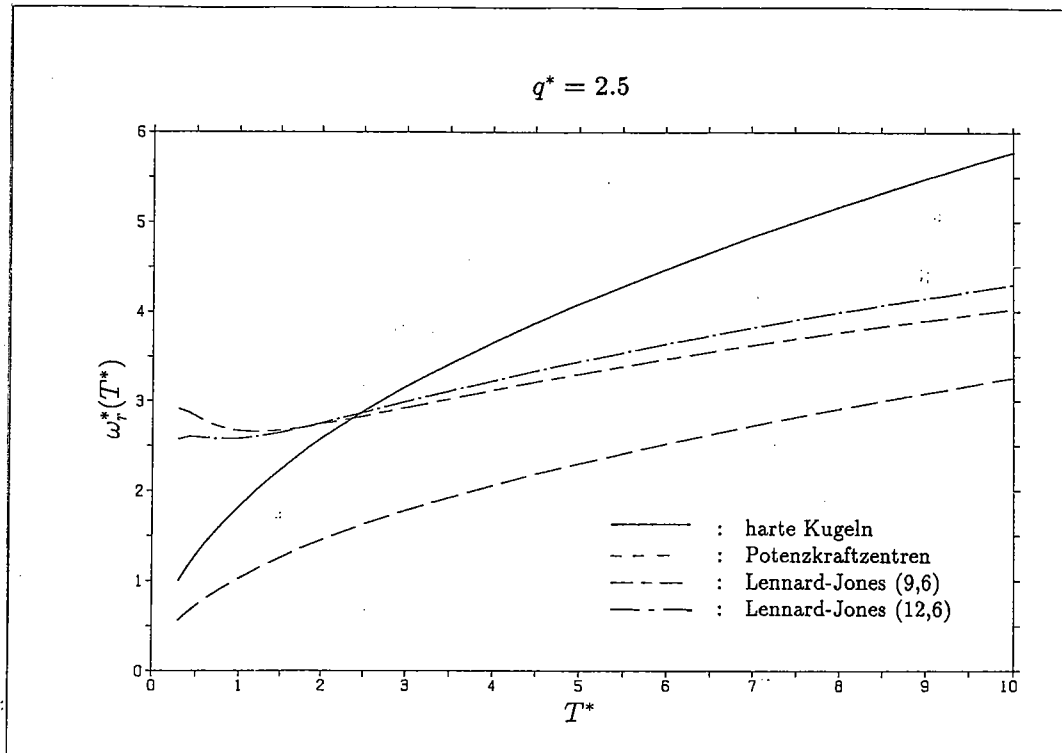
$$\begin{aligned} \omega_{r_{neu}}^{(4)}(k^*) &= \omega_{r_{neu}}^{(2)}(k^*) + \frac{4\sqrt{T^*} k^{*4}}{\pi^{\frac{3}{2}} \Omega^{(1,1)*}(T^*)^5} \left(-33\Omega^{(1,1)*}(T^*)^2 - 2q^{*2} \Omega^{(2,2)*}(T^*)^2 \right. \\ &\quad \left. + 13q^* \Omega^{(1,1)*}(T^*) \Omega^{(2,2)*}(T^*) \right) \quad , \end{aligned} \quad (3.153)$$

$$D^*(k^*) = \frac{\omega_r^*}{k^{*2}} \left[\sqrt{\frac{2T^*}{\pi}} \frac{k^*}{\omega_r^* w \left(\frac{i\omega_r^*}{\sqrt{2T^*} k^*} \right)} - 1 \right] \quad (3.154)$$

Der Parameter-Bereich für T^* entspricht dem üblicherweise in der Literatur verwendeten, q^* wird gemäß Gl.(3.150) in den Grenzen des früheren q für reine Gase variiert.

Da die Divergenz der Taylor-Lösungen 2. und 4.Ordnung mit größerer reduzierter Wellenzahl und, wie graphische Konvergenzuntersuchungen zeigen, mit größerem T^* und höherem q^* zunimmt, wird $k^* = 0.2$ geeignet festgesetzt. Die Abweichung der Taylor-Näherungen voneinander beträgt dann für $q = 7$, $T^* = 50$ weniger als 5% und sollte daher im gesamten hier untersuchten Parameter-Bereich unter diesem Wert bleiben.

Abbildung 3.12: Relative Relaxationsfrequenz ω_r^* für reines Gas bei $q^* = 2.5$, Temperaturabhängigkeit T^* und Vergleich für verschiedene Potentiale



Die graphische Auswertung erfolgt in drei Stufen und berücksichtigt vorerst nur $\omega_r^+(k^+)$.⁴⁹ **Abb. 3.12** zeigt einen Vergleich der relativen Relaxationsfrequenzen für verschiedene 2-Teilchen-Wechselwirkungspotentiale, dargestellt durch die Taylor-Näherung 4. Ordnung; dabei wurde exemplarisch $q^* = 2.5$ gewählt.^{50 51} Man erkennt deutlich den qualitativen und quantitativen Unterschied, den die einzelnen Potentiale verursachen. Bezüglich einer Temperaturabhängigkeit von relativer Relaxationsfrequenz und effektivem Diffusionskoeffizienten sollte daher das bei einer detaillierten, auf den Stoßintegralen beruhenden Analyse zu verwendende Wechselwirkungspotential sorgfältig in Betracht gezogen werden.⁵² Umgekehrt sollte eine experimentelle Analyse auch Rückschlüsse auf das jeweils geeignete Modell-Potential zulassen.

Auffallend in **Abb. 3.12** ist der Anstieg der Lösungen für Lennard-Jones-Potentiale bei tiefen Temperaturen. Dieser Bereich wird in **Abb. 3.13** vergrößert dargestellt. Man erkennt deutlich ein Maximum bzw. eine Oszillation in ω_r bei Lennard-Jones (9,6) und ein ähnliches, wenn auch weitaus schwächer ausgeprägtes Verhalten für die beiden Lennard-Jones (12,6)-Lösungen. Es zeigt sich, daß diese Oszillation durch kleinere reduzierte Wellenzahlen k^* verstärkt wird, sodaß sie nicht auf Konvergenzprobleme der Näherungslösungen zurückzuführen ist. Außerdem nehmen die Werte für $\omega_r^*(k^*)$ mit höheren q^* zwar allgemein ab, die Oszillation dagegen prägt sich stärker aus, und das Maximum wandert zu tieferen Temperaturen (vgl. auch die folgenden Abbildungen). Für Lennard-Jones (9,6) liegt die Peakhöhe

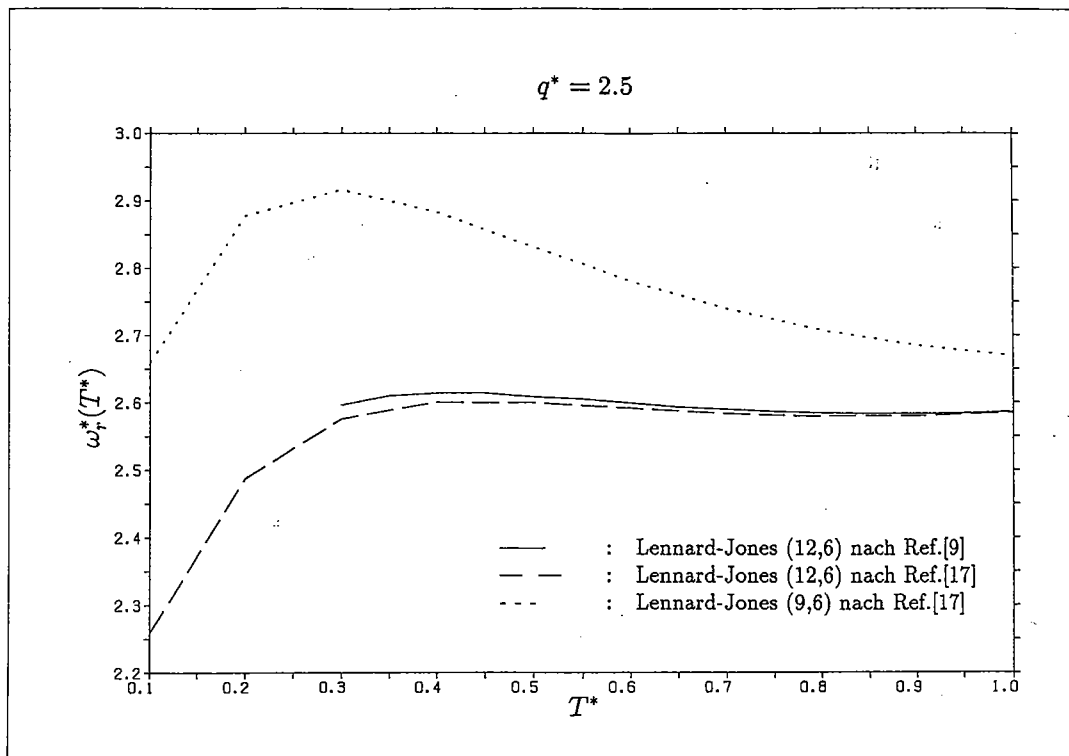
⁴⁹Entsprechende Diagramme für den Diffusionskoeffizienten sind in Arbeit.

⁵⁰Für hohe q^* beobachtet man ein Absinken aller Funktionswerte, was aber vermutlich auf Konvergenzprobleme der Lösungen zurückzuführen ist.

⁵¹Die in Kapitel 2 vorgestellten eigenen Berechnungen für Stoßintegrale konnten keine Anwendung finden, da sie, unabhängig von den in diesem Kapitel diskutierten Resultaten, exemplarisch nur für $\Omega^{(2,2)}(T)$ erfolgten und keine Daten für das hier benötigte $\Omega^{(1,1)}(T)$ vorliegen.

⁵²Dies betrifft insbesondere die sogenannten Abschneidenäherungen, bei denen der langreichweitige Teil des Potentials vernachlässigt wird.

Abbildung 3.13: Relative Relaxationsfrequenz ω_r^* für reines Gas bei $q^* = 2.5$, tiefe Temperaturen $T^* \leq 1$

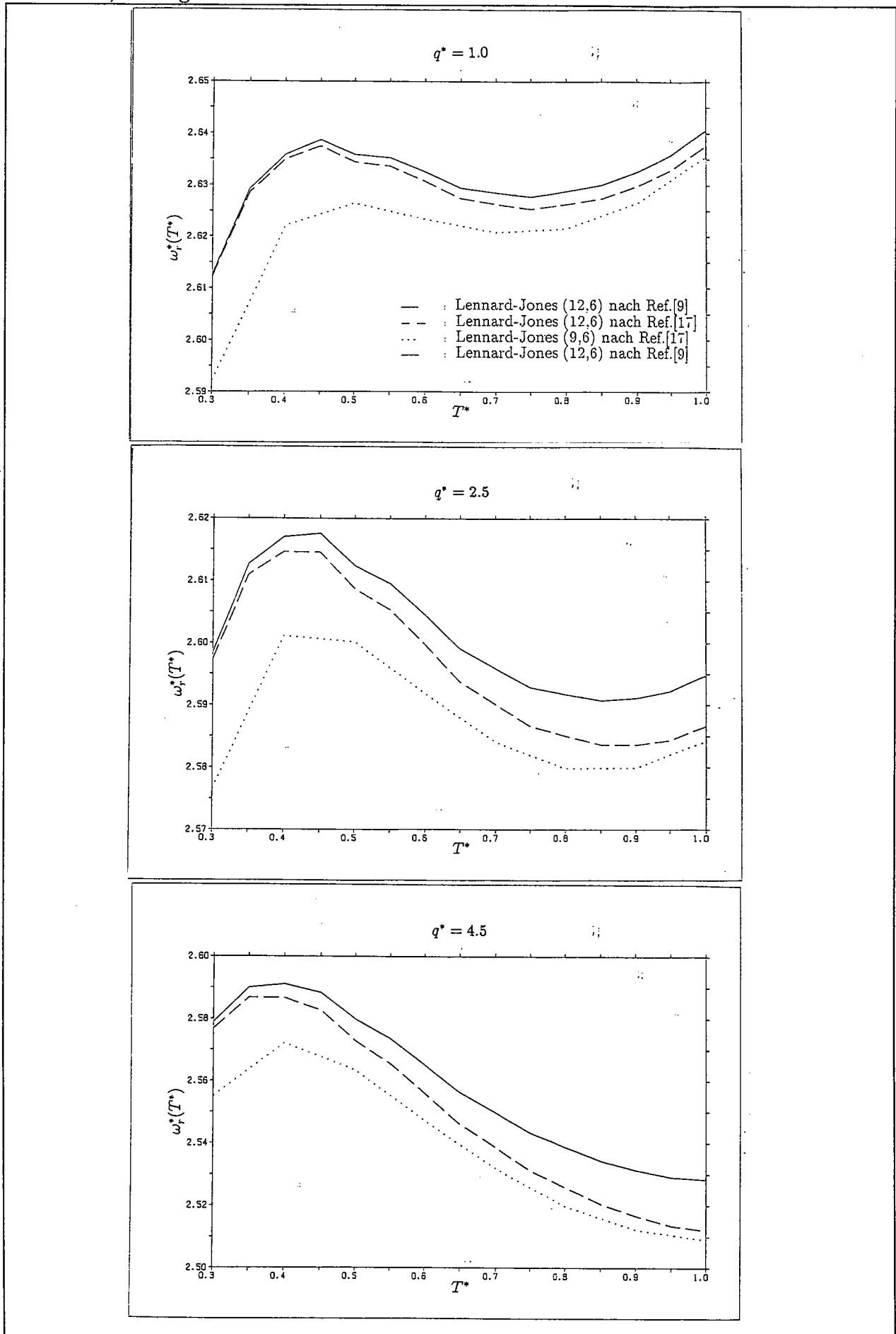


bei $q^* = 2.5$ um etwa 10% über dem Untergrund.

Zusätzlich ist in dieser Abbildung die Lösung für Lennard-Jones (12,6) mit den in [11] tabellierten Stoßintegralen eingezeichnet. Bereits hier erkennt man geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Lösungen, die also die Ungenauigkeit der verschiedenen Verfahren zur Stoßintegral-Berechnung repräsentieren müssen.

