

Zur Brownschen Bewegung schwerer, mäßig ausgedehnter Teilchen in einem verdünnten Gas

WOLFGANG MAASS

Institut für Theoretische Physik I der Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1575—1580 [1969]; eingegangen am 19. April 1969)

Starting from a master equation for a physical system consisting of mutually non-interacting Brownian particles in a dilute gas and using the collision model of hard spheres we obtain a coupled system of equations of motion for the Brownian distribution function $F(\mathbf{R}, \mathbf{V}; t)$ and the (single-particle) distribution function $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ of the gas. For these equations, assumed to form a "dynamical system", a "H-Theorem" yields asymptotic Lyapunov stability in the large relative to total (Maxwell) equilibrium ("tendency to equilibrium").

For example we investigate approximately the system influenced initially by a sound field (phenomenological coefficients of the equation for F , Fokker-Planck approximation, BGK model for the f -equation).

I. Grundgleichungen

Es wird ein System aus einem verdünnten, klassischen N -Teilchen-Gas und untereinander nicht wechselwirkenden Brownschen Teilchen untersucht. Das System habe die Gesamtenergie E und befinde sich in einem ruhenden Behälter vom Volumen Ω , durch dessen Wände kein „Entropiestrom“ treten soll (z. B. elastisch reflektierende Wände). Die stoßenden Teilchen werden durch das Modell der glatten, starren Kugeln vom Durchmesser D für die Brownschen Teilchen (Masse M) und d für die Gasteilchen (Masse m) beschrieben ($d \ll D$). Zur mathematischen Beschreibung des Systems benutzen wir das Konzept einer Gesamtheit von Systemen, deren jedes ein einziges Brownsches Teilchen im Gas enthält.

In Anlehnung an ¹⁻⁴ gehen wir von einer Master Equation für die Besetzungszahlwahrscheinlichkeit der Zellen unseres (gerasterten) μ -Raums aus, deren Übergangswahrscheinlichkeiten durch Zweierstoßzahlansätze gegeben sind. Beim Stoß des Brownschen Teilchens mit einem Gasteilchen ist zwar die Ausdehnung des ersteren zu berücksichtigen, der Drehimpuls um den gemeinsamen Schwerpunkt bleibt jedoch wegen des Stoßmodells automatisch erhalten.

Die nach der Erzeugendenmethode ¹ gebildeten Gleichungen für die (geglätteten) Verteilungsfunktionen werden durch Faktorisierungsannahmen über die „höheren“ Verteilungsfunktionen auf folgendes Gleichungssystem für die Einteilchen-Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ des Gases und $F(\mathbf{R}, \mathbf{V}; t)$ des Brownschen Teilchens reduziert (vgl. ⁴):

$$\left(\partial_t + \mathbf{V}_1 \cdot \partial_{\mathbf{R}} + \frac{1}{M} \mathbf{K} \cdot \partial_{\mathbf{V}_1} \right) F(\mathbf{R}, \mathbf{V}_1; t) = \int d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 d^3 \mathbf{V}_2 \sigma(11|2II) [f(\mathbf{R} + \frac{1}{2}(d+D)(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^0, \mathbf{v}_2; t) F(\mathbf{R}, \mathbf{V}_2; t) - f(\mathbf{R} - \frac{1}{2}(d+D)(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^0, \mathbf{v}_1; t) F(\mathbf{R}, \mathbf{V}_1; t)], \quad (1)$$

$$\left(\partial_t + \mathbf{v}_1 \cdot \partial_{\mathbf{r}} + \frac{1}{m} \mathbf{k} \cdot \partial_{\mathbf{v}_1} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1; t) = \int d^3 \mathbf{v}_2 d^3 \mathbf{v}_3 d^3 \mathbf{v}_4 \bar{\sigma}(12|34) (f_3 f_4 - f_1 f_2) + \int d^3 \mathbf{v}_2 d^3 \mathbf{V}_1 d^3 \mathbf{V}_2 \sigma(11|2II) [f_2 F(\mathbf{r} - \frac{1}{2}(d+D)(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^0, \mathbf{V}_2; t) - f_1 F(\mathbf{r} + \frac{1}{2}(d+D)(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^0, \mathbf{V}_1; t)] \quad (2)$$

mit der Abkürzung $f_i \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i; t)$.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. W. MAASS, Institut für Theoretische Physik I der Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Renthof 7.

¹ A. J. F. SIEGERT, Phys. Rev. **76**, 2, 1708 [1949].

