6. Nichtgleichgewichtsprozesse

6.1 Die Boltzmann-Gleichung

Kinetische Theorie verdünnter Gase macht Aussagen über die Verteilungsfunktion $f(\vec{x},\vec{p},t)$ im 1-Teilchen-Phasenraum:

$f(\vec{x},\vec{p},t)\,d^3x\,d^3p$ = # Teilchen zur Zeit t im Volumen $d^3x\,d^3p$ um $(\vec{x},\vec{p})$ (f ... statist. Erw.wert d. Teilchenzahldichte im Phasenraum)

$\Rightarrow \int_V d^3x \int d^3p\, f(\vec{x},\vec{p},t) = N$ Gesamtzahl d. Teilchen in V

$\left(f(\vec{x},\vec{p},t) = N \int d^3x_2\, d^3p_2 \cdots d^3x_N\, d^3p_N\, \rho(\vec{x},\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N;\vec{p},\vec{p}_2,\dots,\vec{p}_N;t) \right)$

Ann. 1: keine Energieübertragung auf innere Freiheitsgrade

Stöße/Zeit $= n\bar{v}_{12}\sigma$, $\bar{v}_{12}$ ... mittlere Relativgeschw.

σ ... Streuquerschnitt

$\Rightarrow$ Stoßzeit $\tau_s = \dfrac{1}{n\bar{v}_{12}\sigma}$ (= mittl. Zeit zw. aufeinanderfolgenden Stößen)

Maxwell-Verteilung $\Rightarrow \bar{v}_{12} = \sqrt{2}\,\bar{v}$, $\bar{v} \equiv \langle|\vec{v}|\rangle = \sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m}}$
(nahe am Gleichgewicht)

mittl. Geschw. eines T. ($\rightarrow$ Ü)

$\Rightarrow l = \tau_s \bar{v} = \dfrac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$ mittlere freie Weglänge

Teilchendurchmesser d: $\sigma \sim \pi d^2$ (exakt f. harte Kugeln)

Sei $g(\vec{x}_1, \vec{p}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_2, t)$ die 2-Teilchen Korrelationsfkt., d.h.

$g(\vec{x}_1, \vec{p}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_2, t)\, d^3x_1\, d^3p_1\, d^3x_2\, d^3p_2$ = Wahrsch., zur Zeit t

ein Teilchen bei $(\vec{x}_1, \vec{p}_1)$ und ein anderes bei $(\vec{x}_2, \vec{p}_2)$ anzutreffen

verdünntes Gas : $\ell \gg d$, die betrachteten Teilchen kommen aus

weit entfernten Gebieten $\rightarrow$

Ann. 2 (molekulares Chaos):

$$g(\vec{x}_1, \vec{p}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_2, t) = \frac{f(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t)}{N} \cdot \frac{f(\vec{x}_2, \vec{p}_2, t)}{N}$$

Vgl. τ_s mit Stoßdauer $\sim \frac{d}{\bar{v}} \Rightarrow$

Wahrsch. eines Zusammenstoßes $\propto \frac{d}{\bar{v}} / \tau_s = \frac{d}{\ell} \ll 1$ (verdünnt)

$\Rightarrow$ Dreierstöße um einen solchen Faktor gegenüber Zweierstößen unterdrückt $\rightarrow$

Ann. 3 : nur Zweierstöße

z.B. Luft bei $T \sim 300K$, $p = 1\,bar \Rightarrow$ mittl. Teilchenabstand

$n^{-1/3} \approx 30 Å$, $d \approx 2 Å \ll \ell \approx 2 \cdot 10^{-5}\,cm$, $\bar{v} \approx 3 \cdot 10^4\,cm/s$,

$\tau_s \approx 8 \cdot 10^{-10}\,s$

Differentialgl. f. Zeitentwicklung

Ohne Stöße ist # Teilchen in mitbewegtem Phasenraumvolumen konstant: $f(\vec{x}', \vec{p}', t')\, d^3x'\, d^3p' = f(\vec{x}, \vec{p}, t)\, d^3x\, d^3p$

wo $t' = t + \delta t$, $\vec{x}' = \vec{x} + \frac{\vec{p}}{m}\delta t$, $\vec{p}' = \vec{p} + \vec{F}(\vec{x})\delta t$ (klass. Zeitentw.)