Diese Abweichungen für das Lennard-Jones (12,6)-Potential werden in **Abb. 3.14** detailliert untersucht. Eingezeichnet sind die Resultate für $\omega_r^*(k^*)$, beruhend auf den Daten aus [11] und [19], sowie für die Daten aus [11] zusätzlich die 1-Stoßintegral-Näherung. Man bemerkt, daß die Abweichungen zwischen den Daten, wie sie sich in den Stoßintegralen zeigen, auch in ω_r mit geringerer reduzierter Temperatur zunehmen. Bei $T^* = 0.3$ erreichen sie, unabhängig von q^* , eine maximale Differenz von 2%; diese Abweichungen dürften bei geringeren Temperaturen noch weiter zunehmen. Vergleicht man die Daten aus [11] für die 1-Stoßintegral-Näherung mit der exakten 2-Stoßintegral-Darstellung, so zeigen sich geringe Abweichungen, die mit zunehmendem T^* und q^* größer werden. Dennoch dürfte die 1-Stoßintegral-Näherung im allgemeinen, wie bereits erläutert, eine gute Näherung darstellen. Besonders gut erkennt man in dieser Abbildung die Oszillation in $\omega_r^*(k^*)$ für das Lennard-Jones (12,6)-Potential. Sie zeigt das bereits für Lennard-Jones (9,6) in der vorhergehenden Abbildung diskutierte Verhalten für zunehmende q^* und sinkende Temperaturen. Die Peakhöhe liegt für $q = 7$ maximal 6% über dem Untergrund.

Die Oszillation bei tiefen Temperaturen für Lennard-Jones-artige Potentiale, aber auch die sichtbaren, aus den mit verschiedenen numerischen Methoden berechneten Stoßintegralen resultierenden Abweichungen lassen vermuten, daß sich in diesem Temperaturbereich die bereits diskutierte mikroskopische Dynamik, die in den Stoßintegralen enthalten ist, widerspiegelt. Relative Relaxationsfrequenz und effektiver Diffusionskoeffizient scheinen also, ähnlich wie z.B. der Thermodiffusionsfaktor, einen guten Zugang zu bieten, um die Korrelation zwischen mikroskopischer Dynamik und makroskopischen Transportkoeffizienten detailliert

Abbildung 3.14: Relative Relaxationsfrequenz ω_r^* für reines Gas bei $q^* = 2.5$, tiefe Temperaturen T^* , Ω -Vergleich

zu untersuchen. Es muß hervorgehoben werden, daß die Oszillation in $\omega_r^*(k^*)$ auch für Fluide geringer bis mittlerer Dichte, d.h. für im Rahmen der Boltzmann-Gleichung „realistische“ $q^* \approx 1$, beobachtbar sein müßten.

Dies sollte, insbesondere im Hinblick auf die Oszillation in $\omega_r^*(k^*)$, Motivation für experimentelle Untersuchungen liefern.⁵³ Allerdings ist kaum zu erwarten, daß die mit verschiedenen Methoden berechneten Stoßintegrale dadurch überprüft werden könnten, zumal zu vermuten ist, daß der effektive Diffusionskoeffizient diese Phänomene nicht in verstärktem Maße aufweisen wird.

3.3.4 Vergleich zu experimentellen Daten

Ziel dieses Abschnitts ist ein qualitativer Vergleich der auf der Boltzmann-Gleichung beruhenden kinetischen Theorie mit den bereits mehrfach erwähnten experimentellen Resultaten aus [51, 52, 53, 54, 55, 56].⁵⁴ Grundlegendes Problem eines solchen Vergleichs ist die Frage, inwieweit man mit einer für Fluide geringer bis mittlerer Dichte konzipierten kinetischen Theorie überhaupt das wellenzahlabhängige Verhalten von physikalischen Größen eines Fluids höherer Dichte beschreiben kann.

Diese Problematik soll im folgenden für $\omega_r(K)$, $D(K)$ und $S(\omega, K)$ diskutiert werden. Dabei wird auf die sogenannten Modenkopplungstheorien, die bislang stets für eine theoretische Beschreibung bevorzugt wurden, Bezug genommen.

Zunächst ist der Gültigkeitsbereich für die theoretischen Näherungslösungen von $\omega_r(K)$, der sich bis $\ell k \ll 1$ (Taylor-Näherungen) bzw. $\ell k \leq 1$ (Potenzreihen-Approximationen) erstreckte, für das Experiment zu überprüfen. Die experimentellen Bedingungen, wie sie in [52, 53] angegeben werden, sind dabei für alle weiteren Experimente, auf die hier Bezug genommen wird, repräsentativ oder stellen zumindest obere Schranken dar.

Zur Abschätzung werden mittlere freie Weglängen $\ell \equiv \bar{\ell}$ benutzt, die in [53] aus Neutronenstreuexperimenten an flüssigem Natrium bei Temperaturen von 400 bis 800 K durch Fit der experimentellen Daten mit einem einfachen theoretischen Modell ermittelt worden sind. Die maximale Wellenzahl der gestreuten Neutronen betrug $k \equiv Q \approx 4.5 \text{ \AA}^{-1}$. Man erhält somit für die relevanten Produkte

$$\ell k \approx 0.7 \quad \text{für } T = 403\text{K} \quad \text{bzw.} \quad \ell k \approx 1.7 \quad \text{für } T = 803\text{K} \quad ; \quad (3.155)$$

für $k = 1 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich

$$\ell k \approx 0.15 \quad \text{für } T = 403\text{K} \quad \text{bzw.} \quad \ell k \approx 0.4 \quad \text{für } T = 803\text{K} \quad . \quad (3.156)$$

Gravierende, durch die beschränkte Konvergenz der Lösungen bedingte Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind also höchstens für hohe Temperaturen bei maximaler Wellenzahl zu erwarten. Für alle anderen Daten dagegen ist die Bedingung $\ell k \leq 1$ gut erfüllt, insbesondere für den experimentell ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten mit Wellenzahlen $k \leq 1.3 \text{ \AA}^{-1}$, sodaß die Theorie prinzipiell in der Lage sein sollte, die experimentellen Resultate zu beschreiben.

Bereits in [51] ist darauf hingewiesen worden, daß das Nelkin-Ghatak-Profil die experimentellen Resultate von Neutronenstreuexperimenten bei kleinen bis mittleren Wellenzahlen nicht adäquat beschreibt. Daher wurde in [53] ein phänomenologisch motiviertes, verbessertes Nelkin-Ghatak-Profil vorgeschlagen, das eine verallgemeinerte, wellenzahlabhängige Stoßfrequenz $\alpha(Q)$ enthält. Eine derartige Spektralfunktion kann leicht aus der in Gl.(3.30)

⁵³vgl. dazu auch den folgenden Abschnitt.

⁵⁴Einen kurzen Überblick lieferte Abschnitt 3.2.1.

angegebenen allgemeinen Spektralfunktion hergeleitet werden, indem man $\omega_r'' = 0$, d.h. $\omega_r(K) \equiv \omega_r(0, K) \in R$, setzt.⁵⁵ In diesem Falle ist $\alpha(Q) \equiv \omega_r(K)$ mit $K \equiv v_0 Q$.⁵⁶ Im allgemeinen besteht jedoch kein Grund, $\omega_r'' = 0$ zu setzen, d.h. es wird $\omega_r \equiv \omega_r(\omega, K) \in C$ auch von der Frequenz abhängig sein.

Dies verändert die zu verwendende Spektralfunktion erheblich (vgl. Gl.(3.30)). Es wird daher empfohlen, für weitere Auswertungen diese allgemeine Spektralfunktion zusammen mit einer der in Abschnitt 3.2.2 berechneten, wellenzahl- und frequenzabhängigen relativen Relaxationsfrequenzen zu benutzen. Das in [53] verwendete verallgemeinerte Nelkin-Ghatak-Profil ist hier als Spezialfall enthalten.

Ein äquivalenter Zugang bietet sich durch die Formulierung der allgemeinen Spektralfunktion aus Gl. (3.29), welche den effektiven Diffusionskoeffizienten $D(\omega, K)$ explizit enthält. Eine derartige Spektralfunktion wurde bereits in [55, 56] zur experimentellen Bestimmung der Wellenzahlabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten $D(Q) \equiv D(Q, 0)$ benutzt.⁵⁷

In günstigen Fällen ermöglicht es die auf der Boltzmann-Gleichung beruhende kinetische Theorie, makroskopische Eigenschaften eines Fluids ausgehend von einer Beschreibung des mikroskopischen 2-Teilchen-Streuprozesses zu berechnen. Dieses Verfahren soll daher auch für flüssiges Lithium und Natrium geprüft werden. Berechnet wird die relative Relaxationsfrequenz im hydrodynamischen Limes $\omega_r(0)$, und sie ist zu vergleichen mit den experimentellen Daten für $\alpha(0)$.

Probleme bereitet zunächst die Wahl des 2-Teilchen-Wechselwirkungs-Potentials. Es existiert eine ausgedehnte Literatur für Wechselwirkungspotentiale von Alkalimetallen,⁵⁸ doch wurden für diese Potentiale noch nie Stoßintegrale berechnet. Zwar steht durch das in Kapitel 2 beschriebene Verfahren eine Methode zur Berechnung von Stoßintegralen für beliebige Potentiale zur Verfügung. Da es sich aber hier nur um eine Abschätzung handelt, soll auf tabellierte, Lennard-Jones-artige Potentiale zurückgegriffen werden. In [96] wird darauf hingewiesen, daß Lennard-Jones-Potentiale mit niedrigen Potenzen für Alkalimetalle geeignet seien.⁵⁹ Das Lennard-Jones-Potential mit den niedrigsten Potenzen, für das Stoßintegrale berechnet worden sind, ist Lennard-Jones (9,6); eine Tabelle findet sich in [19].

Problematisch bleibt aber nicht nur die Wahl des Potentials für Lithium und Natrium, sondern auch die Bestimmung der Potential-Parameter ϵ und σ . Nur in [95] findet sich eine Tabelle, in der Lithium und Natrium für bestimmte Temperaturen verzeichnet sind. Dies führt unter Verwendung von Gl.(3.137) zu den in **Tabelle 3.5** angegebenen Werten. Die experimentellen Daten stammen aus [53] bzw. [57]; der erste Wert für Natrium wurde aus dem gemessenen Diffusionskoeffizienten im hydrodynamischen Limes berechnet.

An dieser Stelle muß noch einmal auf die Bedeutung des zugrundeliegenden Wechselwirkungspotentials hingewiesen werden. Bei der Suche nach geeigneten Potentialen für Alkalimetalle stößt man in der Literatur z.T. auf detaillierte Analysen bezüglich eines Zusammenhangs zwischen Potential und makroskopischen Phänomenen. Als Beispiel seien die so-

⁵⁵Man beachte dazu, daß für Neutronenstreuung $\omega_a = \omega_b'' = 0$ und daher $\alpha = \omega_r'$, $\beta = \omega_r''$ gilt, vgl. auch [48].

⁵⁶Die Spektralfunktion in [53] ist anders definiert als in der vorliegenden Arbeit bzw. in [47, 48]. Die Formulierungen sind zwar äquivalent; allerdings beachte man, daß in [53] $v_0 := \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$, während hier $v_0 := \sqrt{2 \frac{k_B T}{m}}$ gesetzt worden ist.

⁵⁷Es sei darauf hingewiesen, daß bezüglich der in [55, 56] und hier verwendeten Diffusionskoeffizienten gilt: $D(Q, \omega) \equiv iD(\omega, K)$.

⁵⁸Erwähnt werden sollte das *Price-Potential* [93]; für einen Überblick siehe z.B. [94] oder [95]. — Für detaillierte Literaturangaben bin ich Dr. Morkel zu Dank verpflichtet.

⁵⁹So wird z.B. für Rubidium Lennard-Jones (5,3) vorgeschlagen. In [95] werden Lennard-Jones-Potentiale verschiedener Potenzen mit realistischeren Modell-Potentialen verglichen.

Tabelle 3.5: Vergleich der relativen Relaxationsfrequenzen ω_r theoretisch / experimentell im hydrodynamischen Limes

Element	$T[^\circ K]$	$\alpha(0)_{exp.}[10^{13}s^{-1}]$	$\omega_b(0)_{theor.}[10^{12}s^{-1}]$	Fehler [%]
Li	600	5.4	22.5	60
Na	380	3.1	6.5	80
	403	2.8	6.4	80
	602	1.8	5.6	70
	803	1.3	5.2	60

nannten „Dichtewellen“ („collective density excitations“) in einfachen Fluiden höherer Dichte erwähnt. In [95] und [96] wird, z.T. unterstützt durch Monte Carlo- und Molekulardynamik-Computersimulationen, dargestellt, daß das Auftreten von Dichtewellen in entscheidendem Maße von der Potentialform abhängt. Dabei wird in [96] nicht nur eine Gleichung als Bedingung für die Existenz dieser Wellen in Abhängigkeit der Potenzen des Lennard-Jones-Potentials angegeben, sondern es wird auch auf die Bedeutung von kurz- und langreichweitigem Teil des Potentials hingewiesen. Man sollte also die Notwendigkeit der Wahl einer realistischen Wechselwirkung nicht unterschätzen.

Dennoch ist kaum anzunehmen, daß die gravierenden, fast eine Größenordnung betragenden Abweichungen zwischen Theorie und Experiment im hydrodynamischen Limes, wie sie **Tabelle 3.5** darstellt, allein auf Schwierigkeiten bei der Wahl von Potential und Potential-Parametern zurückzuführen sind. Diese Diskrepanz war letztlich zu erwarten, da, wie schon häufiger angemerkt, der Boltzmann-Stoßterm nicht zur Beschreibung von Fluiden höherer Dichte konzipiert ist. Der hier verwendete Stoßterm ist also bei einer Anwendung der Theorie auf Fluide höherer Dichte durch Einführung von Fit-Parametern, wie z. B. des Stoßmatrixelement-Verhältnisses q , geeignet zu modifizieren. Obwohl ein wesentlicher Vorzug der kinetischen Theorie — die explizite Berechenbarkeit von makroskopischen Größen aus mikroskopischen Wechselwirkungen — somit aufgegeben werden muß, bleibt doch ein Rest an Aussagekraft bezüglich dieser Wechselwirkungen in der Definition des Stoßmatrixelement-Verhältnisses q erhalten. Eine Sensitivität bezüglich q sollte also gleichbedeutend mit einer starken Abhängigkeit von mikroskopischen Phänomenen sein.