² G. LUDWIG, Physica **28**, 841 [1962].

³ S. FÖRSTER, W. MAASS u. O. SEEGER, Fin. Techn. Rep., Contr. No. DA-91-591-EUC-2918 OI-360690, US Army (1964).

⁴ W. MAASS, Dissertation, Marburg/Lahn 1965.

Dabei sind die Streuquerschnitte

$$\sigma(1I | 2II) \equiv \sigma(\mathbf{v}_1, \mathbf{V}_1 | \mathbf{v}_2, \mathbf{V}_2) \\ = \frac{1}{4} \left(\frac{d+D}{2} \right)^2 \delta \left[\frac{m(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) + M(\mathbf{V}_1 - \mathbf{V}_2)}{m+M} \right] \\ \cdot \delta \left\{ \frac{1}{2} [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{V}_1)^2 - (\mathbf{v}_2 - \mathbf{V}_2)^2] \right\}, \quad (3)$$

$$\bar{\sigma}(12 | 34) \equiv \bar{\sigma}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 | \mathbf{v}_3, \mathbf{v}_4) \\ = 4 d^2 \delta(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_3 + \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_4) \cdot \delta[(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^2 \\ - (\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_4)^2] \quad (4)$$

und die Normierungen

$$\int d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{V} F(\mathbf{R}, \mathbf{V}; t) = 1, \quad \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = N. \quad (5)$$

$\mathbf{K} = -\partial_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r})$ ist eine äußere, konservative Kraft.

II. Asymptotische Stabilität der Gln. (1), (2) im Großen (im Sinne Lyapunovs)

Die folgende Untersuchung des asymptotischen Verhaltens von Lösungen des Systems (1), (2) („Gleichgewichtstreben“) bildet den mathematischen Rahmen für die Betrachtung des Spezialfalls in III.

Zunächst stellen wir fest, daß die totalen Maxwell-Verteilungen

$$f_0 = c_1 \exp \left\{ -\frac{m}{2kT} v^2 \right\}, \quad F_0 = C_1 \exp \left\{ -\frac{M}{2kT} V^2 \right\} \quad (6)$$

eine Lösung von (1), (2) sind.

Einfachheitshalber berücksichtigen wir keine äußeren Kräfte. Es würde jedoch für die weiteren Überlegungen in II. genügen, anzunehmen, daß sich das äußere Potential bezüglich eines beliebigen Bezugspunktes in eine Potenzreihe

$$U = \sum_{i=1}^3 A_i x_i + \sum_{i,j} A_{ij} x_i x_j + \sum_{i,j,k} A_{ijk} x_i x_j x_k + \dots$$

mit konstanten A entwickeln läßt⁵. [In (6) wäre dann $c_1 = c_0 \exp\{-(1/kT)u\}$, $C_1 = C_0 \exp\{-(1/kT)U\}$; $c_0, C_0 = \text{const}$ zu setzen.]

In Übereinstimmung mit dem Modell der starren Kugeln sollen die Stöße zwischen Gasteilchen (Ort $\mathbf{r}$) und Brownschem Teilchen (Ort $\mathbf{R}$) „spiegelnd reflektierend“ erfolgen, d. h.

$$\int d^3 \mathbf{v} (\mathbf{V} - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{n} f(\mathbf{R} + \frac{1}{2}(d+D)\mathbf{n}, \mathbf{v}; t) = 0, \\ \int d^3 \mathbf{V} (\mathbf{v} - \mathbf{V}) \cdot \mathbf{n} F(\mathbf{r} - \frac{1}{2}(d+D)\mathbf{n}, \mathbf{V}; t) = 0, \quad (7)$$

⁵ G. E. UHLENBECK u. G. W. FORD, Lectures in Statistical Mechanics, American Math. Soc., Providence 1963.

wobei $\mathbf{n}$ die Richtung der Oberflächennormale des Brownschen Teilchens am Stoßort bezeichnet. Mit

$$H(t) \equiv \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} f \ln(f/f_0) + \int d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{V} F \ln(F/F_0) \quad (8)$$

läßt sich dann unter den in I. angegebenen Voraussetzungen formal ein „H-Theorem“ beweisen.

$$\dot{H}(t) = \dot{H}_B(t) + J(t), \quad \text{wobei} \\ \dot{H}_B \equiv \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{v}_1 \dots d^3 \mathbf{v}_4 \bar{\sigma}(12 | 34) \\ (f_3 f_4 - f_1 f_2) \ln(f_1/f_{01})$$

