3.5. Makroskopische Transportkoeffizienten

Irreversible Relaxation zum Gleichgewicht charakterisiert durch „Ströme“ $\vec{j}$:

Fick´sches Gesetz

$$\vec{j} = -D\nabla n(\vec{r},t)$$

Dichteverteilung: „Treiber“

Teilchenstromdichte

Diffusionskonstante

Fourier-Gesetz

$$\vec{j}_Q = -K\nabla T$$

Temperaturverteilung

Wärmestrom

Wärmeleitfähigkeit

Newton'sches Viskositätsgesetz

$$\pi_{zy} = -\eta \frac{d\left\langle v_y(\vec{r})\right\rangle}{dz}$$

Geschwindigkeitsfeld

Stresstensor

Viskosität

Ohm'sches Gesetz

$$\vec{j}_{el} = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\nabla} V_{el}$$

Elektrostatisches Potential

Elektrischer Strom

Elektrische Leitfähigkeit

Differentielle Erhaltungsgrößen (Kontinuitätsgleichungen):

$$\frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$$

Integrale Erhaltungsgröße: Teilchenzahl

Differentielle Erhaltungsgrößen (Kontinuitätsgleichungen):

spezifische Wärme

$$c_p \frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_Q$$

Energie

$$n_0 \frac{d(m\vec{v}(\vec{r},t))}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \underline{\underline{\pi}}$$

Spannungstensor

Impuls

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{el}$$

Ladung

4.2. Mikroskopische Beschreibung: reduzierte Liouville Gleichung

mikroskopische Theorie für
das Nichtgleichgewichtsensemble von wechselwirkenden Teilchen

Unterschied zur Brown'schen Bewegung :
Umgebung $\rightarrow$ System

Liouville-Gleichung für N (un-)unterscheidbare Teilchen:

$$H^{(N)} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + V^{(N)}(\vec{r}_i, \ldots, \vec{r}_N)$$

speziell:

$$V^{(N)}(\vec{r}_i, \ldots, \vec{r}_N) = \sum_{n=1}^{N} V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} V\left(\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|\right)$$

Phasenraumdichte im Γ Raum (Dimension = $2\mathrm{N}$)

$$\rho\left(\{\vec{r}_i,\vec{p}_i\}_{1\le i\le N}\right)=\rho^{(N)}(1,2,\ldots,N) \qquad \text{Kurznotation:} \quad \left(\vec{r}_i,\vec{p}_i\right)=i$$

Liouville-Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^{(N)}\left(\{\vec{r}_i,\vec{p}_i\},t\right)=-\sum_i\left(\frac{d\vec{r}_i}{dt}\cdot\frac{\partial\rho^{(N)}}{\partial\vec{r}_i}+\frac{d\vec{p}_i}{dt}\cdot\frac{\partial\rho^{(N)}}{\partial\vec{p}_i}\right)=\left\{H^{(N)},\rho^{(N)}\right\}$$

$\longleftrightarrow$ Liouville-Theorem $\quad \dfrac{d}{dt}\rho^{(N)}\left(\left(\vec{r}_i,\vec{p}_i\right),t\right)=0$

$$\frac{\partial\rho^{(N)}}{\partial t}=\sum_{i=1}^{N}\left(\nabla_{p_i}\rho^{(N)}\nabla_{r_i}H^{(N)}-\nabla_{r_i}\rho^{(N)}\nabla_{p_i}H^{(N)}\right)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\mathcal{L}^{(N)}\right)\rho^{(N)}(1,2,\ldots,N)=0$$

(klassischer) Liouville Operator

$$\mathcal{L}^{(N)} = \sum_{i=1}^{N} \overbrace{\left(\frac{\vec{p}_i}{m} \vec{\nabla}_{r_i} + \vec{F}_{\text{ext}} \vec{\nabla}_{p_i} \right)}^{\ell_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} \overbrace{\vec{F}_{ij} \left(\vec{\nabla}_{p_i} - \vec{\nabla}_{p_j} \right)}^{\ell_{ij}}$$

$$\mathcal{L}^{(N)} = \sum_{i=1}^{N} \ell_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} \ell_{ij}$$

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{\nabla}_{r_i} V\left(\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right| \right)$$

$$\vec{F}_{\text{ext}} = -\vec{\nabla}_{r_i} V_{\text{ext}}(\vec{r}_i)$$

vom abgeschlossenen zum offenen System:

Reduktion der Liouville-Gleichung
(Integration über nicht-beobachtete Variablen)

$1, \ldots, S:$ beobachtet $\qquad S+1, \ldots, N:$ nicht beobachtet

$$\rho^{(S)}(1, \ldots, S) = \frac{N!}{(N-S)!} \int d(S+1) \ldots d(N) \rho^{(N)}(1, \ldots, S, S+1, \ldots, N)$$

