

VII. Streben ins Gleichgewicht: Boltzmann Gleichung

Eine grundsätzliche Frage, die wir bisher nicht diskutiert haben ist:

- Wie und warum bzw. unter welchen Bedingungen gehen thermodynamische Systeme in den Gleichgewichtszustand über?

hier: Kinetische Theorie: Erklärung von Transport- und dissipativen Prozessen aus elementaren Stoßprozessen (Atome im Gas, Quasiteilchen im Festkörper)

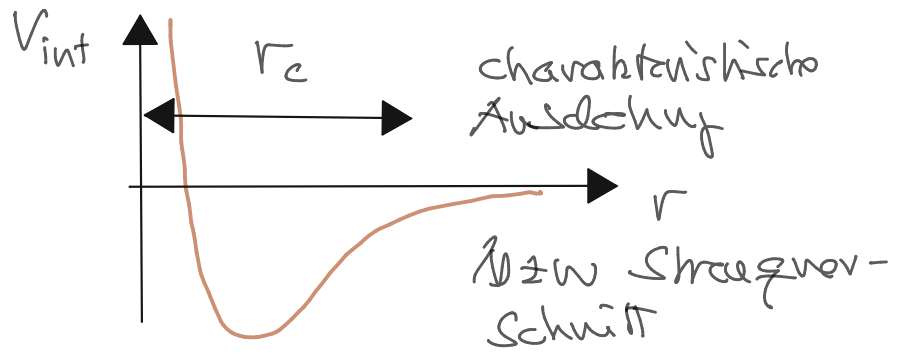
Wir diskutieren dies am Beispiel eines verdünnten klassischen Gases

$$(478) \quad \lambda_T = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \ll \xi^{-1/3}$$

Weitere Annahmen

Stoßdauer $\tau_c \ll$ Stoßzeit τ
(Zeit zwischen Stößen)

$$\tau_c = \frac{r_c}{\bar{v}}$$



$\Rightarrow$ Reduktion der Dynamik auf Abfolge von Paarstößen

dies liefert die Boltzmann-Gleichung

Diese ist eine Grundgleichung der Nicht-Gleichgewichts statistischen Mechanik auch weit über die Anwendung auf verdünnte Gase hinaus.

VII. 1 Herleitung der Boltzmann-Gleichung

Uns interessiert die Dynamik der Einteilchenverteilungsfunktion im Phasenraum

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t)$$

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v = \text{Wahrscheinlichkeit} \\ (\sim \text{rel. Anzahl der Teilchen}) \\ \text{in } \vec{r} \pm d\vec{r} \quad \vec{v} \pm d\vec{v}$$

Bem: hier $\vec{v}$ statt $\vec{p}$!

Bei Normierung auf Teilchenzahl

$$(479) \quad \int d^3r \int d^3v f(\vec{r}, \vec{v}, t) = N$$

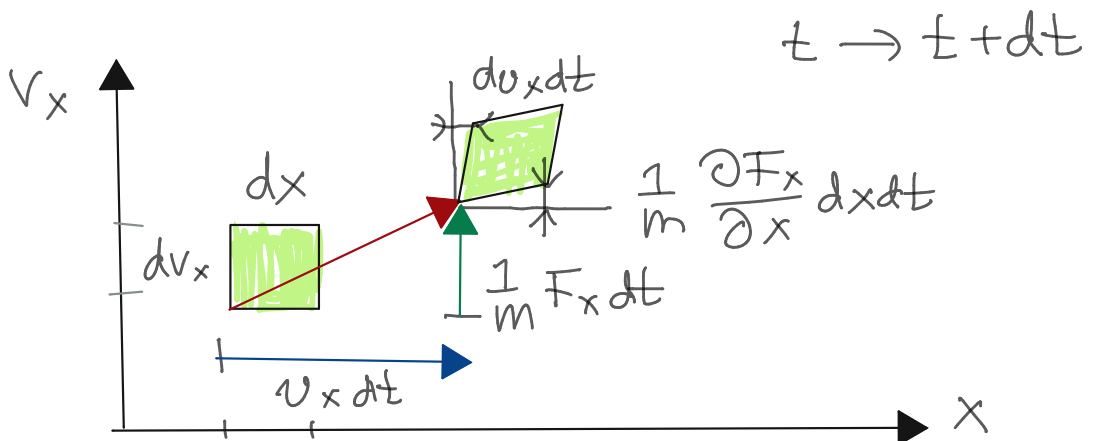
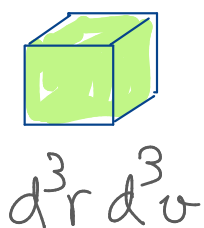
Zusammenhang zur N -Teilchenverteilung

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = N \underbrace{\int d^3\vec{r}_2 \int d^3\vec{v}_2 \cdots \int d^3\vec{r}_N \int d^3\vec{v}_N}_{N-1 \text{ Teilchen}}$$

$$= \mathcal{P}(\vec{r}_1, \vec{v}_1; \vec{r}_2, \vec{v}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_N)$$

f erlaubt alle Einteilchengrößen wie mittleren Ort, örtl. Schwankungsquadrat, mittlere Geschwindigkeit, Energie etc. auszurechnen.