$\vec{F} = -\vec{\nabla} U$ äußere konservative impulsu.a. Kraft

Fassen Zeitentwicklung als Variablentransformation auf =>

$$d^3x'\, d^3p' = \begin{vmatrix} 1\!\!1 & \frac{1}{m}\delta t\, 1\!\!1 \\ \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_j}\right)\delta t & 1\!\!1 \end{vmatrix} d^3x\, d^3p$$

$$\Rightarrow \quad d^3x'\, d^3p' = d^3x\, d^3p + \cancel{O((\delta t)^2)}$$

(Spezialfall d. Satzes v. Liouville → 1.3)

Mit Stößen:

$$\Big(\frac{\partial f}{\partial t} + \underbrace{\frac{\vec{p}}{m}\cdot\vec{\nabla}_x f + \vec{F}\cdot\vec{\nabla}_p f}_{\text{„Driftterm" } \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Drift}}}\Big)\, d^3x\, d^3p\, \delta t = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} d^3x\, d^3p\, \delta t$$

$$= (\bar{R} - R)\, d^3x\, d^3p\, \delta t$$

$$R = \frac{\#\text{ auslaufende T.}}{\text{Vol. Zeit}}, \quad \bar{R} = \frac{\#\text{ einlaufende T.}}{\text{Vol. Zeit}}$$

↑ Phasenraum

Kinematik d. Streuung 2er Teilchen

einlaufend: $\vec{p}_1, \vec{p}_2$ auslaufend: $\vec{p}_1', \vec{p}_2'$

$\Rightarrow \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_1' + \vec{p}_2'$, $m_1 = m_2 \Rightarrow \vec{p}_1^{\,2} + \vec{p}_2^{\,2} = \vec{p}_1'^{\,2} + \vec{p}_2'^{\,2}$

Schwerpt. impuls $\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$, Relativimpuls $\vec{\pi} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2$

$\Rightarrow \vec{p}_1 = \frac{1}{2}(\vec{P} + \vec{\pi})$, $\vec{p}_2 = \frac{1}{2}(\vec{P} - \vec{\pi})$ (*)

$\vec{p}_1' = \frac{1}{2}(\vec{P} + \vec{\pi}')$, $\vec{p}_2' = \frac{1}{2}(\vec{P} - \vec{\pi}')$ (*') ($\vec{P}' = \vec{P}$)

Energieerhaltung $\Rightarrow \vec{\pi}'^{\,2} = \vec{\pi}^{\,2}$

Schwerpt. system:

$\vec{\pi}'$ festgelegt durch $|\vec{\pi}'| = |\vec{\pi}|$, Streuwinkel $\vartheta = \sphericalangle(\vec{\pi}, \vec{\pi}')$ und Azimutwinkel φ (= Polarwinkel in Ebene $\perp \vec{\pi}$) *)

(aus $d^3x\, d^3p_1$ herausgestreute T. / Zeit):

$R\, d^3x\, d^3p_1$ = (molekulares Chaos!)

$$= \underbrace{d^3x\, d^3p_1\, f(\vec{x}, \vec{p}_1, t)}_{\#\text{ Streuzentren in } d^3x\, d^3p_1} \cdot \int d^3p_2\, \underbrace{\frac{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|}{m} f(\vec{x}, \vec{p}_2, t)}_{|\text{Stromdichte}|\text{ d. einlaufenden T. mit Relativg. } \frac{\vec{p}_2 - \vec{p}_1}{m}} \cdot \int d\Omega\, \frac{d\sigma}{d\Omega}(|\vec{\pi}|, \vartheta)$$

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$: diff. Streuquerschnitt im Schwerpt. system

$\int d^3p_2 \,\hat{=}\,$ Summation über alle einlaufenden T.