Zerlegung:

$$\mathcal{L}^{(N)} = \mathcal{L}^{(S)} + \mathcal{L}^{(N-S)} + \sum_{i=1}^{S} \sum_{j=S+1}^{N} \ell_{ij}$$

Kopplung zwischen beobachteten und unbeobachteten Freiheitsgraden

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^{(S)}(t) = -\frac{N!}{(N-S)!}\int d(S+1)\dots d(N)\left(\mathcal{L}^{(S)} + \mathcal{L}^{(N-S)} + \sum_{i=1}^{S}\sum_{j=S+1}^{N}\ell_{ij}\right)\rho^{(N)}$$

mit:

$$\int d(S+1)\dots d(N)\mathcal{L}^{(N-S)}\rho^{(N)} = 0 \qquad \text{(Oberflächenterme verschwinden)}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{L}^{(S)}\right)\rho^{(S)}(1,\dots,S) =$$

$$= -\frac{N!}{(N-(S+1))!}\sum_{i=1}^{S}\int d(S+1)\,\ell_{i,S+1}\int d(S+2)\dots d(\mathrm{N})\rho^{(N)}$$

$$= -\sum_{i=1}^{S}\int d(S+1)\,\ell_{i,S+1}\rho^{(S+1)}(1,\dots,S+1)$$

→ Bogoliubov–Born–Green–Kirkwood–Yvon (BBGKY) Hierarchie

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{L}^{(S)}\right)\rho^{(S)}(1,\ldots,S) = -\sum_{i=1}^{S}\int d(S+1)\,\ell_{i,S+1}\rho^{(S+1)}(1,\ldots,S+1)$$

Spezialfall ($\mathrm{S}=1$):

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{L}^{(1)}\right)\rho^{(1)}(1) = -\int d(2)\,\ell_{1,2}\rho^{(2)}(1,2)$$

$$= -\int d(2)\,\vec{F}_{1,2}\left(\vec{\nabla}_{p_1} - \vec{\nabla}_{p_2}\right)\rho^{(2)}(1,2)$$

$$= -\int d(2)\,\vec{F}_{1,2}\vec{\nabla}_{p_1}\rho^{(2)}(1,2)$$

(Oberflächenterm verschwindet)

explizit:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m}\vec{\nabla}_{r_1} + \vec{F}_{1,\mathrm{ext}}\vec{\nabla}_{p_1}\right)}_{\text{collisionless flow („streaming“)}}\rho^{(1)}(\vec{r}_1,\vec{p}_1,\mathrm{t}) = -\int dr_2^3\int dp_2^3\vec{F}_{1,2}\vec{\nabla}_{p_1}\rho^{(2)}(\vec{r}_1,\vec{p}_1,\vec{r}_2,\vec{p}_2,\mathrm{t})$$

$$\equiv \left(\frac{\partial\rho^{(1)}}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}$$

„Stoßintegral“

3.6 Boltzmann Gleichung

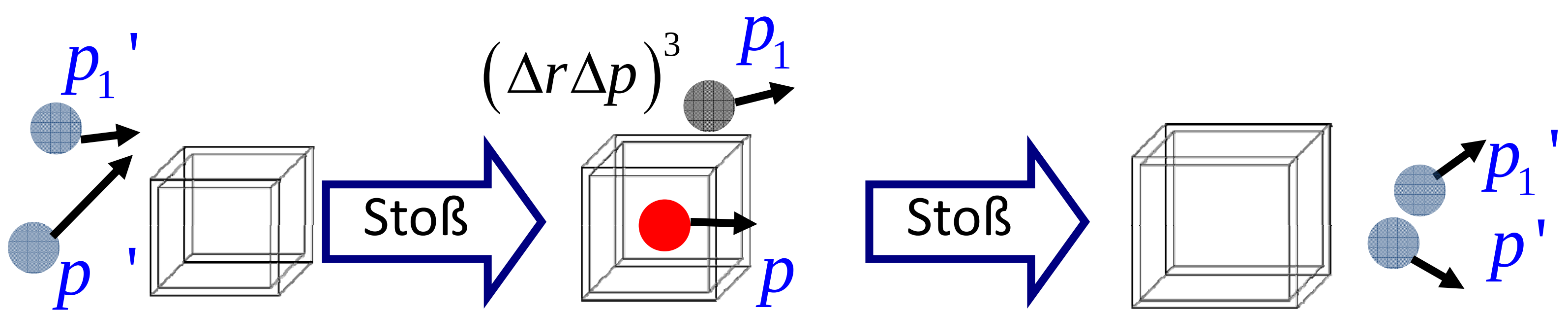
Abbruch der Hierarchie:
Näherung der 2-Teilchendichte durch 1-Teilchendichte
(„Molekulares Chaos“, Vernachlässigung von Korrelationen)