Es bleibt zu überprüfen, ob die experimentellen Resultate durch die so erweiterte Theorie zumindest *qualitativ* korrekt beschrieben werden können, d.h. ob insbesondere die funktionale Form der Wellenzahlabhängigkeit bei $\omega_r(K)$ und $D(K)$ richtig wiedergegeben wird. Bei der erheblichen quantitativen Abweichung könnte es sich dann um eine Art dichteabhängiges „Untergrundrauschen“ handeln, das u.U. durch geeignete Modifikation des Stoßterms zu beheben wäre ohne daß dadurch der Kern der theoretischen Aussage beeinträchtigt werden würde. Hier sei v.a. auf die Enskog-Theorie für Fluide höherer Dichte verwiesen. Diese Theorie beruht im wesentlichen auf der Boltzmann-Gleichung, zeichnet sich aber u.a. durch eine phänomenologische Erweiterung des Boltzmann-Stoßterms aus, die die hier benötigten Eigenschaften des Stoßoperators unberührt läßt [12, S.376], [8, S.297], [11, S.634].

Es muß allerdings betont werden, daß derartige Schwierigkeiten bei einer Anwendung der vorliegenden Theorie auf Fluide geringer bis mittlerer Dichte *nicht* auftreten sollten. Unter Ausnutzung des vollen Formalismus der kinetischen Theorie, d.h. insbesondere der tabellierten Stoßintegrale, sollte hier auch *quantitativ* eine vollständige Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten zu erzielen sein.

Abb. 3.15 zeigt die experimentell ermittelte relative Relaxationsfrequenz $\alpha(Q)$ für flüssiges Natrium bei verschiedenen Temperaturen. Man beachte das geringe Maximum vor der Abbruchkante, das mit höherer Temperatur verschwindet. Vergleicht man mit den theoretischen Resultaten aus **Abb. 3.7**, so findet man, daß nur höhere q -Werte von ca. $2.5 \leq q \leq 4.5$ die experimentellen Resultate im Hinblick auf das schwach ausgeprägte Maximum gut beschreiben, da für kleinere q $\omega_r(K)$ mit zunehmender Wellenzahl zu stark ansteigt (vgl. Potenzreihen-Approximationen bei $q=1$). Die Existenz eines Maximums steht theoretisch außer Frage, da die Näherungslösungen für $lk \ll 1$ bei entsprechenden q -Werten zuverlässig einen Anstieg nachweisen, andererseits aber gemäß Abschnitt 3.2.4 $\omega_r(K) \rightarrow 0$ ($K \rightarrow 0$) gelten muß. Zum deutlichen Vergleich ist in obiger Abbildung das theoretische Resultat für $q = 3$ dargestellt.

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit liefern die experimentellen Daten eine *Abnahme* von $\alpha(Q)$ mit steigender Temperatur. Dies muß zunächst verwundern, da die theoretischen Resultate aus **Abb. 3.12** in weiten Teilen einen *Anstieg* von $\omega_r^*(k^*)$ bei höheren Temperaturen zeigen. Ein Absinken findet sich nur bei geringen Temperaturen und ist unmittelbar verknüpft mit dem zugrundeliegenden Wechselwirkungspotential (vgl. Abschnitt 3.3.3). Wählt man für flüssiges Natrium $\frac{\epsilon}{k_B} \approx 350$ [95], so entspricht der Temperaturbereich von $400 \leq T^* \leq 800K$ in reduzierten Einheiten ungefähr $1 \leq T^* \leq 2.5$. Dies markiert aber in etwa das Minimum des in **Abb. 3.12** gezeigten Graphen für $\omega_r^*(k^*)$ bei Lennard-Jones (9,6)! Berücksichtigt man auch noch, daß dieses Potential für Natrium nur eine schlechte Repräsentation darstellt und daß sich vielmehr Lennard-Jones- oder ähnliche Potentiale mit geringeren Potenzen für Natrium als geeigneter erwiesen haben (vgl. dazu den Anfang dieses Abschnitts), für die sich wiederum die Oszillation bei geringeren Temperaturen noch stärker ausprägen sollte, so ist zu vermuten, daß diese experimentellen Daten tatsächlich die Abnahme des im vorigen Abschnitt diskutierten Maximums wiedergeben. Allerdings übersteigt die Größenordnung der Abnahme in diesem Temperaturbereich mit nahezu 50% bei weitem die aus den theoretischen Resultaten ermittelten Werte (maximal 10% für Lennard-Jones (9,6), vgl. **Abb. 3.13**), was jedoch mit der Unsicherheit des zu verwendenden Potentials begründet werden könnte.

Abb. 3.16 enthält bisher unveröffentlichte experimentelle Resultate für den effektiven Diffusionskoeffizienten von flüssigem Natrium bei $380^\circ K$ für kleine Wellenzahlen.^{60 61} Man erkennt deutlich den quadratischen Abfall bei steigender Wellenzahl. Sucht man eine passende theoretische Kurve aus **Abb. 3.8**, so muß man berücksichtigen, daß für zu hohe q bereits anomale Diffusion einsetzen könnte. Das für die hier dargestellten experimentellen Daten relevante q muß also gerade im „Übergangsgebiet“ liegen, d.h. $\omega_r(K)$ muß — mit einem kleinen Maximum — mit steigender Wellenzahl bereits deutlich abnehmen, während $D(K)$ noch nicht anomal ansteigen darf. Diese Forderung ist in einem Bereich $2.5 \leq q \leq 3.5$ gut erfüllt. In diesem Bereich können also die experimentell gefundenen funktionalen Abhängigkeiten *sowohl* für $\omega_r(K)$ *als auch* für $D(K)$ durch die Theorie qualitativ vollständig verifiziert werden.

Daß dies durch Wahl *eines* festen Parameters q für $\omega_r(K)$ und $D(K)$ möglich ist, beruht allein auf der Existenz des Übergangsgebietes und ist aus theoretischer Sicht nicht selbstverständlich.⁶² Darüberhinaus scheinen diese positiven Resultate, pragmatisch gesehen, die

⁶⁰Der effektive Diffusionskoeffizient wurde auch mit den in der vorhergehenden Abbildung für $\omega_r(K)$ verwendeten experimentellen Daten ausgewertet, wies aber dort im relevanten Bereich kleiner Wellenzahlen eine geringere Auflösung auf [55, 56]. Zudem dürfte der effektive Diffusionskoeffizient für $380^\circ K$ nicht stark von den Resultaten für $D(K)$ bei $403^\circ K$, passend zur dargestellten relativen Relaxationsfrequenz, abweichen.

⁶¹Für die Zusendung dieser Resultate bin ich Herrn Dr. Morkel wiederum zu Dank verpflichtet.

⁶²*Ohne* Übergangsgebiet würde $D(K)$ bei quadratisch ansteigendem $\omega_r(K)$ stets quadratisch abfallen bzw. für quadratisch abfallendes $\omega_r(K)$ bei kleinen Wellenzahlen nur anomal zunehmen.

Abbildung 3.15: Relative Relaxationsfrequenz $\omega_r \equiv \alpha$ für Natrium experimentell [53]/ theoretisch

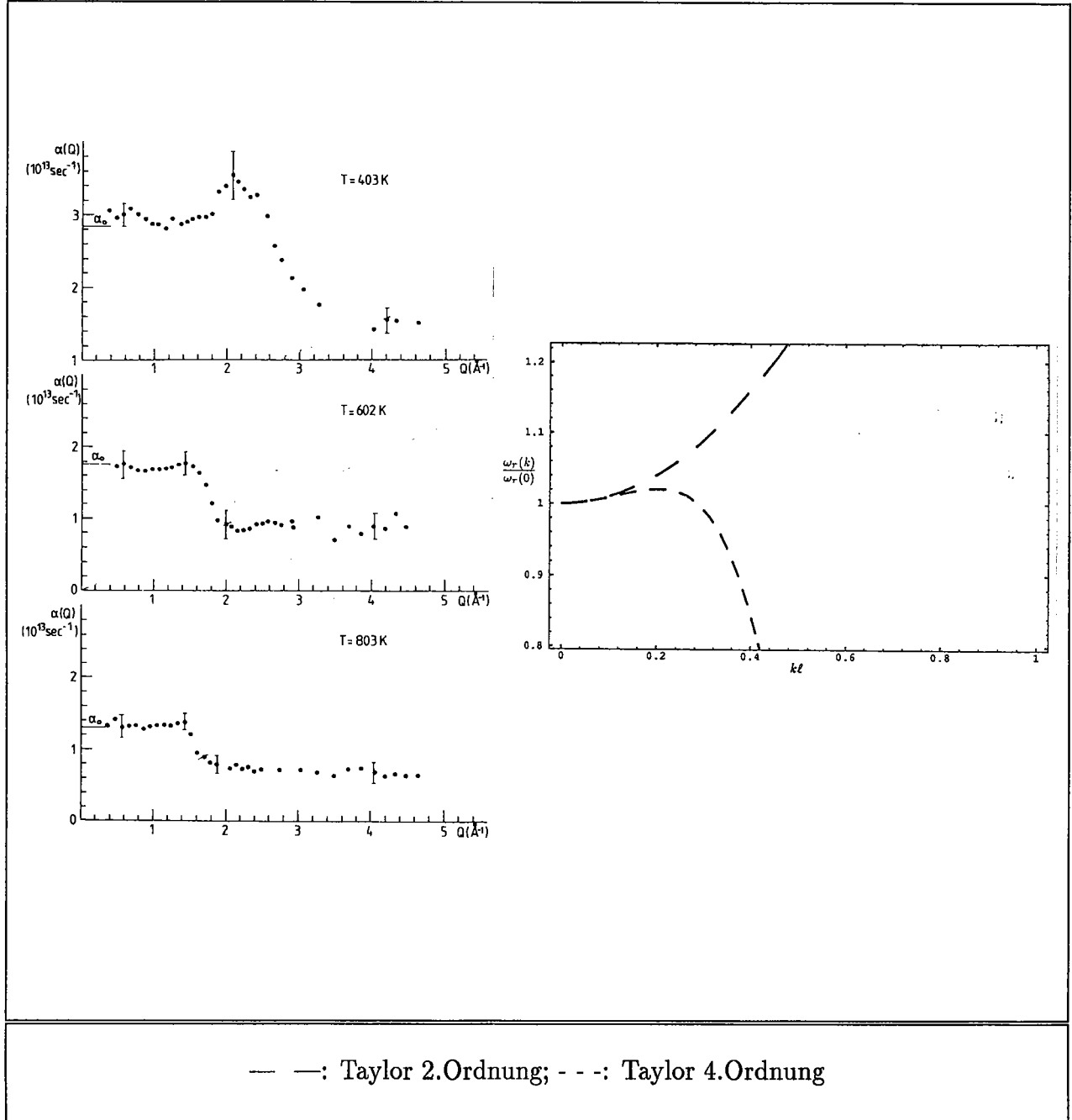
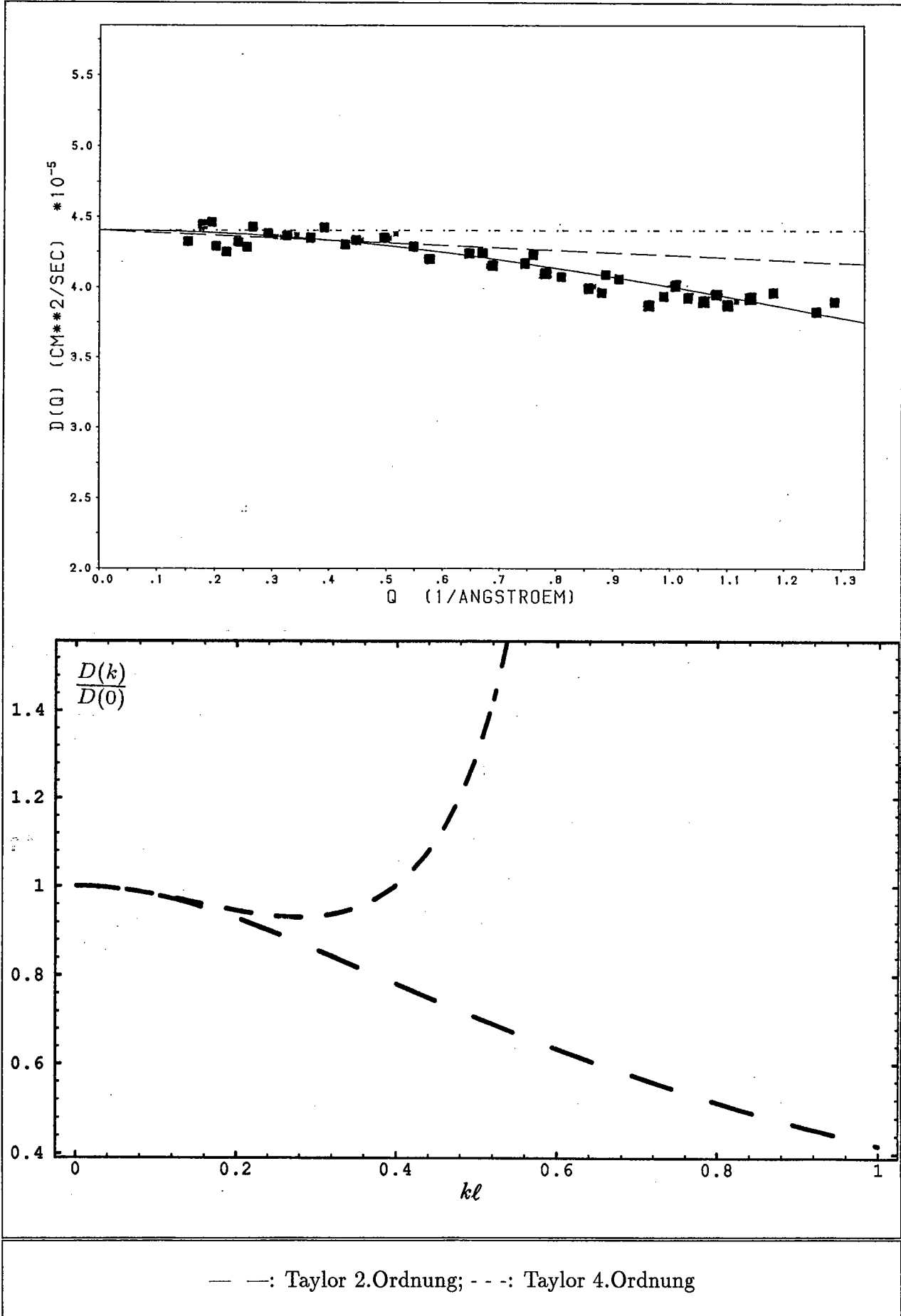


Abbildung 3.16: Effektiver Diffusionskoeffizient D für Natrium bei 380 K experimentell [57]/theoretisch

Realität hoher q -Werte zu bestätigen. Dies kann auch als ein Indiz für die physikalische Realität anomaler Diffusion angesehen werden.