$\int d\Omega \,\hat{=}\,$ Summation über alle Streurichtungen

---

*) $\Rightarrow \underline{\vec{p}_i' = \vec{p}_i'(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vartheta, \varphi)}$

(in $d^3x\, d^3p_1$ hineingestreute T. / Zeit):

Betr. zunächst # Streuprozesse: $(d^3p_1', d^3p_2') \to (d^3p_1, d^3p_2)$

$$\int d\Omega\, d^3x\, d^3p_1'\, f(\vec{x}, \vec{p}_1', t) \cdot d^3p_2' \frac{1}{m} |\vec{p}_1' - \vec{p}_2'|\, f(\vec{x}, \vec{p}_2', t) \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}(|\vec{r}'|, \vartheta)$$

Müssen $d^3p_1'\, d^3p_2'$ durch $d^3p_1\, d^3p_2$ ausdrücken und dann über $\vec{p}_2$ summieren:

$$(*) \Rightarrow d^3p_1\, d^3p_2 = \frac{1}{8} d^3P\, d^3r, \quad (*') \Rightarrow d^3p_1'\, d^3p_2' = \frac{1}{8} d^3P\, d^3r'$$

$$\vec{r}' = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Rot.}}}{\mathbb{R}} \vec{r} \Rightarrow d^3r' = d^3r \Rightarrow d^3p_1'\, d^3p_2' = d^3p_1\, d^3p_2$$

$$\Rightarrow \bar{R}\, d^3x\, d^3p_1 = d^3x\, d^3p_1 \int d^3p_2 \int d\Omega\, f(\vec{x}, \vec{p}_1', t) \frac{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|}{m} f(\vec{x}, \vec{p}_2', t) \frac{d\sigma}{d\Omega}(|\vec{r}|, \vartheta)$$

unter d. Annahme d. Gleichheit v. $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ f. $(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \to (\vec{p}_1', \vec{p}_2')$ und $(\vec{p}_1', \vec{p}_2') \to (\vec{p}_1, \vec{p}_2)$ (<u>Zeitumkehrinvarianz</u>)

<u>Zsfsg.</u>

Mit $f_1^{(\prime)} = f(\vec{x}, \vec{p}_1^{(\prime)}, t)$, $f_2^{(\prime)} = f(\vec{x}, \vec{p}_2^{(\prime)}, t)$ gilt

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \vec{\nabla}_x f_1 + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{p_1} f_1 = \underbrace{\int d^3p_2 \frac{|\vec{p}_2 - \vec{p}_1|}{m} \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}(|\vec{r}|, \vartheta)(f_1' f_2' - f_1 f_2)}_{= \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{coll}}$$

<u>Boltzmann-Gl.</u> (diese klassische Form kann auf BE u. FD-Statistik verallgemeinert werden)

6.2 Annäherung an das Gleichgewicht

Def. Funktional $H[f] = \int\limits_V d^3x\, d^3p\, f \ln f$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} H[f] = \int\limits_V d^3x \int d^3p\, \frac{\partial f}{\partial t}(1+\ln f) = \int\limits_V d^3x \int d^3p \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} (1+\ln f)$$

$$\text{weil } \int\limits_V d^3x \int d^3p\, \underbrace{\frac{\vec{p}}{m}\cdot(\vec{\nabla}_x f)(1+\ln f)}_{\vec{\nabla}_x\cdot\left(\frac{\vec{p}}{m} f\ln f\right)} = \int\limits_{\partial V} d\vec{F}\cdot\int d^3p\, \frac{\vec{p}}{m} f \ln f = 0$$

(am Gefäßrand muss f in $\vec{p}_\perp$ gerade sein (sonst strömen Teilchen hinaus od. herein) $\Rightarrow$ jede Fkt. $g\circ f$ hat diese Eigenschaft $\Rightarrow \int d^3p\, \underbrace{\vec{p}_\perp f \ln f}_{\text{ungerade in } \vec{p}} = 0$)*)

$$\text{und } \int\limits_V d^3x \int d^3p\, \vec{F}\cdot(\vec{\nabla}_p f)(1+\ln f) = \int\limits_V d^3x\, \vec{F}\cdot\int d^3p\, \vec{\nabla}_p (f \ln f) = 0$$

$(f \to 0$ f. $|\vec{p}| \to \infty)$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} H[f] = \int\limits_V d^3x\, d^3p_1\, d^3p_2\, \frac{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|}{m} \int d\Omega\, \frac{d\sigma}{d\Omega}(|\vec{n}|,\vartheta) \underbrace{(f_1' f_2' - f_1 f_2)(1+\ln f_1)}$$

(Umbenennung $\vec{p}_1 \leftrightarrow \vec{p}_2$ u. Mittelung) $\Rightarrow \frac{1}{2}(f_1'f_2' - f_1 f_2)[2+\ln(f_1 f_2)]$

---

*) Ein analoges Argument ist auch beim Beweis der Konstanz d. klassischen Zustandsentropie in 1.3 anzuwenden, falls das Volumen endlich ist.