Bem: betrachten infinitesimale Volumenelemente im Phasenraum, die aber groß genug seien so daß sie viele Teilchen beinhalten



Liouville Theorem $d^3r^1 d^3v^1 \stackrel{!}{=} d^3r d^3v$

• Zahl der Teilchen in $d^3r d^3v$ zur Zeit t

$$(480) \quad dN = f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v$$

Zahl der Teilchen in $d^3r^1 d^3v^1$ zur Zeit $t + dt$

$$(481) \quad dN^1 = f(\vec{r} + \vec{v} dt, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m} dt, t + dt) d^3r^1 d^3v^1$$

Stoßfreie Bewegung

$$(482) \quad dN = dN^1$$

mit Stößen

$$\begin{aligned} & \left[f(\vec{r} + \vec{v} dt, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m} dt, t + dt) - f(\vec{r}, \vec{v}, t) \right] d^3r d^3v \\ &= \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{stoß}} dt d^3r d^3v \end{aligned}$$

dies liefert

$$(483) \quad \boxed{\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} + \frac{1}{m} \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}} \Big) f(\vec{r}, \vec{v}, t) &= \\ &= \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{stoß}} \end{aligned}}$$

- woher Stoßterm?

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{stoß}} = G - V$$

$$G d^3r d^3v dt$$

Gewinn-term

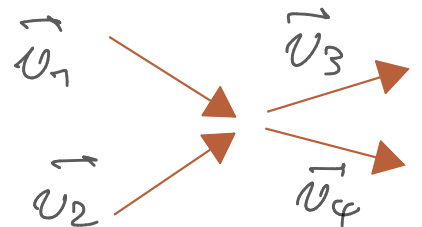
Zahl der Teilchen die bei Stoß in Zeit dt in das Phasenraumvolumen $d^3r d^3v$ gestraut werden

$$V d^3r d^3v dt$$

Verlust-term

Zahl der Teilchen die bei Stoß in Zeit dt aus dem Phasenraumvolumen $d^3r d^3v$ gestraut werden

nur 2-Teilchenstöße!