≤ 0 , „=“ nur (zu einem Zeitpunkt t), falls f die Form einer lokalen Maxwell-Verteilung $f^{(0)}$ hat (Boltzmannsches H-Theorem),

$$J \equiv - \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 d^3 \mathbf{V}_1 d^3 \mathbf{V}_2 x_+ \ln(x_+/y_+) \\ = - \int \int x_- \ln(x_-/y_-)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{pmatrix} x_+ \\ y_- \end{pmatrix} \equiv \sigma(1I | 2II) f_1 F(\mathbf{r} \pm \frac{1}{2}(d+D)(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^0, \mathbf{V}_1; t), \\ \begin{pmatrix} y_+ \\ x_- \end{pmatrix} \equiv \sigma(1I | 2II) f_2 F(\mathbf{r} \pm \frac{1}{2}(d+D)(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^0, \mathbf{V}_2; t).$$

Wegen der „Randbedingung“ (7) ergibt sich

$$\int \int (y_+ - x_+) = \int \int (y_- - x_-) = 0,$$

so daß

$$J = - \int \int (x_+ \ln(x_+/y_+) + y_+ - x_+) \\ = - \int \int y_+ (z_+ \ln z_+ + 1 - z_+)$$

$$\text{mit } z_{\pm} \equiv x_{\pm}/y_{\pm},$$

also

$$J \leq 0, \quad \text{„=“ nur für } z_{\pm} = 1,$$

da $z \ln z + 1 - z \geq 0$ für $z > 0$, „=“ nur für $z = 1$. Zusammengefaßt ist $\dot{H} \leq 0$, wobei die Gleichheit zu einem Zeitpunkt genau dann gilt, wenn

- 1) f eine lokale Maxwell-Verteilung $f^{(0)}$ ist,
- 2) $\sigma(1I | 2II) f_1 F(\mathbf{r} \pm \frac{1}{2}(d+D)(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^0, \mathbf{V}_1; t) \\ = \sigma(1I | 2II) f_2 F(\mathbf{r} \pm \frac{1}{2}(d+D)(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^0, \mathbf{V}_2; t).$ (9)

Daraus folgt mit Rücksicht auf (2) und (7) für den Fall, daß $\dot{H} = 0$ in einem Zeitintervall gilt:

$$(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \partial_{\mathbf{r}}) f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = 0.$$

Das Bestehen dieser Gleichung in einem Zeitintervall [und natürlich für jedes $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$] führt bei vorausgesetztem Ausschluß von Translation, Rotation und radialer Expansion des physikalischen Systems ohne äußere Kräfte zu $f^{(0)} = f_0$ (vgl. ⁵).

Mit (9) und (1) erhält man dann insgesamt, daß die Gültigkeit von $\dot{H}(t) = 0$ in einem Zeitintervall bereits das totale Gleichgewicht $f = f_0$, $F = F_0$ nach sich zieht.

Ähnlich wie in ⁶ zeigt man nun mit Hilfe des für $(f_F) \neq (f_F^0)$ positiv-definiten Lyapunov-Funktional H im Produktraum P der stetigen Funktionen h und G [$f \equiv f_0 \cdot (1 + h)$, $F \equiv F_0 \cdot (1 + G)$, Norm $\| (h, G) \| = \sup_{\mathbf{r}, \mathbf{v}} \{ |h(\mathbf{r}, \mathbf{v})|, |G(\mathbf{r}, \mathbf{v})| \}$], daß bei Voraussetzung von (1), (2) als dynamisches System ⁷ in einem kompakten Teil von P jede Trajektorie von (1), (2) gegen die in der Menge der lokalen Maxwell-Verteilungen gelegene, einzig invariante Menge (wie gerade bewiesen) $(h=0)$ (Punkt des totalen Gleichgewichts in P) strebt. Das bedeutet asymptotische Stabilität im Sinne Lyapunovs von $(f_F=f_F^0)$ im Großen ⁷ bezüglich (1), (2).