Umbennung $\vec{p}_i \leftrightarrow \vec{p}_i'$, $d^3p_1' d^3p_2' = d^3p_1 d^3p_2$, $|\vec{r}'| = |\vec{r}|$, mitteln $\Rightarrow$

$$\frac{d}{dt} H[f] = \frac{1}{4} \int_V d^3x \int d^3p_1 \int d^3p_2 \, \frac{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|}{m} \int d\Omega \, \frac{d\sigma}{d\Omega}(|\vec{r}|, \vartheta) \cdot$$

$$\cdot (f_1' f_2' - f_1 f_2)[\ln(f_1 f_2) - \ln(f_1' f_2')]$$

$(x-y)(\ln x - \ln y) \geq 0$ ($\ln$ monoton)

$\Rightarrow \underline{\frac{d}{dt} H[f] \leq 0}$ Boltzmannsches H-Theorem

Bem.

– H unterscheidet sich nur unwesentlich von der statistischen Entropie der 1-Teilchen Dichtefunktion $\varrho_1 = \frac{1}{N} f$:

$S[\varrho_1] = -k \int \varrho_1 \ln \varrho_1 \, d^3x \, d^3p = -\frac{k}{N} H + k \ln N$

Die Zunahme dieser Entropie bedeutet, dass Information von der 1-Teilchen-Verteilung in die Korrelationen fließt. Das muss so sein, weil $S[\varrho] = $ const. (vgl. Ende d. Abschnitts 1.3): Die Annahme des molekularen Chaos hat die natürliche Erweiterung $\varrho(\vec{x}_1, .., \vec{x}_N; \vec{p}_1, ..., \vec{p}_N; t) = \prod_{i=1}^{N} \varrho_1(\vec{x}_i, \vec{p}_i, t)$. Diese Faktorisierung gilt offenbar nicht mehr, wenn $S[\varrho_1]$ zunimmt $\Rightarrow$ Die Verteilung ϱ bekommt Korrelationen.

⇒ Boltzmanngl. beschreibt Zeitentwicklung hin zu Verteilung maximaler Entropie = Gleichgewichtsvert. : $\lim_{t\to\infty} f = f_0$

Ist damit diese Entwicklung aus 1. Prinzipien bewiesen?

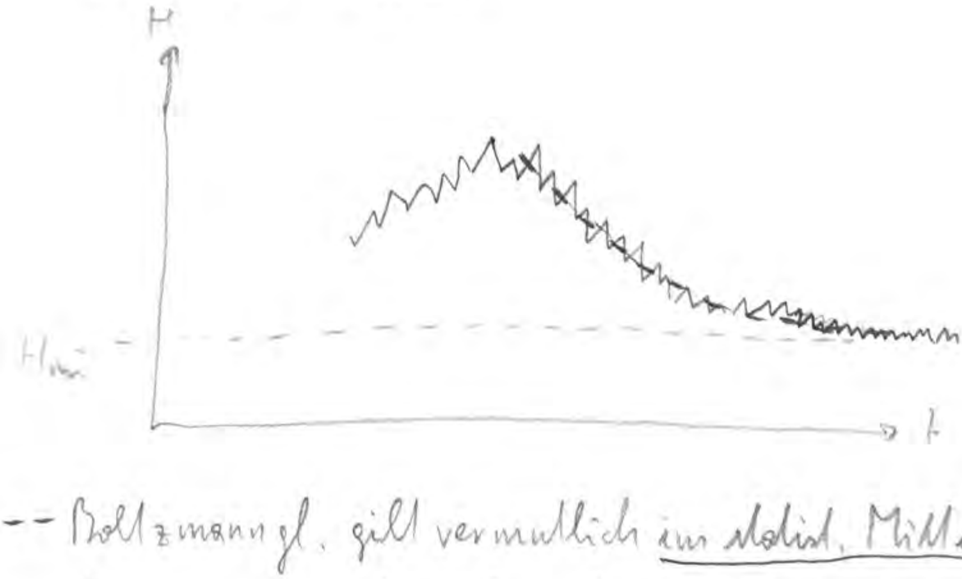
Nein: Boltzmanngl. ist nicht invariant unter Zeitumkehr, die fundamentale Theorie ist es