In **Abb. 3.16** ist u.a. das Ergebnis einer auf Modenkopplungstheorien beruhenden Rechnung eingetragen, die eine lineare Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten bei kleinen Wellenzahlen liefert [55, 56, 99]. Die experimentellen Daten werden hier nur unzureichend beschrieben. Eine relative Relaxationsfrequenz wurde aus Modenkopplungstheorien bislang nicht berechnet.⁶³

In **Abb. 3.17** findet man experimentelle Resultate für die reduzierte Halbwertsbreite

$$\gamma(Q) \equiv \Delta\omega_{\frac{1}{2},red}(k) := \frac{\Delta\omega_{\frac{1}{2}}}{D(0,0)k^2} \quad , \quad D(0,0) := \frac{v_0^2}{2\omega_r(0,0)} \quad . \quad (3.157)$$

$\Delta\omega_{\frac{1}{2}}(k)$ ist die aus der Spektralfunktion ermittelte halbe Halbwertsbreite, der Nenner entspricht gerade der Diffusionsverbreiterung Gl.(3.20). Diese Größe kann als repräsentativ für die ω - und k -Abhängigkeit der Spektralfunktion angesehen werden [53].

Gemäß Gl.(3.29) bzw. (3.30) wird die Spektralfunktion $D(\omega, k)$ durch Angabe einer relativen Relaxationsfrequenz oder eines effektiven Diffusionskoeffizienten determiniert. Da die theoretischen Resultate für diese Größen mit den experimentellen Daten, wie eben diskutiert, selbst in Details qualitativ gut übereinstimmen, ist zu erwarten, daß durch die hier verwendeten Gleichungen auch die Oszillation in $\gamma(Q)$, zumindest im zur Verfügung stehenden Konvergenzbereich der Lösungen, qualitativ gut beschrieben wird.

Eine analytische Lösung für die aus den vorliegenden Gleichungen zu berechnende reduzierte Halbwertsbreite ist nicht mehr möglich; die relevanten Gleichungen lassen sich nur noch mit entsprechendem Aufwand numerisch lösen. Im folgenden soll jedoch ein einfacher heuristischer Versuch gemacht werden, um die Oszillation in $\gamma(Q)$ mit einer auf der Boltzmann-Gleichung beruhenden Terminologie zu erklären.

Abb. 3.18 links enthält die exakten, nach Abschnitt 3.3.1 reduzierten halben Halbwertsbreiten $\frac{\Delta\omega_{\frac{1}{2}}(k)}{\omega_r(0)}$ für Diffusions- und Dopplerverbreiterung aus Abschnitt 3.1.2 bei hohen bzw. geringen Dichten ℓk . Deutlich ist der in Abschnitt 3.1.2 diskutierte „Dicke-Effekt 2.Art“ zu erkennen, der sich in der als Unstetigkeit gezeichneten Differenz zwischen Diffusions- und Dopplerverbreiterung bei mittleren Dichten $\ell k \approx 1$ manifestiert. In **Abb. 3.18** rechts sind die dazugehörigen reduzierten Halbwertsbreiten $\gamma(Q)$ angegeben. Fordert man eine Stetigkeit des Übergangs, so ergibt sich die gestrichelt eingezeichnete Linie.

Somit scheint der in **3.17** ersichtliche Peak den Dicke-Effekt 2.Art zu repräsentieren. Dies legt die Vermutung nahe, daß ein solcher Peak in $\gamma(Q)$ auch schon durch ein einfaches Nelkin-Ghatak-Profil (vgl. Abschnitt 3.1.2, [63]) zu reproduzieren sein müßte. In [49] ist jedoch die Wellenzahlabhängigkeit der halben Halbwertsbreite für das Nelkin-Ghatak-Profil graphisch aufgetragen, und man erkennt, daß diese nicht zu einem entsprechenden Maximum in $\gamma(Q)$ führt. Offenbar läßt sich nur der Abfall von $\gamma(Q)$ zu hohen Wellenzahlen durch ein Nelkin-Ghatak-Profil reproduzieren [51]. Der Grund dürfte in der Genese des Profils durch Faltung von Gauß- und Lorentz-Profil liegen. Vermutlich bewirkt diese Faltung eine zu starke Glättung des Übergangs bei mittleren Dichten, die eine deutlichere Ausprägung des Dicke-Effekts bzw. einen entsprechenden Peak in $\gamma(q)$ verwischt.

Dagegen sollte eine verallgemeinerte Spektralfunktion mit einer wellenzahl- bzw. frequenzabhängigen relativen Relaxationsfrequenz sowohl diesen Übergang deutlich hervorheben als auch — *zusätzlich* — das vorangehende Minimum liefern. Dieses Minimum läßt sich allein

⁶³In anderen Arbeiten wird eine verallgemeinerte Smoluchowski-Gleichung zur Herleitung eines effektiven Diffusionskoeffizienten zugrundegelegt. So wurde z.B. in [102] ein kollektiver, wellenzahl- und frequenzabhängiger Diffusionskoeffizient für Brownsche Teilchen mit hydrodynamischer und direkter Wechselwirkung speziell für kleine Wellenzahlen und Langzeit-Diffusion berechnet.

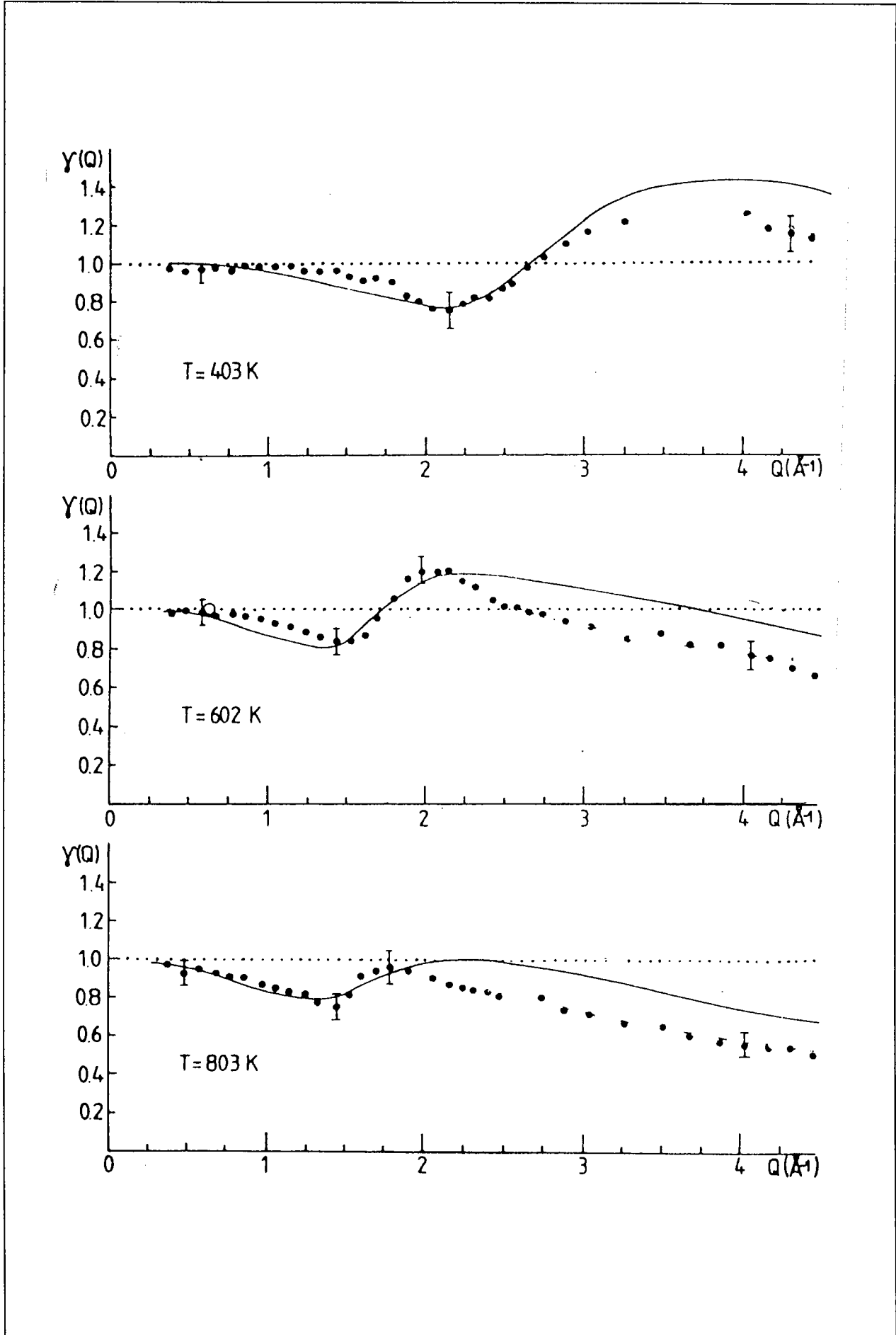
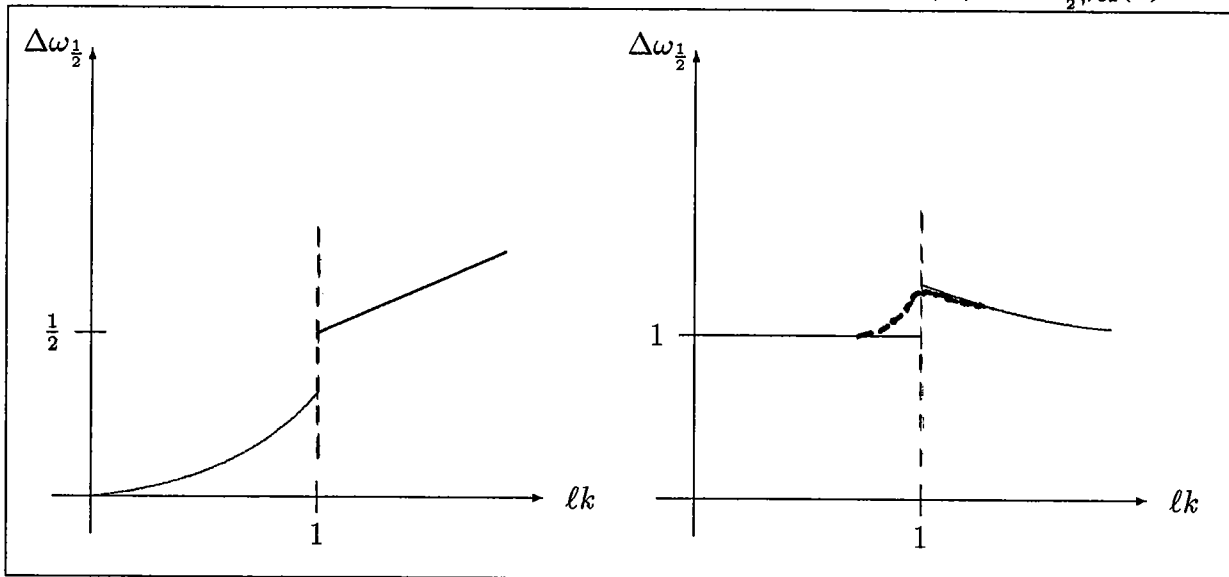
Abbildung 3.17: Reduzierte Halbwertsbreite $\gamma(Q) \equiv \Delta\omega_{\frac{1}{2},red}(k)$, experimentelle Resultate [53]

Abbildung 3.18: Heuristik zur reduzierten Halbwertsbreite $\gamma(Q) \equiv \Delta\omega_{\frac{1}{2},red}(k)$ 

durch den Dicke-Effekt nicht mehr erklären, stellt also ein neues Phänomen dar, das aber in der Boltzmann-Gleichung enthalten ist.

Eine solche u.U. noch zu vervollständigende und durch quantitativen Vergleich zu bestätigende physikalische Deutung der Oszillation muß überraschen, denn bislang schienen nur Modenkopplungstheorien diesen Effekt qualitativ erklären zu können. Erste Ansätze, basierend auf dem Zwanzig-Mori-Formalismus, finden sich z.B. in [100];⁶⁴ detaillierte Untersuchungen, die qualitativ befriedigende Übereinstimmung zu experimentellen Daten sowie Resultaten aus Molekulardynamik-Computersimulationen zeigen, enthalten [97, 98].

Folgt man der Argumentation, daß die Spektralfunktion und damit auch die reduzierte Halbwertsbreite $\gamma(Q)$ durch Angabe einer relativen Relaxationsfrequenz oder zumindest eines effektiven Diffusionskoeffizienten determiniert ist, so verwundert es allerdings, daß Modenkopplungstheorien zum einen eine lineare — und damit unzutreffende — Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von der Wellenzahl voraussagen [99], zum anderen aber — wenn auch basierend auf davon unabhängigen Rechnungen — eine qualitativ korrekte reduzierte Halbwertsbreite $\gamma(Q)$ liefern können. Hier scheint eine Inkonsistenz, zumindest bezüglich der auf Modenkopplungstheorien basierenden Rechnungen, vorzuliegen.

Ausgangspunkt der Modenkopplungstheorie in [97] ist die Liouville-Gleichung für die Phasenraumdichte. Eine Anwendung des Zwanzig-Mori-Formalismus führt zu zwei kinetischen Gleichungen, die Beiträge *sowohl* für 2-Teilchen-Wechselwirkungen *als auch* für kollektive Phänomene enthalten. Diese Gleichungen können u.a. durch einen phänomenologischen Ansatz vereinfacht und $\gamma(Q)$ aus ihnen in Abhängigkeit von zwei phänomenologischen Parametern durch numerische Lösung berechnet werden. Die Resultate werden mit Daten aus Molekulardynamik-Computersimulationen für flüssiges Rubidium und Argon verglichen.

Die Modenkopplungstheorie in [98] beruht auf einer Auswertung der Phasenraumkorrelationsfunktion. Neben der Berücksichtigung kollektiver Phänomene durch einen „Rückstoß“-Term werden 2-Teilchen-Stoßprozesse durch einen verallgemeinerten, wellenzahlabhängigen Fokker-Planck-Stoßoperator beschrieben. Auch diese Theorie kommt allerdings nicht ohne Einführung eines Fit-Parameters aus. Im Vergleich mit Molekulardynamik-Daten für Argon und Rubidium wird ein nur aus einer verallgemeinerten Fokker-Planck-Gleichung resultierendes $\gamma(Q)$ dem vollständigen Modenkopplungstheorie-Resultat gegenübergestellt. Da das

⁶⁴Hier werden auch Oszillationen in der *kohärenten* Spektralfunktion untersucht.

erste Resultat die Oszillation in $\gamma(Q)$ nicht adäquat beschreibt, wird gefolgert, daß dieses Phänomen nur auf kollektiven Wechselwirkungen beruhen kann. Allerdings wird in [98] auch darauf hingewiesen, daß der 2-Teilchen-Term nicht optimal bei den Berechnungen berücksichtigt worden ist.