III. Ein Spezialfall

Formal folgt aus (1) durch Taylor-Entwicklung ^{8, 9}:

$$\begin{aligned} & \left(\partial_t + \mathbf{V} \cdot \partial_{\mathbf{R}} + \frac{1}{M} \mathbf{K} \cdot \partial_{\mathbf{V}} \right) F(\mathbf{R}, \mathbf{V}; t) \\ &= -\partial_{\mathbf{V}} \int d^3 \mathbf{V}' (\mathbf{V}' - \mathbf{V}) \mathcal{W}(\mathbf{R}; \mathbf{V}, \mathbf{V}'; t) F \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \partial_{V_i}^2 \int d^3 \mathbf{V}' (V_i' - V_i)^2 \mathcal{W} F \\ &+ \sum_{i < j} \partial_{V_i} \partial_{V_j} \int d^3 \mathbf{V}' (V_i' - V_i) (V_j' - V_j) \mathcal{W} F + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{W}(\mathbf{R}; \mathbf{V}, \mathbf{V}'; t) &\equiv \int d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 \sigma(1, \mathbf{V}' | 2, \mathbf{V}) \\ &f\left(\mathbf{R} - \frac{d+D}{2} \frac{M}{m} (\mathbf{V}' - \mathbf{V})^0, \mathbf{v}_2; t\right). \end{aligned}$$

Unter der Annahme $f = f_0$ ist (10) in ⁴ untersucht worden.

1. Berechnung der f -abhängigen Koeffizienten in (10) für eine lokale Maxwell-Verteilung des Gases (Schallfeld)

Zur näherungsweisen Lösung von (1), (2) betrachten wir das Gas im 1. Iterationsschritt unter dem Einfluß eines ungedämpften, durch Superposi-

tion stehender Wellen erzeugt gedachten, ebenen Schallfeldes mit „kleiner“ Bewegungs-, Geschwindigkeits- und Druckamplitude. (Es werden im Laufe der Rechnung Terme höherer Ordnung gegen Terme 1. Ordnung in diesen Amplituden vernachlässigt.) Die Wellenlänge λ der ebenen Welle genüge $D/\lambda \lesssim 1$.

$$f = f^{(0)} = n(\mathbf{r}; t) \left[\frac{m}{2 \pi k T(\mathbf{r}; t)} \right]^{3/2} \cdot \exp \left\{ - \frac{m}{2k} \frac{[\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}; t)]^2}{T(\mathbf{r}; t)} \right\},$$

wobei $\mathbf{u} = A \mathbf{c}^0 \omega \cos[\omega(t - \mathbf{c}^0 \cdot \mathbf{r}/c)]$ („Schallschnelle“),

$\mathbf{c}$ = Schallgeschwindigkeit im Gas,

ω = Kreisfrequenz,

A = Bewegungsamplitude,

$$n \approx n_0 \{ 1 + (A \omega/c) \cos[\omega(t - \mathbf{c}^0 \cdot \mathbf{r}/c)] \}.$$

Der Drucktensor ist dann

$$P_{ij} = p \delta_{ij}$$

mit

$$p \approx p_0 + A \varrho_0 \omega c \cos[\omega(t - \mathbf{c}^0 \cdot \mathbf{r}/c)], \quad \varrho_0 \equiv m n_0,$$

so daß für nicht zu große Frequenzen ω (keine Dispersion)

$$T = p/k n \approx p_0/k n_0 = \text{const.}$$

Mit

$$\begin{aligned} f_0 &= c_1 \exp\{-c_2 v^2\}, \\ c_1 &\equiv n_0 (m/2 \pi k T)^{3/2}, \\ c_2 &\equiv m/2 k T \end{aligned}$$

und der Annahme $c_2 A^2 \omega^2 \ll 1$ wird

$$f^{(0)} \approx f_0(v) \cdot \left\{ 1 + A \omega \left(\frac{1}{c} + \frac{m}{k T} \mathbf{c}^0 \cdot \mathbf{v} \right) \cdot \cos[\omega(t - \mathbf{c}^0 \cdot \mathbf{r}/c)] \right\}. \quad (11)$$

Bei der Berechnung der Koeffizienten

$$\begin{aligned} \langle \Delta \mathbf{V} \rangle &\equiv \int d^3 \mathbf{V}' (\mathbf{V}' - \mathbf{V}) \mathcal{W}(\mathbf{R}; \mathbf{V}, \mathbf{V}'; t), \\ \langle (\Delta V_i)^2 \rangle &\equiv \int d^3 \mathbf{V}' (V_i' - V_i)^2 \mathcal{W} \quad (i = 1, 2, 3) \end{aligned}$$

aus (10) beschränken wir uns auf „kleine“ Geschwindigkeiten des Brownschen Teilchens, d. h.

$$\sqrt{c_2} V \ll 1$$

und erhalten als lineare Näherung (in A und V):

⁷ V. I. ZUBOV, Methods of A. M. Lyapunov and their Application, P. Noordhoff, Groningen 1964.