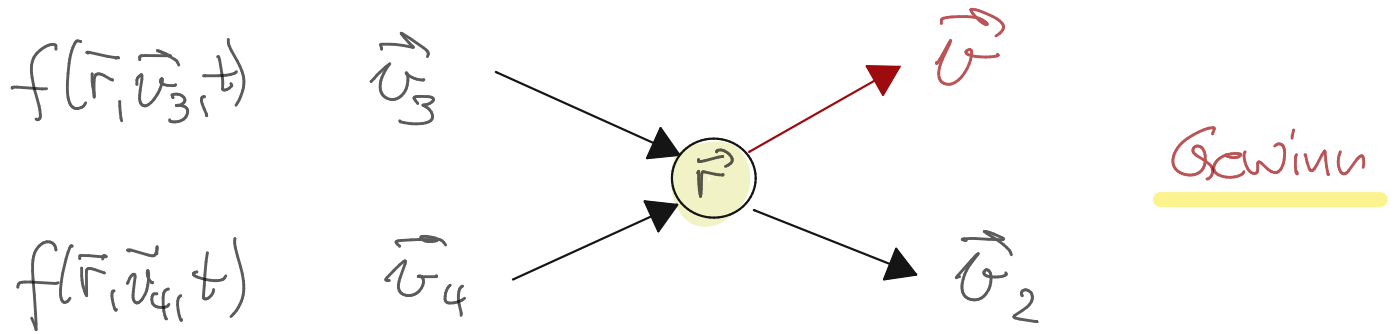


Boltzmann'scher Stoßansatz

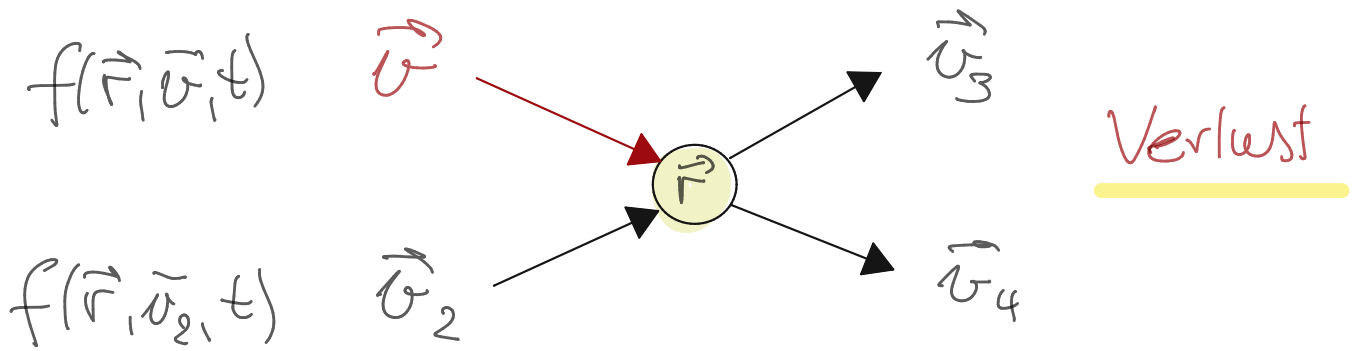
- Übergangswahrscheinlichkeit $\vec{v}_1, \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}_3, \vec{v}_4$

$$(484) \quad W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4)$$

$$(485) \quad G = W(\vec{v}_3, \vec{v}_4; \vec{v}_1, \vec{v}_2) f(\vec{r}_1, \vec{v}_3, t) f(\vec{r}_1, \vec{v}_4, t)$$



$$(486) \quad V = W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4) f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}_2, t)$$



Symmetrieeigenschaften der Übergangswahrscheinlichkeiten

$$(487) \quad (i) \quad W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) = W(\vec{v}_2, \vec{v}_1; \vec{v}_4, \vec{v}_3)$$

Vertauschbarkeit der Teilchen

(ii) Stöße sind rotations- und raumspiegelungsinvariant ($\underline{D}$ orthogonale Matrix)

$$(488) \quad W(\underline{D} \vec{v}_1, \underline{D} \vec{v}_2; \underline{D} \vec{v}_3, \underline{D} \vec{v}_4) = W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4)$$

(iii) Zeitumkehrinvarianz

$$(499) \quad W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) = W(-\vec{v}_3, -\vec{v}_4; -\vec{v}_1, -\vec{v}_2)$$

Kombination aus Inversion (in (ii) enthalten) und Zeitumkehr liefert

$$(500) \quad W(\vec{v}_3, \vec{v}_4; \vec{v}_1, \vec{v}_2) = W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4)$$

Dies liefert die Boltzmann-Gleichung

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} + \frac{1}{m} \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}} \right] f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \\ & = \int d^3 \vec{v}_2 \int d^3 \vec{v}_3 \int d^3 \vec{v}_4 \quad W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) \\ & \cdot \left[\underbrace{f(\vec{r}, \vec{v}_3, t)}_{\text{"in"}} \underbrace{f(\vec{r}, \vec{v}_4, t)}_{\text{"out"}} - f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) \right] \end{aligned}$$

(491)

Zusätzlich gilt bei elastischen Stößen gleicher Teilchen (nur 1 Sorte Teilchen)

$$(492)$$

$$d(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4)$$

VII

Ime vev si briliant

Notation

Boltzmann'sche

hängt mit Enthalpie zusammen

$$(493) \quad H(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{v} \, f(\vec{r}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t)$$

$$(494) \quad \frac{dH}{dt} = \int d^3\vec{v} (1 + \ln f) \dot{f}$$

$$= - \int d^3\vec{v} (1 + \ln f) \left(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r + \frac{1}{m} \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}} \right) f - \underline{I}$$

wobei

$$(495) \quad \underline{I} = \int d^3v_1 \dots \int d^3v_4 W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) (f_1 f_2 - f_3 f_4) \cdot (1 + \ln f_1)$$

aus dem Stoßterm der Boltzmann-Gleichung resultiert. Es gilt

$$\int d^3\vec{v} (1 + \ln f) \vec{\nabla}_{\vec{v}} f = \underbrace{\int d^3\vec{v} \vec{\nabla}_{\vec{v}} (f \ln f)}_{=0 \text{ Gauß}}$$

$$\text{da } f(\vec{r}, |\vec{v}| \rightarrow \infty, t) = 0$$

$\Rightarrow$

$$\frac{dH}{dt} = - \vec{\nabla}_r \cdot \int d^3\vec{v} (f \ln f) \vec{v} - \underline{I}$$

$$(496) \quad \boxed{\frac{dH}{dt} = - \vec{\nabla}_r \cdot \vec{J}_H - \underline{I}}$$