Beide Modenkopplungstheorien deuten das Verhalten von $\gamma(Q)$ als Manifestation kollektiver Phänomene: Für kleine Wellenzahlen ist das markierte, diffundierende Teilchen in einem „Käfig“ oder effektiven Potential, verursacht durch kollektive Wechselwirkung mit den Teilchen aus der Umgebung, gefangen (*cage effect*). Bei einer kritischen Wellenzahl bricht das Potential nach dieser Sichtweise auf; dies verursacht die Oszillation in $\gamma(Q)$. Für größere Wellenzahlen bewegt sich das markierte Teilchen nahezu frei.

Es muß betont werden, daß die Boltzmann-Gleichung kollektive Wechselwirkungen im Sinne der Modenkopplungstheorien nicht repräsentieren kann. Dennoch darf aufgrund der vorliegenden Resultate vermutet werden, daß sich allein mit der Boltzmann-Gleichung die Oszillation in $\gamma(Q)$ qualitativ erklären läßt. Dies muß durch eine detaillierte Auswertung bestätigt werden. Andererseits sei auf die Analogie zwischen der obigen physikalischen Deutung aus Sicht der Modenkopplungstheorien und der in Abschnitt 3.1.2 erläuterten Physik des Dicke-Effekts hingewiesen. Zweifellos kann die Oszillation durch Modenkopplungstheorien qualitativ hinreichend gut beschrieben werden, wie auch aus der in **Abb. 3.17** eingezeichneten Kurve zu entnehmen ist, die Resultate aus [97] verwendet. Es muß allerdings bezweifelt werden, ob dieser theoretische Ansatz die einfachste kinetische Theorie darstellt, um derartige Oszillationen zu behandeln [97]; u.U. wird hier die Bedeutung kollektiver Phänomene überschätzt.

Aus der Perspektive der hier entwickelten kinetischen Theorie ist zu vermuten, daß mikroskopische 2-Teilchen-Wechselwirkungen für die Existenz der Oszillation in $\gamma(Q)$ eine Rolle spielen, ähnlich wie es bereits im Zusammenhang mit Dichtewellen kurz diskutiert worden ist. Man beachte dazu die Sensitivität der Resultate für $\omega_r(K)$ und $D(K)$ bezüglich des Stoßmatrixelement-Verhältnisses q . Die bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit aufgezeigte Beziehung zum zugrundeliegenden Wechselwirkungspotential legt den Schluß nahe, daß eine derartige Korrelation auch in $\gamma(Q)$ selbst auftreten könnte. Bezeichnend ist, daß in den bereits erwähnten Molekulardynamik-Computersimulationen Wert auf eine möglichst realistische Behandlung des entsprechenden Potentials gelegt wurde (für Argon Lennard-Jones unter Berücksichtigung des langreichweitigen Teils, für Rubidium das Price-Potential [93]). Eine quantitative Abschätzung in [101] für Edelgase ergibt, daß z.B. das Hartkugel-Modell für den Diffusionskoeffizienten um 25% falsche Werte liefert, da in ihm die Stoßdauer bei 2-Teilchen-Stößen nicht berücksichtigt wird; noch gravierendere Abweichungen sind für flüssige Metalle zu erwarten.

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

In Abschnitt 3.2.2 wurden, ausgehend vom in Abschnitt 3.1.3 vorgestellten Variationsverfahren zur Lösung der Boltzmann-Gleichung, eine alte Methode zur Berechnung einer relativen Relaxationsfrequenz (Reihenentwicklung in niedriger Ordnung) überprüft, korrigiert und in höherer Ordnung ausgeführt sowie eine neue Methode (verallgemeinerte Reihenentwicklung) konzipiert, die auf eine algebraische Gleichung für ω_r führte (Gl.(3.66)). Diese Gleichung wurde zum einen mittels einer Taylor-Näherung gelöst und reproduzierte die Resultate der korrigierten alten Methode, zum anderen gestattete sie in Spezialfällen verbesserte Näherungslösungen (Potenzreihen-Approximationen). Somit konnten für hohe bis mittlere Dichten $\ell k \ll 1$ ein effektiver Diffusionskoeffizient $D(\omega, k)$ bzw. $D(k)$ sowie eine neue Spektralfunktion $S(\omega, k)$ für Neutronenstreuung in reinem bzw. Lorentz-Gas berechnet werden,

die für Fluide erheblich bessere Resultate liefern sollten als bisher benutzte, auf Lösung der Boltzmann-Gleichung beruhende kinetische Theorien.

So liefert das Variationsverfahren eine theoretische Begründung für die Einführung einer relativen Relaxationsfrequenz, wie sie für die Analyse experimenteller Daten bereits ad hoc verwendet worden ist [53]. Explizite Rechnungen, basierend auf der neuen Methode der verallgemeinerten Reihenentwicklung, führen qualitativ zu guten, z.T. sogar kleine Details reproduzierenden Übereinstimmungen bzgl. Wellenzahl- und Temperaturabhängigkeit von $\omega_r(k)$ sowie $D(k)$. Dabei wurde eine hohe Sensitivität in Bezug auf das mikroskopische Prozesse repräsentierende Stoßmatrixelement-Verhältnis q festgestellt. Theoretische Untersuchungen lassen weiterhin eine temperaturabhängige Oszillation in $\omega_r(k)$ erkennen, die ebenfalls über Ω -Integrale und Wechselwirkungspotential mit den zugrundeliegenden 2-Teilchen-Streuprozessen verknüpft ist. Effektiver Diffusionskoeffizient und relative Relaxationsfrequenz bilden somit einen geeigneten Ansatzpunkt, um die Korrelation zwischen mikroskopischen, auf Stoßprozessen beruhenden Phänomenen und makroskopischen Transporteigenschaften in Fluiden zu studieren; eine physikalische Analyse dieser Größen könnte zu einem detaillierten Verständnis dieser Abhängigkeiten beitragen (vgl. Kapitel 2).

Wünschenswert bleibt, die Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten theoretisch zu untersuchen, obwohl hierfür noch keine experimentellen Daten vorliegen. Andererseits könnte auch der bislang rein qualitative Vergleich zwischen Theorie und Experiment durch Fit der berechneten funktionalen Abhängigkeiten zu den experimentellen Daten konkretisiert werden, um mehr quantitative Aussagen bzgl. der Gültigkeit der hier vorgestellten Theorien in diesem Anwendungsbereich machen zu können.

Die positiven Resultate beim Vergleich zwischen Theorie und Experiment für die relative Relaxationsfrequenz weisen darauf hin, daß auch die wellenzahlabhängige Oszillation in der reduzierten Halbwertsbreite $\gamma(Q)$ durch die in der vorliegenden Arbeit diskutierte kinetische Theorie erklärt werden kann. Eine Heuristik legte nahe, daß diese Oszillation z.T. mit dem Dicke-Effekt im Zusammenhang steht, gleichwohl aber über diesen hinausgeht.

Obwohl dies Gegenstand weiterer Untersuchungen sein muß, ist verwunderlich, daß eine nur auf der Boltzmann-Gleichung beruhende kinetische Theorie prinzipiell in der Lage sein sollte, eine Beschreibung dieser Oszillation zu gestatten, da dieses Phänomen bislang stets durch Modenkopplungstheorien auf dichteabhängige, kollektive Wechselwirkungen (cage-Effekt) zurückgeführt wurde, die durch die Boltzmann-Gleichung nicht erfaßt werden. Hier könnte die auf dem Variationsverfahren beruhende, verbesserte kinetische Theorie, die eigentlich für Gase geringer bis mittlerer Dichte konzipiert ist und daher eine nahezu optimale Berücksichtigung von 2-Teilchen-Wechselwirkungen gestattet, zur Unterscheidung dienen: Während Phänomene, die durch diese Theorie qualitativ erfaßt werden, auf 2-Teilchen-Stoßprozessen beruhen, sollten darüber hinausgehende Charakteristiken auf stärker dichteabhängige, kollektive Wechselwirkungen zurückgeführt werden dürfen. Durch eine derart „komplementäre Anwendung“ der auf der Boltzmann-Gleichung beruhenden kinetischen Theorie könnte möglicherweise eine schärfere Trennung zwischen Phänomenen erfolgen, die kollektiven Wechselwirkungen zuzuschreiben und damit nur noch Modenkopplungs- oder ähnlichen Theorien zugänglich sind, und solchen, die letztlich doch nur auf 2-Teilchen-Wechselwirkungen beruhen.

Um eine Anwendung auf Fluide höherer Dichte zu ermöglichen, wurde der realistische, aus der kinetischen Theorie begründbare Bereich für das Stoßmatrixelement-Verhältnis q erheblich erweitert. Diese Modifikation wird zum einen durch den erfolgreichen qualitativen Vergleich mit dem Experiment gerechtfertigt, zum anderen zeigen diese Änderungen des Stoßterms gewisse Analogien zur Enskog-Theorie für Fluide höherer Dichte, sodaß u.U. aus dieser Richtung eine eingehendere theoretische Begründung erfolgen kann.

Ein Nachteil der in dieser Arbeit berechneten Näherungslösungen ist ihre i.a. auf geringe Wel-

lenzahlen begrenzte Gültigkeit. Die Potenzreihen-Approximationen sind hier kaum verbesserungsfähig, und graphische Konvergenzuntersuchungen zeigen ein schlechtes Konvergenzverhalten bei der Reihenentwicklung in niedriger Ordnung. Allerdings bleibt hier der Einfluß von Stoßmatrixelement-Näherungen, wie sie bei den Konvergenztests verwendet wurden, weiter abzuschätzen, und erste Untersuchungen deuten darauf hin, daß für Näherungen höherer Ordnung die Berücksichtigung von Nichtdiagonal-Stoßmatrixelementen die Konvergenz erheblich steigern könnte. Wünschenswert wäre dennoch ein verbessertes, u.U. auf ausführlicheren mathematischen Untersuchungen beruhendes Lösungsverfahren für Gl.(3.66), das insbesondere die Berechnung einer relativen Relaxationsfrequenz für mittlere bis hohe Wellenzahlen gestattet.

Das in der vorliegenden Arbeit benutzte Variationsverfahren muß jedoch nicht nur auf den Fall von Spektralfunktionen für Neutronenstreuung beschränkt bleiben. Durch Wahl einer geeigneten verallgemeinerten Boltzmann-Gleichung sollten analog auch andere Probleme, wie z.B. Rotations-Raman-Streuung oder depolarisierte Rayleigh-Streuung, behandelt werden können. Eine Anwendung dieses Verfahrens zur Berechnung weiterer effektiver Transportkoeffizienten, wie sie in Abschnitt 3.1.3 definiert worden sind, bleibt ebenfalls zu überprüfen. Dabei ist zu erwarten, daß das Variationsverfahren zu besseren Lösungen der Boltzmann-Gleichung führt als das Momentenverfahren, selbst wenn dies bislang nur in einem Spezialfall gezeigt werden konnte.

Es wäre daher wünschenswert, dieses Verfahren nicht nur zur Berechnung von Spektralfunktionen zu verwenden. Zwar sind Variationsverfahren zur Lösung der Boltzmann-Gleichung seit langem bekannt und bereits mehrfach erfolgreich verwendet worden [104], [11, S.474], [12, S.131], [14, S.633], doch setzte die Variation bei all diesen Verfahren an der *Verteilungsfunktion* an. Das in der vorliegenden Arbeit benutzte und systematisch erweiterte Variationsverfahren dagegen bedient sich einer Variation des *Stoßterms* und gestattet daher Lösungen, die *sowohl* für höhere *als auch* für geringere Dichten die exakten Grenzfälle reproduzieren. Dieser Zugang wurde bereits unter Verwendung verschiedener Modell-Stoßterme ansatzweise durchgeführt [77]; allerdings konnte eine systematische Entwicklung des Stoßterms über eine relative Relaxationsfrequenz wie beim hier verwendeten Variationsverfahren nicht erreicht werden.

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Rechnungen wurde ein einfacher Modell-Stoßterm mit nur zwei Relaxationsfrequenzen, darunter der zu bestimmenden relativen Relaxationsfrequenz ω_r , zugrundegelegt, und es erwies sich als notwendig, nach einer neuen, nichtorthogonalen Basis zu entwickeln. Neben diesem Stoßterm wurde in [47] zusätzlich ein „verallgemeinerter“ Modell-Stoßterm mit mehr als zwei Relaxationsfrequenzen vorgeschlagen. Allerdings beruhte dieser Ansatz auf der Entwicklung des Boltzmann-Stoßterms nach einer *orthogonalen* Basis wie im Momentenverfahren. Man stößt daher mit diesem Zugang im Variationsverfahren auf erhebliche Schwierigkeiten. Der hier verwendete Modell-Stoßterm scheint dagegen bei Entwicklung nach einer affinen Basis das gewünschte Resultat zu liefern, denn anstelle eines verbesserten Ansatzes für einen Modell-Stoßterm wird ω_r nach allen auftretenden Stoßmatrixelementen entwickelt.

Basierend auf diesem einfachen Modell-Stoßterm sollte daher das in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Variationsverfahren auch in anderen Fällen eine vollständige, gegenüber dem Momentenverfahren deutlich verbesserte Lösung der Boltzmann-Gleichung erlauben.

Anhang A

Neue Methode zur Berechnung von Stoßintegralen: Beschreibung des Algorithmus

Für das neue σ -Verfahren wurden die Gleichungen (2.16) und (2.17) sowie die Newtonschen Bewegungsgleichungen für das Lennard-Jones (12,6)-Potential Gl.(2.5) gelöst. Das hier nicht durchgeführte traditionelle χ -Verfahren besteht aus numerischer Integration der Gleichungen (2.16), (2.18) und (2.11) mit dem durch Gl.(2.5) gegebenen Potential.

Da es sich bei dem im folgenden vorzustellenden Algorithmus um einen Prototyp handelt, wurde nur das wichtige Stoßintegral $\Omega^{(2,2)}(T)$ berechnet.