Schwachpt.: Annahme d. molekularen Chaos zu allen Zeiten

Tatsächlich kann molekulares Chaos durch Stöße zerstört und erzeugt werden

Genaue Analyse d. H-Theorems: unmittelbar nach einem Zeitpunkt mit molekularem Chaos ist $\frac{dH}{dt} \leq 0$, unmittelbar davor $\frac{dH}{dt} \geq 0$!

⇒ $\frac{dH}{dt}$ unstetig, H hat lokale Maxima zu den Zeitpunkten mit molekularem Chaos:



--- Boltzmanngl. gilt vermutlich <u>im statist. Mittel</u> und beschreibt deswegen monotone Annäherung an das Gleichgewicht.

Würde sie exakt gelten, gäbe es keine <u>Fluktuationen</u>.*)

Exakte Lösung d. Boltzmanngl. f. harte Kugeln bestätigt die Vermutung.

*) Diese sind aber beobachtbar: Brownsche Bewegung. Fluktuationen mathematisch beschrieben durch stochast. Prozesse → Methode d. Nichtgleichgew. thermodyn.,

Berechnung v. f_0

$$\frac{dH}{dt} = 0 \iff f_{01} f_{02} = f_{01}' f_{02}' \iff \ln f_{01} + \ln f_{02} = \ln f_{01}' + \ln f_{02}'$$

$\Rightarrow \ln f_0$ ist Summand einer additiven Erhaltungsgröße unter 2er-Stößen

in $\vec{x}, t \Rightarrow \ln f_0 = A(\vec{x},t) + \vec{B}(\vec{x},t)\cdot\vec{p} + C(\vec{x},t)\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}$

Allerdings verschwindet damit nur der Stoßterm. Damit auch die linke Seite d. Boltzmann-Gl. verschwindet, müssen $\vec{B}$ u. C Konstanten sein. $\vec{B}$ ist dann $\propto$ mittlerer Teilchenimpuls und werde zunächst zu $\vec{0}$ angenommen. Tatsächlich erfüllt

$$f_0(\vec{x},\vec{p}) = \bar{n}\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\beta\left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + U(\vec{x})\right)} \quad \text{mit } \bar{n} = \frac{N}{\int d^3x\, e^{-\beta U(\vec{x})}}$$

die Boltzmanngl. mit $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = 0$, wenn $\vec{F} = -\vec{\nabla} U$.

$\bar{n}$ garantiert die Erfüllung d. Normierungsbed. Kinetische Temperaturdef.: Interpretiert man $\beta = \frac{1}{kT}$, ist f_0 identisch mit der kanonischen Dichtefkt. eines Teilchens (normiert bez. $d^3x\, d^3p$), vgl. 3.2

Diese kinetische Herleitung v. f_0 ist unabhängig von den beiden anderen Herleitungen, nämlich der im Rahmen des klassischen kanonischen Ensembles und dem klassischen Grenzfall der Quantenstatistik.

Die Wechselwirkung im Stoßterm geht nicht in die Gleichgewichtsvert. ein, der Stoßterm bringt jedoch das System ins Gleichgewicht

Geeignete Form d. allg. Lsg. v. $\left(\frac{\partial f_0}{\partial t}\right)_{coll} = 0$:

<u>lokale Gleichgewichtsverteilung</u>

$$f_0^{(l)}(\vec{x},\vec{p},t) = n(\vec{x},t)\left(\frac{\beta(\vec{x},t)}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\beta(\vec{x},t)\frac{(\vec{p}-\vec{p}_0(\vec{x},t))^2}{2m}}$$

sinnvoll, wenn $f_0^{(l)}$ nur wenig von einer exakten Lösung $f = f_0^{(l)} + \delta f$ von $\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m}\cdot\vec{\nabla}_x + \vec{F}\cdot\vec{\nabla}_p\right) f = 0$ abweicht.