⁸ W. MAASS, Stabilitätsuntersuchung der Boltzmann-Gleichung, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁸ B. W. GNEDENKO, Lehrbuch der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Akademie-Verlag, Berlin 1958.

⁹ S. CHANDRASEKHAR, Rev. Mod. Phys. 15, 35 [1943].

$$\begin{aligned}
\langle \Delta \mathbf{V} \rangle &= \langle \Delta \mathbf{V} \rangle_0 \\
&+ 2\pi \frac{N}{\Omega} (d+D) \frac{m}{M(m+M)} kT A \left\{ \mathbf{c}^0 \left\{ \sin \alpha \left[\cos b - \frac{1}{b} \sin b \right] + 2c \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} \cos \alpha \right. \right. \\
&\cdot \left[\frac{2}{b} \cos b + \left(1 - \frac{2}{b^2} \right) \sin b \right] - \sqrt{\frac{m}{kT}} \mathbf{V} \cdot \mathbf{c}^0 \left[2\sqrt{2} \cos \alpha \left[\frac{2}{b} \cos b + \left(1 - \frac{2}{b^2} \right) \sin b \right] \right. \\
&\left. \left. + 2c \sqrt{\frac{m}{kT}} \sin \alpha \left[\frac{3}{b} \left(1 - \frac{2}{b^2} \right) \sin b - \left(1 - \frac{6}{b^2} \right) \cos b \right] \right] \right\} \\
&+ [\mathbf{c} \times (\mathbf{V} \times \mathbf{c})]^0 \mathbf{V} \cdot [\mathbf{c} \times (\mathbf{V} \times \mathbf{c})]^0 \frac{1}{b} \sqrt{\frac{m}{kT}} \left\{ -2\sqrt{2} \cos \alpha \left(\frac{1}{b} \sin b - \cos b \right) \right. \\
&\left. - 2 \sqrt{\frac{m}{kT}} c \sin \alpha \left[\left(\frac{3}{b^2} - 1 \right) \sin b - \frac{3}{b} \cos b \right] \right\} \quad (12)
\end{aligned}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}
\langle \Delta \mathbf{V} \rangle_0 &= -\beta \mathbf{V}, & \beta &\equiv \frac{2}{3} \sqrt{2\pi} \frac{N}{\Omega} \sqrt{m kT} \frac{(d+D)^2}{M+m} \text{ („Reibungskoeffizient“),} \\
\alpha &\equiv \omega(t - \mathbf{c}^0 \cdot \mathbf{R}/c), \\
b &\equiv M \omega(d+D)/(2mc);
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\begin{array}{c} \langle (\Delta V_1)^2 \rangle \\ \langle (\Delta V_2)^2 \rangle \\ \langle (\Delta V_3)^2 \rangle \end{array} \right) &= \left(\langle (\Delta V_i)^2 \rangle_0 \right) + 4\sqrt{\pi} \frac{N}{\Omega} (d+D) \frac{m^2}{M(m+M)^2} kT A \left\{ 2 \sqrt{\frac{2kT}{m}} \cos \alpha \begin{pmatrix} \frac{1}{b} \left(\frac{1}{b} \sin b - \cos b \right) \\ \frac{1}{b} \left(\frac{1}{b} \sin b - \cos b \right) \\ \frac{2}{b} \cos b + \left(1 - \frac{2}{b^2} \right) \sin b \end{pmatrix} \right. \\
&+ 3\sqrt{\pi} \sin \alpha \cdot (\mathbf{V} \cdot \mathbf{c}^0 - c) \begin{pmatrix} \frac{1}{b} \left[\left(\frac{3}{b^2} - 1 \right) \sin b - \frac{3}{b} \cos b \right] \\ \frac{1}{b} \left[\left(\frac{3}{b^2} - 1 \right) \sin b - \frac{3}{b} \cos b \right] \\ \frac{3}{b} \left(1 - \frac{2}{b^2} \right) \sin b - \left(1 - \frac{6}{b^2} \right) \cos b \end{pmatrix} \\
&\left. - 6 \sqrt{\frac{2m}{kT}} \cos \alpha \mathbf{V} \cdot \mathbf{c} \begin{pmatrix} \frac{2}{b} \left(\frac{6}{b^2} - \frac{1}{2} \right) \cos b + \frac{1}{b^2} \left(5 - \frac{12}{b^2} \right) \sin b \\ \frac{2}{b} \left(\frac{6}{b^2} - \frac{1}{2} \right) \cos b + \frac{1}{b^2} \left(5 - \frac{12}{b^2} \right) \sin b \\ \frac{2}{b} \cos b + \left(1 - \frac{2}{b^2} \right) \sin b \end{pmatrix} \right\}, \quad (13)
\end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta V_i)^2 \rangle_0 &= \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \frac{N}{\Omega} \\
(d+D)^2 kT \frac{\sqrt{m kT}}{(M+m)^2} &\equiv 2q
\end{aligned}$$