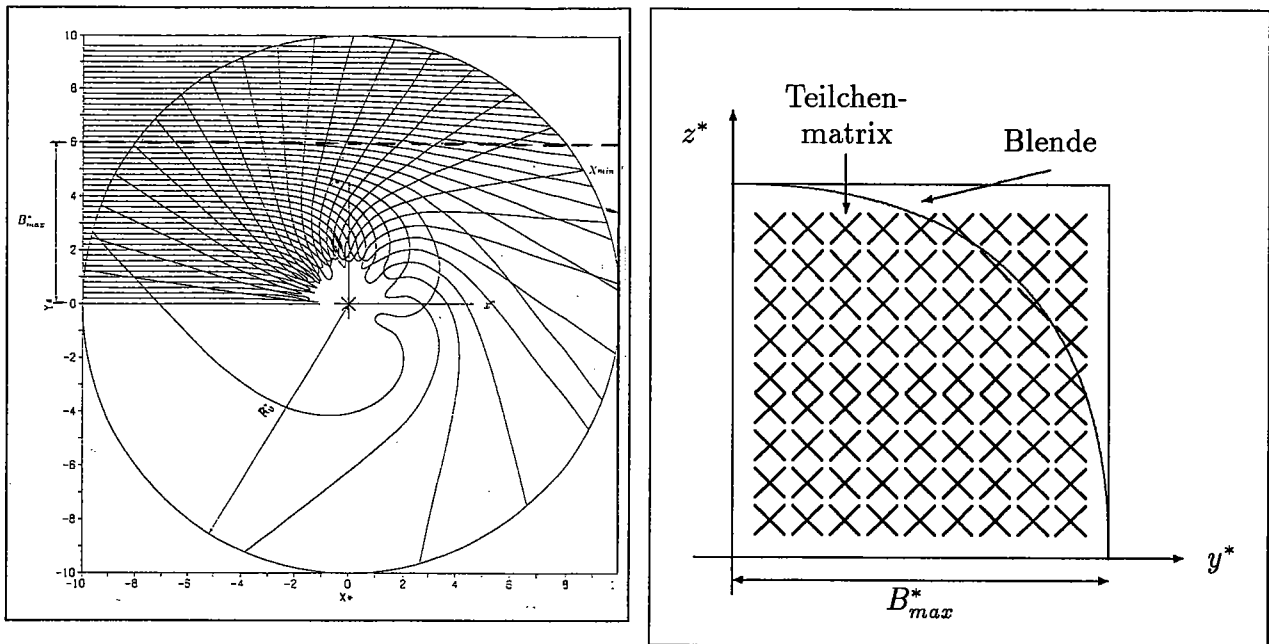
Im folgenden wird die in Abschnitt erläuterte neue Methode zur Berechnung von Stoßintegralen, die auf dem σ -Verfahren beruht, stichpunktartig beschrieben. Bzgl. der Resultate wird auf Abschnitt 2.2.3 verwiesen.

A.1 Material und Methode

- Hard- und Software: Der Algorithmus wurde entwickelt auf *Cyber 960*- sowie *Cray X-MP*. Die Programmiersprache war *FORTRAN*.
- Aus zwei Gründen wurde als physikalische Grundlage des Algorithmus' eine *3-dimensionale* Simulation des klassischen Streuprozesses gewählt (s. auch **Abb. A.1**):
 - Die Extraktion des im Dreidimensionalen definierten differentiellen Wirkungsquerschnitts aus einer zweidimensionalen Simulation gestaltet sich im allgemeinen Fall als problematisch.¹
 - Diese Grundlegung gestattet eine einfachere Verallgemeinerung des Algorithmus' für Streuung polyatomarer Moleküle.
- Aus Symmetriegründen ließ sich die Simulation auf einen Quadranten (d.h. Koordinaten $y^*, z^* \geq 0$ bei Koordinatensystem im Streuzentrum) reduzieren.

¹Dies liegt an der Definition des differentiellen Wirkungsquerschnitts über Teilchenstromdichten für zwei verschiedene räumliche Symmetrien, soll hier aber nicht weiter expliziert werden.

Abbildung A.1: 2-dimensionale Trajektorien-Darstellung des Streuprozesses



A.2 Konfiguration und Justierung

- Zur Integration der Bewegungsgleichung wurde ein Finite-Differenzen-Verfahren erster Ordnung (interne Bezeichnung: „Newton zentriert“) benutzt. Seine Güte ist mit der des *Verlet'schen Algorithmus* vergleichbar.
- Zur Kontrolle der numerischen Genauigkeit des Algorithmus' wurden Energie- und Drehimpulserhaltungssatz überprüft. Die Standardabweichungen beider Größen lagen stets unter einem Wert von 10^{-5} für jede Trajektorie.²
- Die Schrittweite für den Algorithmus betrug $\Delta = 10^{-4}$.

A.3 Setup der Simulation

Die folgenden Anmerkungen beziehen sich z.T. auf die in **Abb. A.1** markierten Größen.

A.3.1 Simulation des Streuprozesses

Graphische Resultate finden sich in **Abb. 2.6**.

- Der Detektor-Radius (identisch mit dem cutoff-Radius des Potentials) wurde auf $R_0^* = 10$ festgelegt. Es wurde überprüft, daß für diesen Fall der Fehler in der Bestimmung des Streuwinkels χ weitaus kleiner als 1° ist.³ An $R_0^* = 10$ ist das Lennard-Jones(6,12)-Potential $U(R_0^*) \approx 0$ bis auf eine Abweichung von 0.01%.
- Um das Problem der Singularität des differentiellen Wirkungsquerschnitts für Kleinwinkelstreuung zu umgehen, wurden nur Streuwinkel $\chi_{min} \geq 19^\circ$ zugelassen („Blende“).

²Falls nicht anders angegeben, stehen alle Größenangaben in reduzierten Einheiten

³Für kleinere cutoff-Radien zeigen sich Abweichungen vom korrekten Streuwinkel in Abhängigkeit von der Radiusgröße.

Es wurde numerisch überprüft, daß der Fehler aufgrund dieser Abschneidenäherung $\leq 0.3\%$ beträgt.

- Der maximale Stoßparameter B_{max}^* wurde zu jeder Relativgeschwindigkeit durch Probelauf ermittelt.
- Die Schrittzahl bei der Integration der Bewegungsgleichung betrug maximal 50000 (für $\approx 5\%$ der Teilchen). I.a. wurde über 20000-30000 Zeitschritte integriert.
- Die effektive Teilchenzahl zur Simulation des Streuprozesses betrug um 3700 (Cyber, Cray) bzw. um 7500 (Cray).
- Es wurden sukzessive die Bewegungsgleichungen der *einzelnen* Teilchen gelöst und nicht die Bewegungsgleichungen einer Teilchenmatrix schrittweise aufintegriert.⁴
- Ein Vergleich der aus der Simulation extrahierten Streuwinkel mit den von Hirschfelder et al. berechneten Daten [11] zeigt in Extremfällen Abweichungen bis zu 1° .

A.3.2 Berechnung des Transportquerschnitts $Q^{(2)*}(E^*)$

Graphische Resultate zeigt **Abb. 2.7**.

- Als Detektorflächen für die Teilchenstreuung wurden jeweils Kreisringe mit einem Azimut von 2° gewählt. Bei einem 180° -Bereich entspricht das 90 Detektoren, d.h. 90 Stützstellen für die Funktion $\sigma(\chi)$ mit gleichmäßiger Schrittweite.
- Zur Berechnung des Transportquerschnitts $Q^{(2)*}(E^*)$ wurden sowohl Trapezregel als auch Simpsonsche Regel getestet [105]. In Anbetracht der Extraktion des differentiellen Wirkungsquerschnitts aus Computersimulationen mit begrenzter Detektorauflösung schien nur die Anwendung der Trapezregel angemessen.

A.3.3 Berechnung des Stoßintegrals $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$

Graphische Resultate enthalten **Abb. 2.8** und **Abb. 2.9**.

- Für die letzte Integrationsstufe wurde die Relativgeschwindigkeit g^* in einem Bereich von $0.1 \leq g^* \leq 45$ ($E^* = g^{*2}/2$) variiert. In diesem Bereich wurde für ca. 60 verschiedene Relativgeschwindigkeiten aus einzelnen Simulationen des klassischen Streuprozesses jeweils der dazugehörige differentielle Wirkungsquerschnitt extrahiert sowie der entsprechende Transportquerschnitt $Q^{(2)*}(E^*)$ berechnet, sodaß für die letzte Integrationsstufe 60 Stützstellen zur Verfügung standen.
- Schwierigkeiten bereitete bei dieser Integration v.a. die Temperaturwichtung durch den Boltzmann-Faktor $e^{(E^*/T^*)}/T^{*4}$. Bei den besonders interessierenden geringen Temperaturen, d.h. für $T^* \leq 5$, wurden überdurchschnittlich viele Stützstellen gewählt; bei höheren Temperaturen blieb die Zahl der Stützstellen beschränkt, so daß in diesem Bereich höchstens qualitativ korrekte Resultate zu erwarten waren.
- Da die Schrittweite der Stützstellen ungleichmäßig war, konnte für diese Integration nur die Trapezregel verwendet werden.

⁴Zwar könnte im Fall einer Teilchenmatrix die Vektorisierung der Cray optimal ausgenutzt werden, doch würde dies einen erheblichen Zuwachs an benötigtem Speicherplatz sowie einen großen Aufwand an Rechenzeit für redundante Information bedingen. Entscheidende Geschwindigkeitsvorteile sind von einem derart modifizierter σ -Algorithmus nicht zu erwarten.

- Zur Berechnung des uneigentlichen Integrals wurde auf eine Näherung zurückgegriffen, die bereits von Maitland et al. [19] verwendet worden ist: Hierbei wird für hinreichend hohes E^* $Q(E^*) \equiv \text{const.}$ gesetzt. Dadurch läßt sich der uneigentliche Rest des Integrals, d.h. der Bereich $45 \leq g^* \leq \infty$, partiell integrieren und analytisch berechnen.

A.4 Aufwand, Fehlerabschätzung und Bewertung des Algorithmus

- Die Rechenzeit der Cray betrug für eine Simulation von ca. 7500 Teilchen um 1200 bis 1400 CPUs; die Cyber benötigte jeweils das drei- bis vierfache.
- Für geringe Temperaturen ist der Fehler des Algorithmus mit ca. 1% anzusetzen.⁵ Für höhere Temperaturen zeigt sich Konvergenz der neuen Daten gegen die alten Literaturwerte in Abhängigkeit von der Anzahl der Stützstellen. Auf die Ermittlung genauerer Resultate für hohe Temperaturen wurde daher verzichtet.
- Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt Abweichungen bei geringen Temperaturen bis zu 2%.⁶ Nach Analyse der einzelnen Resultate der verwendeten Integrationsverfahren ist zu vermuten, daß diese Abweichungen bei genauerer Rechnung noch bis zu 1% höher liegen dürften.

Der hier beschriebene Algorithmus stellt einen Prototyp dar, der in erster Linie konzipiert wurde, um zu zeigen, daß eine Berechnung von Stoßintegralen über das σ -Verfahren praktikabel ist und zu korrekten Resultaten führt. Verbesserungen könnten an vielen Punkten vorgenommen werden, so daß mit entsprechendem Aufwand eine Genauigkeit erreichbar wäre, die mit derjenigen der χ -Verfahren konkurrieren könnte.

⁵Diese Angabe ist als *Richtwert* anzusehen. Eine genaue Fehlerabschätzung ist aufgrund der Komplexität des Algorithmus schwierig.

⁶Die Daten von Schramm [33] wurden hierbei nicht berücksichtigt: Sie zeigen bereits im unkritischen Bereich mittlerer Temperaturen Abweichungen zu allen anderen Vergleichsdaten und dürften daher generell zu hoch liegen.

Anhang B

Berechnung von ω_r und Auflösung von Stoßmatrixelementen

B.1 Überprüfung der Näherung eines allgemeinen - nichtdiagonalen Stoßmatrixelements

Diese Überprüfung bezieht sich auf die Bemerkung am Anfang von Abschnitt 3.2.2.1 und insbesondere auf die Rechnungen in Abschnitt 3.1.3.

Gl.(3.27) setzt voraus

$$\langle G_r \Omega(1) \rangle_0 \equiv 0 \quad \text{mit} \quad G_r := c(G - \langle G \rangle_0) \quad , \quad G := (\omega_r - i\omega + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^{-1} \quad (\text{B.1})$$

O.B.d.A. sei hier $c = 1$. Speziell für den klassischen Boltzmann-Stoßterm ist obige Gleichung äquivalent zu

$$\langle G \Omega(1) \rangle_0 = \langle G \rangle_0 \langle \Omega(1) \rangle_0 = \langle G \rangle_0 \omega_a \quad (\text{B.2})$$

unter Verwendung der Definition von ω_a aus Gl.(3.19). Für Neutronenstreuung ist $\omega_a = 0$ und $\Omega = \omega$ (Abschnitt 3.2.1); zu zeigen bleibt also

$$\langle G \omega(1) \rangle_0 = 0 \quad . \quad (\text{B.3})$$

Entwickelt man G nach Potenzen in $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$, so erhält man

$$\langle G \omega(1) \rangle_0 = \frac{K}{z^2 \sqrt{2}} \left[-i\omega_{ba} - \frac{K}{z} \omega_{ca} + \frac{iK^2}{z^2} \sqrt{\frac{15}{8}} \omega_{da} + \dots \right] \quad (\text{B.4})$$

mit

$$\omega_{ja} := \langle \phi_j \omega(1) \rangle_0 \quad , \quad j = b, c, d, \dots \quad , \quad z := (\omega_r - i\omega) \quad ; \quad (\text{B.5})$$

für ϕ_j s. Gl.(3.44), K s. Gl.(3.41). Da für den klassischen Boltzmann-Stoßterm alle derartigen Stoßmatrixelemente aufgrund der Stoßinvarianz von 1 verschwinden (s. Anhang B.3), ist Gl.(B.1) exakt erfüllt. Im Einzelfall, d.h. für beliebige andere Streuprozesse, bleibt diese Näherung jedoch stets erneut zu überprüfen, falls man Gl.(3.27) als Ausgangspunkt zur Berechnung von ω_r verwenden will (vgl. dazu die verallgemeinerte Reihenentwicklung in Abschnitt 3.2.2.3).