<u>Relaxationszeitnäherung</u> in der Nähe einer lokalen Glgew. vert. $f_0^{(l)}$

Vereinfachung d. Stoßterms: $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \to -\frac{1}{\tau_R}(f - f_0^{(l)})$

$\to$ <u>lineare</u> Dgl., τ_R hat Bedeutung einer Relaxationszeit:

Falls System homogen, ohne äußere Kraft und $f_0^{(l)}$ zeitun. $\Rightarrow$

$$\dot{f} = -\frac{1}{\tau_R}(f - f_0^{(l)}) \Rightarrow f(t) = (f(0) - f_0^{(l)})e^{-t/\tau_R} + f_0^{(l)}$$

I. a. ist τ_R Fkt. v. $\vec{x}$ u. $\vec{p}$, ~ kleines Vielfaches d. mittleren Stoßzeit, weil einige Stöße f. Relaxation zum Gleichgew. notwendig

Allgemeine Form d. Relaxationszeitnäherung bei vorgegebenem $f_0^{(l)}(\vec{x},\vec{p},t)$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m}\cdot\vec{\nabla}_x + \vec{F}\cdot\vec{\nabla}_p\right)(f_0^{(l)} + \delta f) = -\frac{1}{\tau_R}\delta f \qquad (*)$$

: gute Näherung bei langsamer zeitl. Änderung, schwacher Inhomogenität u. kleinen äußeren Kräften

6.3 Transportphänomene

Transportgleichungen : $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Drift} \neq 0$

einfachstes Beispiel : Diffusion

$\vec{F} = 0, \ \vec{\nabla}_x f \neq 0$

Relaxationszeitnäherung $(*) \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_x f = - \frac{f - f_0}{\tau_R}$

Ann. $\left|\frac{\partial f}{\partial t}\right| \ll |\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_x f| \Rightarrow$

$$\underset{\substack{\uparrow \\ f_0(\vec{x},\vec{p}) \text{ mit } U(\vec{x})=0}}{f(\vec{x},\vec{p}) = f_0(\vec{p})} - \tau_R \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_x f(\vec{x},\vec{p}) \quad (**)$$

mittl. Geschw. d. Moleküle $\vec{u}(\vec{x},t)$

$\rightarrow$ Teilchenzahlstromdichte $\vec{j}_N(\vec{x},t) = n(\vec{x},t)\,\vec{u}(\vec{x},t)$

$$\vec{u}(\vec{x},t) = \frac{\int \frac{\vec{p}}{m} f(\vec{x},\vec{p},t)\, d^3p}{\int f\, d^3p} \overset{(**)}{=} - \frac{\tau_R}{n(\vec{x},t)} \int \frac{\vec{p}}{m} \left(\frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_x f\right) d^3p$$

Faktorisierungsansatz: $f(\vec{x},\vec{p},t) \approx f_x(\vec{x},t) \cdot f_0(\vec{p})$

$$\Rightarrow u_i(\vec{x},t) = - \frac{\tau_R}{n(\vec{x},t)} \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial f_x}{\partial x_k} \underbrace{\int f_0(\vec{p}) \frac{p_i p_k}{m^2} d^3p}_{\frac{1}{3}\delta_{ik} \underbrace{\int f_0(\vec{p}) \frac{p^2}{m^2} d^3p}_{\frac{3kT}{m} \cdot \frac{N}{V}}}$$

$$\Rightarrow u_i(\vec{x},t) = -\frac{1}{n(\vec{x},t)} \underbrace{\tau_R \frac{kT}{m}}_{D} \frac{N}{V} \frac{\partial f_x(\vec{x})}{\partial x_i}$$

Diffusionskonstante $D = \tau_R \underbrace{\frac{kT}{m}}_{\frac{v_{max}^2}{2}} \sim \tau_s \bar{v}^2 \sim l \bar{v}$

$$n(\vec{x},t) = \int f(\vec{x},\vec{p},t)\, d^3p \approx f_x \cdot \int f_0\, d^3p = f_x \cdot \frac{N}{V}$$

$$\Rightarrow \vec{u}(\vec{x},t) = -\frac{1}{n(\vec{x},t)} D \vec{\nabla}_x n(\vec{x},t)$$

$$\Rightarrow \underline{\vec{j}_N(\vec{x},t) = -D \vec{\nabla}_x n(\vec{x},t)}$$ (1. Ficksches Gesetz)