und die 3-Komponente in Richtung $\mathbf{c}^0$ gelegt wurde:

$$\langle (\langle \Delta V_i^2 \rangle) \cdot \mathbf{c}^0 \rangle = \langle (\Delta V_3)^2 \rangle.$$

Wir bemerken, daß für $\omega \rightarrow 0$:

$$\langle \Delta \mathbf{V} \rangle \rightarrow \langle \Delta \mathbf{V} \rangle_0, \quad \langle (\Delta V_i)^2 \rangle \rightarrow \langle (\Delta V_i)^2 \rangle_0,$$

ebenso für $m/M \rightarrow 0$.

2. Fokker-Planck-Näherung

Durch die zusätzliche Annahme $M \gg m$ entsteht aus (12), (13), wenn wir von äußeren Kräften $\mathbf{K}$ absehen:

$$\langle \Delta \mathbf{V} \rangle \approx \langle \Delta \mathbf{V} \rangle_0 + \mathbf{B}(t) \quad (14)$$

mit

$$\begin{aligned}
\mathbf{B} &\equiv \mathbf{c}^0 2\pi \frac{N}{\Omega} (d+D) \frac{m}{M^2} kT A \\
&\left\{ \sin \alpha \left[\cos b - \frac{1}{b} \sin b \right] \right. \\
&+ 2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} c \sqrt{\frac{m}{kT}} \cos \alpha \left[\sin b \left(1 - \frac{2}{b^2} \right) + \frac{2}{b} \cos b \right] \left. \right\} \\
&\langle (\Delta V_i)^2 \rangle \approx 2q. \quad (15)
\end{aligned}$$

Wir stellen fest, daß die „höheren“ Mittelwerte $\langle (\Delta V_i) (\Delta V_j) \dots \rangle$ in (10) von höherer Ordnung in $1/M$ sind als (14), (15).

Als Näherungsversuch für (10) betrachten wir dementsprechend

$$(\partial_t + \mathbf{V} \cdot \partial_{\mathbf{R}} + \mathbf{B}(t) \cdot \partial_{\mathbf{V}}) F(\mathbf{R}, \mathbf{V}; t) = \beta \partial_{\mathbf{V}} (\mathbf{V} F) + q (\partial_{\mathbf{V}})^2 F. \quad (16)$$

Für die Beschleunigung $\mathbf{B}$ in der Fokker-Planck-Gl. (16) ergibt sich im Grenzfall $2b \equiv (d+D) M \omega / (mc) \ll 1$

$$\mathbf{B} \approx \beta \mathbf{u} + \frac{\pi N (d+D)^3 k T}{6 \Omega m c^2} \frac{d\mathbf{u}}{dt}.$$

Dabei entspricht der erste Summand dem Stokeschen Gesetz für eine mit der mittleren Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ des umgebenden Mediums angeströmte Kugel. Der zweite Summand ist proportional der „eingepägten Kraft“ $d\mathbf{u}/dt$ des Schallfeldes.

Gl. (16) läßt sich unter der Anfangsbedingung $F(\mathbf{R}, \mathbf{V}; 0) = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \delta(\mathbf{V} - \mathbf{V}_0)$ streng lösen (vgl. ⁹). Die Diskussion der Lösung ergibt für Zeiten $t \gg$ Relaxationszeit β^{-1} die Teilchendichte

$$L(\mathbf{R}; t) \equiv \int d^3\mathbf{V} F \approx (2 \sqrt{\pi} \delta t)^{-3} \exp \left[-\frac{(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2}{4 \delta t} \right] \quad (17)$$

mit $\delta \equiv q/\beta^2$ („Diffusionskoeffizient“) und, wie zu erwarten,

$$\int d^3\mathbf{R} d^3\mathbf{V} \mathbf{R} F \approx \mathbf{R}_0,$$

$$\int d^3\mathbf{R} d^3\mathbf{V} V^2 F \approx 3 k T / M$$

(„Gleichverteilungssatz“),

$$\int d^3\mathbf{R} d^3\mathbf{V} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2 F \approx 6 \delta t \text{ („Einstein-Relation“)}.$$

Bemerkung: Bei der Lösung von (16) wurden nach Vollzug des formalen Grenzübergangs

$$N, \Omega \rightarrow \infty, \quad N/\Omega \text{ fest} < \infty$$

keine Randbedingungen berücksichtigt (wie überhaupt in III).