B.2 Reihenentwicklung in niedriger Ordnung zur Berechnung von ω_r

Dieses Verfahren nach [48] (vgl. Abschnitt 3.2.2.1) bedient sich einer dreifachen, verschachtelten Taylorentwicklung. Die notwendigen Reihenentwicklungen werden stets soweit ausgeführt, daß ω_r in 4. Ordnung exakt berechnet werden kann.

Zuerst gilt es, den Zähler von Gl.(3.27) aufzulösen. Dazu werden die Potenzreihenentwicklung von G (*Taylor-Entwicklung 1*) und der entsprechende Mittelwert $\langle G \rangle_0$ gebildet. Dies führt zu

$$\begin{aligned} \tilde{G}_r &:= G - \langle G \rangle_0 \\ &= z^{-2} \left[-iK \overbrace{(\hat{K} \cdot \underline{V})}^{\sim\phi_b} - \frac{K^2}{z} \overbrace{\left((\hat{K} \cdot \underline{V})^2 - \frac{1}{2} \right)}^{\sim\phi_c} + \frac{iK^3}{z^2} \overbrace{(\hat{K} \cdot \underline{V})^3}^{\sim\phi_d} \right. \\ &\quad \left. + \frac{K^4}{z^3} \overbrace{\left((\hat{K} \cdot \underline{V})^4 - \frac{3}{4} \right)}^{\sim\phi_e} - \frac{iK^5}{z^4} \overbrace{(\hat{K} \cdot \underline{V})^5}^{\sim\phi_f} \right] . \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Die Basis, nach der die Stoßmatrixelemente entwickelt werden, wird durch die Reihenentwicklung von G_r eindeutig festgelegt. Die Entwicklungsfunktionen wurden bereits in Gl.(3.43) angegeben. Aus diesen Gleichungen läßt sich ablesen, daß die Basis die allgemeine Form

$$\phi_i = \begin{cases} c_i (\hat{K} \cdot \underline{V})^i & , \quad i = 2n - 1 & , \quad c_i := \sqrt{\frac{2^i}{(2i-1)!!}} \\ c_i \left[(\hat{K} \cdot \underline{V})^i - \frac{(i-1)!!}{2^{\frac{i}{2}}} \right] & , \quad i = 2n \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

mit $\phi_0 = 1$ und $n \in \mathbb{N}$ besitzen muß. Die Koeffizienten c_i sind durch Normierung geeignet zu bestimmen. Man erhält also für

$$\tilde{G}_r =: c G_r = \underbrace{\frac{-iK}{z^2 \sqrt{2}}}_{=:c} \left[\phi_b + \frac{K}{iz} \phi_c - \frac{K^2}{z^2} \sqrt{\frac{15}{4}} \phi_d - \frac{K^3}{iz^3} \sqrt{12} \phi_e + \frac{K^4}{z^4} \sqrt{\frac{945}{16}} \phi_f \right] . \quad (\text{B.8})$$

Aufgrund der Linearität der Stoßmatrixelemente kürzt sich der Faktor c aus Zähler und Nenner von Gl.(3.27) heraus. Man beachte jedoch, daß damit auch die Ordnung dieser Gleichung in K reduziert wird! Zumindest im Nenner muß daher G bzw. G_r stets um eine Ordnung höher in $\hat{K} \cdot \underline{V}$ als für ω_r gewünscht entwickelt werden.¹ Man findet für den Nenner

$$\langle G_r^2 \rangle_0 = 1 - 4 \frac{K^2}{z^2} + \frac{69 K^4}{4 z^4} . \quad (\text{B.9})$$

Der Zähler läßt sich weiter vereinfachen: Unter Anwendung der Rechenregeln für Stoßmatrixelemente erhält man

$$\langle G_r \omega(G_r) \rangle_0 = \omega_b - \frac{K^2}{z^2} \omega_c + \frac{K^4}{z^4} \left(\frac{15}{4} \omega_d + 2\sqrt{12} \omega_{ce} \right) . \quad (\text{B.10})$$

¹Hieraus resultiert die systematische Unstimmigkeit zu [48].

Der aus den letzten beiden Gleichungen resultierende Quotient muß erneut nach Potenzen in K entwickelt werden (*Taylor-Entwicklung 2*). Da alle nichtdiagonalen Stoßmatrixelemente bis auf ω_{ce} verschwinden (für nichtdiagonale Stoßmatrixelemente vom Typ $\omega_{aj} = \langle \phi_j \omega(1) \rangle_0$, $j = b, \dots, f$ vgl. vorigen Abschnitt bzw. Anhang B.3; für ω_{cd} , ω_{ce} , ω_{de} vgl. Abschnitt 3.2.2.2), bleibt

$$\omega_r = \omega_b + \frac{K^2}{z^2}(4\omega_b - \omega_c) + \frac{K^4}{z^4} \frac{1}{4}(-5\omega_b - 16\omega_c + 15\omega_d + 8\sqrt{12}\omega_{ce}) \quad . \quad (\text{B.11})$$

Diese Gleichung stellt immer noch eine implizite algebraische Gleichung höheren Grades für ω_r dar (man beachte $z = (\omega_r - i\omega)$). Da sie sich mit Standardmethoden nicht mehr exakt lösen läßt, wird auf der rechten Seite ω_r bis zur 2.Ordnung eingesetzt und wiederum nach K entwickelt (*Taylor-Entwicklung 3*). Man erhält schließlich das bereits in Gl.(3.42) angegebene Resultat.

Zur Diskussion des Resultats s. Abschnitt 3.2.2.1; zur Berechnung der Stoßmatrixelemente s. Anhang B.3.

B.3 Reduzierung von Stoßmatrixelementen auf Chapman-Cowling-Stoßintegrale

Methoden zur Berechnung von Stoßmatrixelementen findet man in [10, S.392], [12, S.201, S.501], [8, S.149], [86], [88]. Die folgenden Rechnungen orientieren sich an der Darstellung in [86];² sie werden allerdings wesentlich verkürzt wiedergegeben und beschränken sich nach Einführung des Formalismus und Hinweis auf die Stoßinvarianten auf die Angabe von Zwischenergebnissen. Für ausführlichere Erläuterungen einzelner Schritte sei auf die Literatur verwiesen.

Mit dem in Gl.(3.39) definierten linearisierten Stoßoperator $\omega(\phi)$ sowie unter Berücksichtigung der Mittelwertbildung Gl.(3.1) und der Entwicklungsbasis $\phi_i \equiv \phi_i(\underline{v})$, $\underline{v} = v_0 \underline{V}$ aus Gl.(3.44) können die in Gl.(3.43) definierten Stoßmatrixelemente geschrieben werden als

$$\omega_{ij} = \langle \phi_i \omega(\phi_j) \rangle_0 = \frac{1}{n_0} \int \int \int d^2 \hat{g}' d^3 v_1 d^3 v_2 f_0(v_1^2) f_0(v_2^2) \phi_i(\underline{v}_1) \delta[\phi_j(\underline{v})] \sigma g(\underline{v}, \underline{v}_1) \quad , \quad (\text{B.12})$$

wobei

$$\delta[\phi_j(\underline{v})] := \phi_j(\underline{v}_1) + \phi_j(\underline{v}_2) - \phi_j(\underline{v}'_1) - \phi_j(\underline{v}'_2) \quad , \quad i, j = b, c, d, \dots \quad . \quad (\text{B.13})$$

Betrachtet man $\delta[\phi_j(\underline{v})]$, so stellt man fest, daß aufgrund Teilchen-, Impuls- und Energieerhaltungssatz gilt:

$$\delta[\phi_j(\underline{v})] = 0 \quad \text{für} \quad \phi_j = 1, v_\mu, v^2 \quad . \quad (\text{B.14})$$

Die Größen, für die $\delta[\phi_j(\underline{v})]$ und damit auch das gesamte Stoßmatrixelement verschwinden, werden als *Stoßinvarianten* bezeichnet [10], [12], [8, S.49], [11, S.460] (vgl. ϕ_a, ϕ_b, ϕ_c).

Für die folgenden Rechnungen ist es zweckmäßig, Gl.(B.12) in reduzierte Einheiten umzuschreiben, zumal die Entwicklungsbasis bereits in solchen definiert worden ist. Dies erreicht

²Man beachte allerdings, daß in [86] um eine *lokale* Gleichgewichtsverteilung entwickelt wird; Gl.(3.7) entspricht dagegen einer Entwicklung um eine *globale* Gleichgewichtsverteilung. Bezüglich der hier auszuführenden Rechnungen manifestiert sich dies v.a. in einer unterschiedlichen Definition von Teilchendichte und Verteilungsfunktion (vgl. dazu auch [10]).

man unter Berücksichtigung von Gl.(3.41) durch entsprechende Transformation der Integrationsvariablen sowie Einführung einer dimensionslosen Boltzmann-Verteilung

$$F_0(V^2) := \pi^{-\frac{3}{2}} e^{-V^2} \quad . \quad (\text{B.15})$$

Ferner ist eine Transformation auf dimensionslose Schwerpunktskoordinaten durchzuführen. Die Bezeichnungen werden in Übereinstimmung zu [10] und [86] gewählt.³ Unter Definition der dimensionslosen Relativgeschwindigkeit vor bzw. nach dem Stoß

$$\underline{g} := \underline{v}_1^{(i)} - \underline{v}_2^{(i)} \rightarrow \underline{\gamma}^{(i)} := \frac{\underline{g}}{\sqrt{2}v_0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\underline{V}_1^{(i)} - \underline{V}_2^{(i)}) \quad (\text{B.16})$$

sowie der Schwerpunktschwindigkeit

$$\underline{v}_S := \frac{1}{2}(\underline{v}_1^{(i)} + \underline{v}_2^{(i)}) \rightarrow \underline{V}_S := \frac{\sqrt{2}v_S}{v_0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\underline{v}_1^{(i)} + \underline{v}_2^{(i)}) \quad (\text{B.17})$$

erhält man

$$\omega_{ij} = \frac{16v_0}{n_0\pi} \int \int \int d^3v_s d\gamma d\vartheta e^{-v_s^2} \gamma^3 e^{-\gamma^2} \sin\vartheta \sigma(\gamma, \vartheta) \phi_i(\underline{v}_1) \delta[\phi_j(\underline{v})] \quad . \quad (\text{B.18})$$

Nach Integration über die Schwerpunktschwindigkeit verbleibt eine Linearkombination aus *Chapman-Cowling-Stoßintegralen*

$$\Omega^{(p,q)}(T) := 2\sqrt{\pi}v_0 \int \int d\gamma d\vartheta \gamma^3 e^{-\gamma^2} \sin\vartheta \sigma(\gamma, \vartheta) (1 - \cos^p \vartheta) \gamma^{2q} \quad . \quad (\text{B.19})$$

Auszuwerten ist nun das lineare diagonale Stoßmatrixelement $\langle \overline{V_\mu V_\nu V_\lambda} \omega(\overline{V_\mu V_\nu V_\lambda}) \rangle_0$ aus Gl.(3.50). Zuerst muß die Transformation auf irreduzible Tensoren rückgängig gemacht werden; dies führt zu

$$\omega_d = \langle V_\mu V_\nu V_\lambda \omega(V_\mu V_\nu V_\lambda) \rangle_0 + \frac{3}{5} \langle V^2 V_\mu \omega(V^2 V_\mu) \rangle_0 \quad . \quad (\text{B.20})$$

Das zweite Stoßmatrixelement summiert sich zu dem entsprechenden Term in Gl.(3.50) und kann aus der Literatur entnommen werden, das erste Stoßmatrixelement ist explizit auszurechnen.

Bevor die Integration über die Schwerpunktschwindigkeit in Gl.(B.18) ausgeführt werden kann, muß das Produkt $V_{1\mu} V_{1\nu} V_{1\lambda} \delta[V_\mu V_\nu V_\lambda]$ mit Hilfe der Gleichungen (B.16, B.17) auf Schwerpunktskoordinaten transformiert werden; nach längerer Rechnung findet man für

$$\delta[V_\mu V_\nu V_\lambda] = \frac{3}{\sqrt{2}} \gamma^2 V_{s\mu} (e_\nu e_\lambda - e'_\nu e'_\lambda) \quad ; \quad (\text{B.21})$$

man erhält somit für das Produkt

$$V_{1\mu} V_{1\nu} V_{1\lambda} \delta[V_\mu V_\nu V_\lambda] = \frac{3\gamma^4}{4} [2V_{s\mu} V_{s\nu} e_\nu e_\lambda (e_\mu e_\lambda - e'_\mu e'_\lambda) + V_s^2 e_\nu e_\lambda (e_\nu e_\lambda - e'_\nu e'_\lambda)] \quad . \quad (\text{B.22})$$

Integration über die Schwerpunktschwindigkeit ergibt

$$\int d^3V_s e^{-V_s^2} V_{1\mu} V_{1\nu} V_{1\lambda} \delta[V_\mu V_\nu V_\lambda] = \frac{15\pi^{\frac{3}{2}} \gamma^4}{8} (1 - \cos^2 \vartheta) \quad (\text{B.23})$$

Durch Einsetzen in Gl.(B.18) und unter Verwendung der Definition für die Stoßintegrale Gl.(B.19) gelangt man für das gesamte Stoßmatrixelement zu

$$\langle \overline{V_\mu V_\nu V_\lambda} \omega(\overline{V_\mu V_\nu V_\lambda}) \rangle_0 = \frac{15}{16} n_0 \Omega^{(2,2)}(T) \quad (\text{B.24})$$

Einsetzen dieser Gleichung und des Resultats aus Gl.(3.51) in Gl.(B.20) und Gl.(3.50) führt schließlich auf das in Gl.(3.52) angegebene Ergebnis.