Teilchenzahlerhaltung $\Rightarrow$ Kontinuitätsgl. $\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_N = 0$

$$\Rightarrow \underline{\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n(\vec{x},t)}$$ Diffusionsgleichung

Alle Transportphänomene werden durch eine Gleichung von der Form d. 1. Fickschen Gesetzes beschrieben:

Stromdichte $\propto$ „treibende Kraft" = Gradient eines „Potenzials"

Das „Potenzial" erfüllt eine Diffgl. vom Diffusionstyp

z. B. Wärmeleitungsgl. f. d. lokale kinetische Temperatur $\Theta(\vec{x},t)$:

$$\frac{\partial \Theta(\vec{x},t)}{\partial t} = \kappa \Delta \Theta(\vec{x},t)$$

$\downarrow$

Erhaltungssätze d. Boltzmann-Gl.

Sei $\chi(\vec{x},\vec{p})$ eine 1-Teilchen-Erhaltungsgröße, d.h.
bei einem 2-er Stoß gilt $\chi_1 + \chi_2 = \chi_1' + \chi_2'$, $\chi_i \equiv \chi(\vec{x}_i, \vec{p}_i)$

Aus $\int d^3p\, \chi(\vec{x},\vec{p}) \left(\frac{\partial f(\vec{x},\vec{p},t)}{\partial t} \right)_{coll} = 0$ (o. Bew.) folgt

d. allgemeine Erhaltungssatz

$$\frac{\partial}{\partial t}(n\langle\chi\rangle) + \vec{\nabla}_x \cdot \left(\frac{n}{m}\langle\vec{p}\chi\rangle\right) - \frac{n}{m}\langle\vec{p}\cdot\vec{\nabla}_x\chi\rangle - n\langle\vec{F}\cdot\vec{\nabla}_p\chi\rangle - n\langle\vec{\nabla}_p\cdot\vec{F}\chi\rangle$$

$$= 0 \quad \text{(o. Bew.)}$$

$n(\vec{x},t) \equiv \int d^3p\, f(\vec{x},\vec{p},t)$, $\quad \langle A\rangle \equiv \frac{1}{n}\int d^3p\, A f$

$\chi = 1$: Teilchenzahl

$\chi = p_i$ $(i=1,2,3)$: Impuls

$\chi = \frac{1}{2m}|\vec{p} - m\vec{u}(\vec{x},t)|^2$: thermische Energie

mit $\vec{u}(\vec{x},t) \equiv \langle \frac{\vec{p}}{m} \rangle$

Insbesondere lautet die Energieerhaltung

$$n\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u}\cdot\vec{\nabla}\right)\Theta = -\frac{2}{3}\vec{\nabla}\cdot\vec{j}_Q - \frac{2}{3}\sum_{i,j} P_{ij}\Lambda_{ij} \quad (***)$$

wo $\Theta(\vec{x},t) \equiv \frac{1}{3}\langle|\frac{\vec{p}}{m} - \vec{u}|^2\rangle$ kinetische Temperatur

$\vec{j}_Q \equiv \frac{n}{2m}\langle(\frac{\vec{p}}{m} - \vec{u})|\vec{p} - m\vec{u}|^2\rangle$ Wärmestromdichte

$P_{ij} = n\langle(p_i - mu_i)(p_j - mu_j)\rangle$ Drucktensor

$\Lambda_{ij} \equiv \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)$ Scherungstensor

Relaxationszeitnäherung: $g \equiv f - f_0^\ell = -\tau_R\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m}\cdot\vec{\nabla}_x + \vec{F}\cdot\vec{\nabla}_p\right) f_0^\ell$

f_0^ℓ hängt nur über n, Θ u. $\vec{u} = \frac{\vec{p}_0}{m}$ von $\vec{x}$ u. t ab, $\frac{\partial f_0^\ell}{\partial n} = \frac{f_0^\ell}{n}$

$\rightarrow$ $\underline{\vec{j}_Q = -K\vec{\nabla}\Theta, \; K = \frac{5}{2}\tau_R n \Theta}$ (o. Bew.)

K ... Wärmeleitfähigkeit

Falls $\vec{u} = 0$, folgt mit (***)

$$\underline{\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \kappa \Delta \Theta} \qquad \text{Wärmeleitungsgleichung}$$

wobei $\underline{\kappa = \frac{2K}{3n}}$ in der gemachten Näherung als konstant betrachtet werden kann.