3. BGK-Modell^{10, 11} für eine Korrektur der Gas-Verteilungsfunktion

Wir schreiben (2) in der Form ($K=0$)

$$(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \partial_{\mathbf{r}}) f = G_1\{f, F\} - f G_2\{f, F\}$$

und berücksichtigen den Einfluß des Brownschen Teilchens auf das Gas, indem wir folgende BGK-Karikatur von (2) benutzen:

$$\begin{aligned} G_1\{f, F\} &\approx f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) G_2\{f, F\}, \\ G_2\{f, F\} &\approx S_1 n(\mathbf{r}; t) + S_2 L(\mathbf{r}; t), \end{aligned} \quad (18)$$

wobei die Gleichgewichtswerte¹²

$$\begin{aligned} S_1 &= 4 \sqrt{\pi} d^2 \sqrt{k T / m}, \\ S_2 &= \sqrt{\pi / 2} (d+D)^2 \sqrt{k T / m} \end{aligned} \quad (m \ll M)$$

eingesetzt werden und für $L(\mathbf{r}; t)$ der Näherungsausdruck (17) verwendet wird. Nach Integration des „Strömungsterms“ links in (2) folgt mit (18), wenn wir in 1. Näherung, ausgehend von $f=f^{(0)}$, den Boltzmannschen Stoßterm rechts in (2) streichen:

$$\begin{aligned} f_1 &= f^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{v}_1 t, \mathbf{v}_1; 0) \exp \left[-S_2 \int_0^t d\tau n^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{v}_1(t-\tau); \tau) \right] \\ &\quad + \int_0^t d\tau \left\{ \partial_{\tau} \exp \left[-S_2 \int_{\tau}^t d\vartheta L(\mathbf{r} - \mathbf{v}_1(t-\vartheta); \vartheta) \right] \right\} f^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{v}_1(t-\tau), \mathbf{v}_1; \tau), \end{aligned}$$

$n^{(0)}$ ist die frühere Teilchendichte des Gases im Schallfeld. Zum Beispiel erhalten wir für $\Delta \mathbf{R} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{R}_0 \neq 0$, $\omega t \gg 1$ die Korrektur (nach der 1. Iteration) der Teilchendichte (bis auf einen Zahlenfaktor)

$$n(\mathbf{r}; t) - n^{(0)}(\mathbf{r}; t) \sim \frac{n_0}{\delta} \left(\frac{m}{\delta k T} \right)^{3/2} \frac{A S_2 c^2}{\omega^2} [(\Delta R)^2 - 3(\Delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{c}^0)^2] \cdot t^{-5/2} \exp \left\{ -\frac{(\Delta R)^2}{4 \delta t} \right\} \cos \left(\frac{\omega}{c} \mathbf{c}^0 \cdot \mathbf{r} \right) \quad (19)$$

und der Teilchenstromdichte

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}; t) - n^{(0)}(\mathbf{r}; t) \mathbf{u}(\mathbf{r}; t) &\sim -\frac{n_0}{\delta} \left(\frac{m}{\delta k T} \right)^{3/2} \frac{A S_2 c^3}{\omega^3} \cdot [(\Delta R)^2 \mathbf{c}^0 + 2(\Delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{c}^0) \Delta \mathbf{R} - 5(\Delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{c}^0)^2 \mathbf{c}^0] t^{-11/2} \\ &\quad \cdot \exp \left\{ -\frac{(\Delta R)^2}{4 \delta t} \right\} \sin \left(\frac{\omega}{c} \mathbf{c}^0 \cdot \mathbf{r} \right). \end{aligned}$$

Sei
$$\Delta F = \Delta \Omega \cdot \left[\frac{(\overline{V^2})^{1/2}}{\Delta R / t} (\overline{\Delta R})^2 \right]^{1/2} \quad (\text{mit } \overline{V^2} \equiv \int d^3\mathbf{R} d^3\mathbf{V} V^2 F \text{ usw.})$$

¹⁰ P. L. BHATNAGAR, E. P. GROSS, and M. KROOK, Phys. Rev. **94**, 511 [1954].

¹¹ H. W. LIEPMANN, R. NARASIMHA, and M. CHAHINE, Phys. Fluids **5**, 1313 [1962].