Kontinuitätsgl. Quellenterm

mit "Strom" dichte

$$(497) \quad \vec{j}_H = \int d^3\vec{v} (f \ln f) \vec{v}$$

Wir zeigen nun, daß gilt

$$(498) \quad \boxed{\underline{I} \geq 0}$$

$W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4)$ invariant unter $1,3 \leftrightarrow 2,4$
 $1,2 \leftrightarrow 3,4$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \underline{I} = & \frac{1}{4} \int d^3\vec{v}_1 \dots \int d^3\vec{v}_4 W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) \left\{ \right. \\ & (f_1 f_2 - f_3 f_4) (1 + \ln f_1) \\ & + (f_3 f_4 - f_1 f_2) (1 + \ln f_3) \\ & + (f_1 f_2 - f_3 f_4) (1 + \ln f_2) \\ & \left. + (f_3 f_4 - f_1 f_2) (1 + \ln f_4) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & \frac{1}{4} \int d^3\vec{v}_1 \dots \int d^3\vec{v}_4 W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) \\ & (f_1 f_2 - f_3 f_4) \ln \frac{f_1 f_2}{f_3 f_4} \end{aligned}$$

Nun gilt

$$(x-y) \ln \frac{x}{y} \geq 0$$

da für $x > y$ $\ln \frac{x}{y} > \ln 1 > 0$ und für $x < y$ $\ln \frac{x}{y} < 0$

$\Rightarrow$

$$\underline{\underline{I \geq 0}}$$

$\square$

Folgerungen

(a) keine äußere Kraft $\vec{F} = 0$

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f(\vec{v}, t)$$

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{j}_H(\vec{r}, t) = 0$$

d.h.

(444)

$$\underline{\underline{\dot{H} = -I \leq 0}}$$

H nimmt ab
und strebt
Minimum zu

(b) $\vec{F} \neq 0$ aber abgeschlossenes System

$$\int_V d^3r \vec{\nabla}_r \cdot \vec{j}_H(\vec{r}, t) \stackrel{\text{Gauß}}{=} \int_{\partial(V)} d\vec{\Omega} \cdot \vec{j}_H(\vec{r}, t) = 0$$

$\Rightarrow$
(500)

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3\vec{r} H(\vec{r}, t) = - \int_V d^3\vec{r} I \leq 0$$

Boltzmann'sches H-Theorem

In einem abgeschlossenen System nimmt H mit der Zeit ab und strebt einem Minimum entgegen für das $I=0$ gilt

Verhalten der Boltzmann-Gleichung unter Zeitumkehr

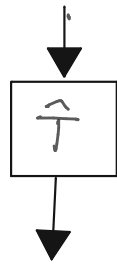
$$\hat{T} : \quad t \rightarrow -t \\ \vec{v} \rightarrow -\vec{v}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r + \frac{1}{m} \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_v \right) f(\vec{r}, \vec{v}, t)$$

$$\downarrow$$
$$\boxed{\hat{T}}$$
$$\downarrow$$

$$- \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r + \frac{1}{m} \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_v \right) f(\vec{r}, \vec{v}, t)$$

$$\text{und } I(f, t) = I[f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t), t] = \\ = \int d^3v_2 \int d^3v_3 \int d^3v_4 W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) \\ \left[f(\vec{r}_1, \vec{v}_3, t) f(\vec{r}_1, \vec{v}_4, t) - f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}_1, \vec{v}_2, t) \right]$$



$$= - \int d^3v_2 \int d^3v_3 \int d^3v_4 W(-\vec{v}_1, -\vec{v}_2; -\vec{v}_3, -\vec{v}_4) \\ \left[f(\vec{r}_1, -\vec{v}_3, -t) f(\vec{r}_1, -\vec{v}_4, -t) - f(\vec{r}_1, -\vec{v}_1, -t) f(\vec{r}_1, -\vec{v}_2, -t) \right] \\ = \int d^3v_2 \int d^3v_3 \int d^3v_4 W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) \\ \left[f(\vec{r}_1, \vec{v}_3, -t) f(\vec{r}_1, \vec{v}_4, -t) - f(\vec{r}_1, -\vec{v}_1, -t) f(\vec{r}_1, -\vec{v}_2, -t) \right] \\ = I[f(\vec{r}_1, -\vec{v}_1, -t), -t]$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r + \frac{1}{m} \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}} \right) f(\vec{r}_1, -\vec{v}_1, -t) =$$

$$(501) \quad = - I[f(\vec{r}_1, -\vec{v}_1, -t), -t]$$