Bem.: Allgemein ist $\kappa = \frac{kK}{n c_V}$, c_V ... Wärmekapazität / Teilchen

Wärmeleitungsgl. gilt nicht nur f. verdünnte Gase, sondern ist empirisch auch f. Flüssigkeiten u. Festkörper bestätigt

Transportgleichung f. $\vec{p}$ = Navier-Stokes-Gleichung

6.4 Mastergleichungen

= Bilanzgleichungen f. Zeitentwicklung in Nähe d. Gleichgewichts

Ansatz $\hat{H}_{tot} = \hat{H} + \hat{H}_s$

$\hat{H}$ definiert Mikrozustände durch $\hat{H}|\psi_r\rangle = E_r|\psi_r\rangle$

H_s = Störung, bewirkt Übergänge $|\psi_r\rangle \to |\psi_s\rangle$ mit

Wahrscheinlichkeitsrate w_{rs} : $w_{rs}\,\delta t$ = Wahrsch., dass ψ_r

nach δt in $|\psi_s\rangle$ übergeht.

1. Ordnung Störungstheorie : $w_{rs} \sim |\langle\psi_s|\hat{H}_s|\psi_r\rangle|^2 \Rightarrow w_{rs} = w_{sr}$

(in höherer Ordnung gilt das i.a. nicht mehr)

Nehmen $w_{rs} = w_{sr}$ an.

Sei ρ_r Wahrsch f. Mikrozustand $|\psi_r\rangle$ $\Rightarrow$

$$\dot{\rho}_r = \sum_{s \neq r} (\rho_s w_{sr} - \rho_r w_{rs})$$ Haupt- od. Mastergleichung f. abgeschlossenes System

Verletzt offenbar Zeitumkehrinvarianz : Falls $\{\rho_r(t)\}$ Lösung, ist $\{\rho_r(-t)\}$ keine, außer $\dot{\rho}_r = 0 \;\forall r$

$\sum_r \rho_r = 1$ ist erhalten

H-Theorem

$H[\rho] = \sum_r \rho_r \ln \rho_r$ erfüllt $\frac{d}{dt} H[\rho] \leq 0$

Lösung d. Mastergleichung

Geg. Anfangszustand $\{\varrho_r(0)\}$ mit Mikrozuständen ψ_r, $r = 1, \dots, \Omega$

Ann.: $\exists\, r_0$ sodass jedes ψ_r von ψ_{r_0} aus durch eine Kette v. nichtverschwindenden Wahrsch.raten zugänglich (d. h. es gibt keine entkoppelten Sektoren)

Dann ist die allg. Lösung f. den Vektor $\varrho(t) \equiv \begin{pmatrix} \varrho_1(t) \\ \vdots \\ \varrho_\Omega(t) \end{pmatrix}$

gegeben durch $\varrho(t) = v_0 + \sum_{j=1}^{\Omega-1} v_j e^{\lambda_j t}$

mit $v_0 = \frac{1}{\Omega} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}$, $\sum_r (v_j)_r = 0$ f. $j \neq 0$ und $\lambda_j < 0$

$\Rightarrow \lim_{t \to \infty} \varrho_r(t) = \frac{1}{\Omega} \quad \forall r$

$\Rightarrow$ Mastergleichung liefert das Fundamentalpostulat, ist aber selbst keine fundamentale Gleichung $\rightarrow$ keine Herleitung des FP

Hinreichende Bed. f. zeitlich konstante Lsg. d. allg. Mastergl.:

$\varrho_r w_{rs} = \varrho_s w_{sr} \quad \forall r \neq s$ (Prinzip d. detaillierten Gleichgewichts),

ist f. Gleichgewicht wg. d. Annahme $w_{rs} = w_{sr}$ trivialerweise erfüllt.

Analog zeigt man f. ein System im Kontakt mit Wärmebad ($\hat{H}_{tot} = \hat{H} + \tilde{\hat{H}} + \hat{H}_S$), dass $\dot{\varrho}_r = 0$, falls $\varrho_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$,

die Mastergl. liefert also für ein solches System im Gleichgewicht das kanonische Ensemble.