¹² J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS, and R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley, N. Y. 1954, p. 511.

das Oberflächenelement einer Kugel vom Radius $[V^2 \cdot (\overline{\Delta R})^2]^{1/2} \cdot t / \Delta R$, das vom Kugelmittelpunkt aus unter dem Raumwinkel $\Delta\Omega$ erscheint, und sei ΔW das Volumen $= \Delta F \cdot \text{Einheitslänge}$. Dann ändert sich erwartungsgemäß die Gasteilchenzahl

$$Z \equiv (n - n^{(0)}) \cdot \Delta W$$

nach (19) für $\Delta R \perp \mathbf{c}$ entsprechend der Diffusionsgleichung des Brownschen Teilchens:

$$[\partial_t - \delta \cdot (\partial_r)^2] Z = 0.$$

Herrn Prof. Dr. G. LUDWIG danke ich für fördernde, kritische Diskussionen; ebenso danke ich den Herren Dr. S. FÖRSTER und Dr. O. SEEGER für ihre ständige Diskussionsbereitschaft.

High Temperature Electrochemical Determination of the Thermodynamic Stability of the Iron-Rich, Iron-Niobium Intermetallic Phase

GIOVANNI B. BARBI

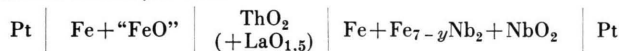
Division of Metallurgy and Ceramics of EURATOM Joint Research Center Ispra, Ispra (Italy)

(Z. Naturforsch. 24 a, 1580—1585 [1969]; received 29 April 1969)

A non-stationary technique of e.m.f. measurements after polarization of solid galvanic cells, previously applied to the determination of the standard free energy of formation of metal oxides, has been extended to intermetallic phases.

The chief condition of applicability of this technique to intermetallic compounds is that the rates of recombination of the cathodic reduction products to yield the stable intermetallic phase be high as compared with that of chemical oxidation at the interface with the solid intermediate electrolyte, due to oxygen impurities in the gas phase.

In particular, the solid electrolytic cell:



(y values expressing the ϵ -phase iron-rich boundary compositions according to different authors investigations) was examined.

Values of the standard free energy of formation of $\text{Fe}_{7-y}\text{Nb}_2$ from the elements, ranging between $-3.77 + 0.72 \cdot 10^{-3} T$ and $-5.66 + 1.09 \cdot 10^{-3} T$ kcal/atom were found.

According to GOLDSCHMIDT¹, the hexagonal, MgZn_2 -type ϵ -phase of the system iron—niobium shows a wide range of stability, extending from 58 to 78 at.% of iron up to 1590 °K. REZUKHINA and PROSHINA², however, found a narrower homogeneity field embracing the stoichiometric composition Fe_2Nb , while KLYACHKO and YAKOVLEVA³ reported a substoichiometric phase with $\text{Fe}_{1.93}\text{Nb}$ and $\text{Fe}_{1.99}\text{Nb}$ as boundary compositions. Because of these discrepancies, the composition at the iron-rich boundary will henceforth be written in the general form $\text{Fe}_{7-y}\text{Nb}_2$.

The standard molar free energy of formation of the intermetallic phase in equilibrium with the iron phase



is directly related to the thermodynamic activity of the niobium component by the fundamental equation:

$$\Delta G_{f, \text{Fe}_{7-y}\text{Nb}_2}^0 = 2 RT \ln a_{\text{Nb}} \quad (1)$$

provided that the deviation from unity of the activity of iron, due to the slight solubility of niobium in iron is neglected in a first approximation, i. e. the metallic iron in equilibrium is regarded as a pure phase. With this assumption, in the ternary system iron + niobium + oxygen, the oxygen versus metal ratio of the oxide phase in equilibrium is conditioned by the thermodynamic activity of niobium.

The oxygen exchange reactions may be confined to the simple disproportionation reaction:



Reprint requests to Dr. G. B. BARBI, Division of Metallurgy and Ceramics, EURATOM CCR, Casella Postale No 1, Ispra (Varese), Italy.

¹ H. J. GOLDSCHMIDT, J. Iron Steel Inst. London **194**, 169 [1960].

² T. N. REZUKHINA and Z. V. PROSHINA, Zh. Fiz. Kim. **36**, 637 [1962].

³ Yu. A. KLYACHKO and E. F. YAKOVLEVA, Sb. Tr. Nauchn. Issled. Inst. Chernoi Met. **24**, 30 [1962].