³Daraus resultiert der Zahlenfaktor $\sqrt{2}$ in den folgenden Gleichungen.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Schrödinger, Antrittsrede, 4. Juli 1929, Sitzungsbericht der Preuß. Akademie der Wissenschaften (1929) in: *E. Schrödinger, Gesammelte Abhandlungen, Band 4*. Hrsg. von der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien (1984)
- [2] L. Boltzmann, Wien. Ber. **66**, 275 (1872); in: *L. Boltzmann, Wiss. Anhandlungen, Band 1*. hrsg. von F. Hasenöhl, Chelsea Publ. Comp., New York (1968), S.316
- [3] L. Boltzmann: *Vorlesungen über Gastheorie*. erweiterter Nachdruck, Akadem. Druck- und Verlagsgesellschaft, Graz / Vieweg-Verlag, Braunschweig
- [4] R.C. Tolman: *The principles of statistical mechanics*. unveränderter Nachdruck (1938), Dover Publications, New York (1979)
- [5] St. G. Brush: *The kind of motion we call heat*. Band 1 und 2, North Holland Publ. Comp., Amsterdam (1976)
- [6] I. Prigogine: *Vom Sein zum Werden*. 5. Auflage, Piper-Verlag, München (1988); I. Prigogine, C. George, F. Henin, L. Rosenfeld, *Chemica Scripta* **4**, 5 (1973)
- [7] R.E. Zimmermann, *Philosophie der modernen Physik*. Hauptseminar an der FU Berlin, SS 1990
- [8] S. Chapman, T.G. Cowling: *The mathematical theory of non-uniform gases*. 3.Auflage, Cambridge University Press, Cambridge (1970)
- [9] H. Grad: *Principles of the Kinetic Theory of Gases*. in: S. Flügge (Hrsg.), *Handbuch der Physik*, Bd. XII. Springer-Verlag, Berlin (1958), S.205
- [10] L. Waldmann: Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck. in: S. Flügge (Hrsg.), *Handbuch der Physik*, Bd. XII. Springer- Verlag, Berlin (1958), S.295
- [11] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird: *Molecular theory of gases and liquids*. 2.Auflage, J.Wiley&Sons, New York (1964)
- [12] J.H. Ferziger, H.G. Kaper: *Mathematical theory of transport processes in gases*. North Holland, Amsterdam (1972)
- [13] R. Klages: *Über die Bedeutung von orbiting collisions im Boltzmann-Stoßterm der kinetischen Gastheorie*. Studienarbeit, Inst. f. Theor. Phys., TU Berlin (1991)
- [14] F. Reif: *Statistische Physik und Theorie der Wärme* (in der Bearbeitung von W. Muschik). 3.Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1987)
- [15] S. Hess, priv. Mitteilungen

- [16] T.-Y. Wu: *Kinetic equations of gases and plasmas*. Add.-Wesley Publ. Company, Reading
- [17] J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **14**, 181 (1946); **15**, 72 (1947)
- [18] J.O.Hirschfelder, R.B.Bird, E.L.Spotz, J. Chem. Phys. **16**, 968 (1948); J.O.Hirschfelder, R.B.Bird, E.L.Spotz, Chem. Revs. **44**, 205 (1949)
- [19] G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith, W.A. Wakeham: *Intermolecular Forces — their Origin and Determination*. Clarendon Press, Oxford (1981)
- [20] Landau-Lifschitz: *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 1: Mechanik*. Akademie Verlag, Berlin (1964)
- [21] G. A. Bird: *Molecular Gas Dynamics*. Clarendon Press, Oxford (1976), S.23
- [22] H. Goldstein: *Klassische Mechanik*. Akad. Verlagsges., Frankfurt/Main (1963), S.64
- [23] R. Klages: *Chapman-Cowling-Stoßintegrale*. Seminarvortrag, Inst. f. Theor. Phys., TU Berlin (1990)
- [24] H. S. W. Massey, E. H. S. Burhop, H. B. Gilbody: *Electronic and ionic impact phenomena*. Vol. 3, 2.Auflage, Clarendon Press, Oxford (1971), S.1295; N. F. Mott, H. S. W. Massey: *The theory of atomic collisions*. 3.Auflage, Clarendon Press, Oxford (1965), S.97
- [25] J.C. Rainwater, P.M. Holland, L. Biolsi, J. Chem. Phys. **77**, 434 (1982)
- [26] B. Eckardt, Physica D **33** (1988), 89
- [27] T. Mayer-Kuckuk: *Kernphysik*. Teubner, Stuttgart (1984)
- [28] S. Bleher, C. Grebogi, E. Ott, Physica D **46**, 87 (1990)
- [29] G.C. Maitland, E.A. Mason, L.A. Viehland, W.A. Wakeham, Molec. Phys. **36**, 797 (1978)
- [30] L. Biolsi, P.M. Holland, J.C. Rainwater, J. Chem. Phys. **77**, 448 (1982); J.C. Rainwater, L. Biolsi, K.J. Biolsi, P.M. Holland, **79**, 1462 (1983); P.M. Holland, L. Biolsi, J.C. Rainwater, **85**, 4011 (1986)
- [31] J.A.Barker, W.Fock, F.Smith, Phys. of Fluids **7**, 897 (1964)
- [32] B.Schramm, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **72**, 609 (1968)
- [33] B.Schramm in: Landolt-Börnstein: II. Band, 5.Teil, Bandteil a – *Transportphänomene*. Springer-Verlag, Berlin (1986); D'Ans-Lax: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Band II. Springer-Verlag, Berlin (1970)
- [34] R.Klages, S.Hess, W.Loose: *Neue Methode zur Berechnung von Stoßintegralen*. DPG, (1991)
- [35] H.R.Hassé, W.R.Cook, Phil. Mag. **3**, 977 (1927); Proc. roy. Soc. **A**, **125**, 196 (1929)
- [36] M.Kotani, Proc. of the Physico-Math. Soc. of Japan **24**, 76 (1942); Kihara, M.Kotani, Proc. of the Physico-Math. Soc. of Japan **25**, 602 (1943)

- [37] J. de Boer, J. van Kranendonk, *Physica* **14**, 442 (1948)
- [38] J.S. Rowlinson, *J. Chem. Phys.* **17**, 101 (1949)
- [39] D. Beck, *J. Chem. Phys.* **37**, 2884 (1962)
- [40] P. Barwig, U. Buck, E. Hundhausen, H. Pauly, *Z. Physik* **196**, 343 (1966); E. Hundhausen, H. Pauly, *Z. Naturforsch.* **19a**, 810 (1964)
- [41] L. Monchick, E.A. Mason, *J. Chem. Phys.* **42**, 537 (1965); R.J. Munn, E.A. Mason, F.J. Smith, **12**, 3978 (1964); F.J. Smith, R.J. Munn, **41**, 3560 (1964); S. Imam-Rahajoe, C.F. Curtiss, R.B. Bernstein, **42**, 530 (1965); R.J. Munn, F.J. Smith, E.A. Mason, **42**, 537 (1965)
- [42] E. Ott, C. Grebogi, M. Yorke, *Phys. Rev.* **42**, 7025 (1990); *Phys. Lett. A* **153**, 21 (1991)
- [43] L. Waldmann, E. Trübenbacher, *Z. Naturforsch.* **17a**, 363 (1962); **18a**, 1033 (1963); W.E. Köhler, *ibid.* **29a**, 1705 (1974); **30a**, 117 (1975); W.E. Köhler, G.W. t' Hooft, **34a**, 1255 (1979)
- [44] J.F. Ely, H.J.M. Hanley, *Molec. Phys.* **30**, 565 (1975); D.J. Evans, R.O. Watts, **32**, 995 (1976); D.J. Evans, **34**, 103 (1977)
- [45] F.J. Vesely, *Molec. Phys.* **41**, 999 (1980)
- [46] R. F. Curl, R. E. Smalley, *Spektrum der Wissenschaft*, Dez. 1991, 88
- [47] S. Hess, *Festkörperprobleme XII*, 649 (1972)
- [48] S. Hess, *Physica* **61**, 80 (1972)
- [49] N. Müller, S. Hess, *Can. J. Phys.* **54**, 137 (1977)
- [50] S. Hess, *Z. Naturforsch.* **32a**, 678 (1977)
- [51] W. Gläser, Ch. Morkel, *J. Non-Cryst. Solids* **61 & 62**, 309 (1984)
- [52] Montfrooy, W., I. de Schepper, J. Bosse, W. Gläser, Ch. Morkel, *Phys. Rev. A* **33**, 1405 (1986)
- [53] Ch. Morkel, W. Gläser, *Phys. Rev. A* **33**, 3383 (1986)
- [54] Ch. Morkel, C. Gronemeyer, W. Gläser, J. Bosse, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1873 (1987)
- [55] Ch. Morkel, C. Gronemeyer, *Z. Phys. B* **72**, 433 (1988)
- [56] Ch. Morkel, C. Gronemeyer, W. Gläser, *Springer Proceedings in Physics* **40**, 41 (1989)
- [57] Chr. Morkel, A. Stangl, J. Sedlmeier, bislang unveröffentlichte Resultate (1991)
- [58] S. Hess, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1871 (1967)
- [59] S.G. Rautian, I.I. Sobel'man, *Soviet Physics Uspekhi* **9**, 701 (1967)
- [60] V.G. Cooper, A.D. May, E.H. Hara, H.F.P. Knaap: *Can. J. Phys.* **46**, 2019 (1968)
- [61] V.G. Cooper, A.D. May, B.K. Gupta: *Can. J. Phys.* **48**, 725 (1970)

- [62] S. Hess, Physics Letters **29A**, 108 (1969); Z. Naturforsch. (Dissertation) **24a**, 1852 (1969); **25a**, 350 (1970); Springer Tracts in Mod. Phys. **54**, 136 (1970)
- [63] M. Nelkin, A. Ghatak: Phys. Rev. **135**, A4 (1964)
- [64] M. Nelkin, S. Yip, Phys. Fluids **9** (1966), 380; A. Sugarawa, S. Yip, Phys. Fluids **19** (1967), 1911
- [65] C.S. Wang Chang, G.E. Uhlenbeck, J. de Boer: *The heat conductivity and viscosity of polyatomic gases* in: de Boer, Uhlenbeck (Hrsg.), Studies in Statistical Mechanics II. North Holland, Amsterdam (1964), S.241
- [66] F.R.W. McCourt, J.J.M. Beenakker, W.E. Köhler, I. Kuščer: *Nonequilibrium phenomena in polyatomic gases*. Clarendon Press, Oxford (1990)
- [67] S. Hess, Z. Naturforsch. **22a**, 1871 (1967) (Dissertation)
- [68] L. Waldmann: *Quantum-theoretical transport-equations for polyatomic gases*. in: J. Meixner (Hrsg.), Statistical mechanics of equilibrium and non-equilibrium. North Holland, Amsterdam (1965)
- [69] R.F. Snider: J. Chem. Phys. **32**, 1051 (1960)
- [70] L. Waldmann, Z. Naturforsch. **12a**, 660 (1957)
- [71] L. Waldmann, Z. Naturforsch. **13a**, 609 (1958)
- [72] W. Voigt, Münch. Ber., 683 (1912)
- [73] W. Demtröder: *Laser spectroscopy*. 3.Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1988), S.79
- [74] I.I. Sobel'man: *Introduction to the theory of atomic spectra*. Pergamon Press, Oxford (1972), S.377
- [75] J.P. Wittke, R.H. Dicke, Phys. Rev. **103**, 620 (1956)
- [76] R.H. Dicke, Phys. Rev. **89**, 472 (1952)
- [77] E.P. Gross: *Boulder lectures on kinetic theory*. in: W. E. Brittin (Hrsg.), Lectures in Theoretical Physics **9c**. Gordon and Breach, New York (1967), S.171
- [78] R.A. Keijser, M. Jansen, V.G. Cooper, H.F.P. Knaap, Physica **51**, 593 (1971)
- [79] B.K. Gupta, S. Hess, A.D. May: Can. J. Phys. **50**, 778 (1972)
- [80] R.S. Eng, A.R. Calawa, T.C. Harman, P.L. Kelley, A. Javan: Appl. Phys. Lett. **21**, 303 (1972)
- [81] H. Frauenfelder: *The Mößbauer Effekt*. W. A. Benjamin, New York (1962)
- [82] E.H. Hauge, Phys. Fluids **13**, 1201 (1970)
- [83] S. Hess, L. Waldmann, Z. Naturforsch. **21a**, 1529 (1966)
- [84] R.L. Liboff: *Kinetic theory: classical, quantum and relativistic descriptions*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1990)

- [85] S. Hess: *Vektor- und Tensorrechnung*. Palm & Enke, Erlangen (1982); S. Hess, W. Köhler: *Formeln zur Tensorrechnung*. Palm & Enke, Erlangen (1980)
- [86] W. Loose: *Geschwindigkeitsverteilung im Nicht-Gleichgewicht und Nicht-Newton'sche Phänomene in Fluiden*. Diplomarbeit, Inst. f. Theor. Phys., TU Berlin (1986); Anhang B
- [87] W. Loose: *Beiträge zur Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik-Computersimulation von Transportprozessen in einfachen Fluiden*. Dissertation, Inst. f. Theor. Phys., TU Berlin (1990); Anhang B
- [88] S. Hess, L. Waldmann, Z. Naturforsch. **23a**, 1893 (1968)
- [89] M. Abramowitz, I.A. Stegun: *Handbook of mathematical functions*. 10.Auflage, Dover Publications, New York (1972); W. Magnus, F. Oberhettinger, R.D. Soni: *Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics*. 3.Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1966)
- [90] E.R. Hansen: *A table of series and products*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1975); I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik: *Table of integrals, series and products*. Academic Press, New York (1980)
- [91] R. Bongratz, Chr. Morkel, Verhandl. DPG (VI) **27**, 435 (1992) (Kurzvortrag DPG Frühjahrstagung)
- [92] J.J. van Loef, Physica **75**, 115 (1974)
- [93] D.L. Price, Phys. Rev. A **4**, 358 (1971)
- [94] I.M. Torrens: *Interatomic forces*. Academic press, New York (1972)
- [95] L. Sjögren, J. Phys. C **12**, 425 (1979)
- [96] J.W. Lewis, S.W. Lovesey, J. Phys. C **10**, 3221 (1977)
- [97] W. Götze, A. Zippelius, Phys. Rev. A **14**, 1842 (1976)
- [98] G. Wahnström, L. Sjögren, J. Phys. C **15**, 401 (1982)
- [99] I.M. de Schepper, M.H. Ernst, Physica **98 A**, 189 (1979)
- [100] V.F. Sears, Can. J. Phys. **47**, 199 (1969); **48**, 616 (1970)
- [101] D. Levesque, L. Verlet, Phys. Rev. A **2** **6**, 2514 (1970)
- [102] B.U. Felderhof, J. Vogel, 2 Artikel, im Druck (1991)
- [103] J. Vogel, Verhandl. DPG (VI) **27**, 484 (1992) (Kurzvortrag DPG Frühjahrstagung)
- [104] M. Kohler, Z. Phys. **124**, 772 (1948); R.F. Snider, J. Chem. Phys. **41**, 591 (1964)
- [105] W.H.Press, B.P.Flannery, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling: *Numerical Recipes*. Cambridge University Press (1986); Gould, Tobochnik: *Computer Simulation Methods, Part 1*. Add. Wesley Publ. Corp. (1988)