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2) \simeq \rho^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{p}_1)\rho^{(1)}(\vec{r}_2, \vec{p}_2)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m}\vec{\nabla}_{r_1} + \vec{F}_{1,\mathrm{ext}}\vec{\nabla}_{p_1}\right)\rho^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{p}_1) =$$

$$= -\int dr_2^3 \int dp_2^3 \vec{F}_{1,2}\left(\vec{\nabla}_{p_1} - \vec{\nabla}_{p_2}\right)\rho^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{p}_1)\rho^{(1)}(\vec{r}_2, \vec{p}_2)$$

(Fast) Boltzmann‘sche Transportgleichung
falls $\vec{F}_{1,2}$ ersetzt wird durch kurzreichweitige Wechselwirkung
$\sim\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ [„Stöße“]



einlaufender Fluss

auslaufender Fluss

$$\left(\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \boxed{\dot{N}_{\text{in}}}\ \boxed{-\dot{N}_{\text{out}}}$$

Zeitumkehr-Symmetrie:

$$\sigma\left(\vec{p}', \vec{p}_1' \rightarrow \vec{p}, \vec{p}_1\right) = \sigma\left(\vec{p}, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}', \vec{p}_1'\right)$$

(Mikroreversibilität)

Austauschsymmetrie:

$$\sigma\left(\vec{p}', \vec{p}_1' \rightarrow \vec{p}, \vec{p}_1\right)$$

$$= \sigma\left(\vec{p}_1', \vec{p}' \rightarrow \vec{p}_1, \vec{p}\right)$$

auslaufender Fluss:

$$\dot{N}_{\text{out}} = \rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p},t)\int d^3p_1\,\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p}_1,t)\,V_{\text{eff}}$$

Stoßrate für Teilchen mit $(\vec{r},\vec{p}_1)$

V_{eff}: das effektive Volumen in dem die Teilchen pro Zeiteinheit stoßen

$$V_{\text{eff}} = \int d^3p'\,d^3p_1'\,\sigma(\vec{p},\vec{p}_1 \to \vec{p}',\vec{p}_1')\underbrace{\frac{1}{m}\left|\vec{p}-\vec{p}_1\right|}_{v_{\text{rel}}}$$

$$\dot{N}_{\text{out}} = \iiint d^3p_1\,d^3p'\,d^3p_1'\,\sigma(\vec{p},\vec{p}_1 \to \vec{p}',\vec{p}_1')$$
$$\times\frac{1}{m}\left|\vec{p}-\vec{p}_1\right|\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p},t)\,\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p}_1,t)$$

analog einlaufender Fluss:

$$\dot{N}_{\text{in}} = \iiint d^3p'\,d^3p_1'\,d^3p_1\,\sigma(\vec{p}',\vec{p}_1' \to \vec{p},\vec{p}_1)$$
$$\times\frac{1}{m}\left|\vec{p}'-\vec{p}_1'\right|\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p}',t)\,\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p}_1',t)$$

Impuls- und Energieerhaltung im elastischen Stoß:

$$\left|\vec{p}-\vec{p}_1\right| = \left|\vec{p}\,'-\vec{p}_1\,'\right|$$

$$\dot{N}_{\text{in}} = \iiint d^3p_1\, d^3p'\, d^3p_1'\, \boxed{\sigma(\vec{p},\vec{p}_1 \to \vec{p}\,',\vec{p}_1\,')}$$
$$\times \frac{1}{m} \boxed{\left|\vec{p}-\vec{p}_1\right|}\, \underbrace{\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p}\,',t)}_{\rho^{(1)}\,'}\, \underbrace{\rho^{(1)}(\vec{r}_1,\vec{p}_1\,',t)}_{\rho^{(1)}(1')}$$

$\to$ Boltzmann Gleichung:

$$\frac{\partial \rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p})}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial \rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p})}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{p}} \cdot \frac{\partial \rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p})}{\partial \vec{p}} =$$
$$= -\iiint d^3p_1\, d^3p'\, d^3p_1'\, \sigma(\vec{p},\vec{p}_1 \to \vec{p}\,',\vec{p}_1\,')$$
$$\times \frac{1}{m}\left|\vec{p}-\vec{p}_1\right| \left(\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p},t)\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p}_1,t) - \rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p}\,',t)\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p}_1\,',t)\right)$$

Boltzmann Gleichung::

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{L}^{(1)}\right)\rho^{(1)}(1) = \left(\frac{\partial}{\partial t}\rho^{(1)}(1)\right)_{\text{coll}}$$

„Stoßterm“:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\rho^{(1)}(1)\right)_{\text{coll}} = -\iiint d^3p_1\, d^3p'\, d^3p_1'\, \sigma(\vec{p},\vec{p}_1 \to \vec{p}',\vec{p}_1')$$

$$\times v_{\text{rel}}\left(\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p},t)\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p}_1,t) - \rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p}',t)\rho^{(1)}(\vec{r},\vec{p}_1',t)\right)$$

$$v_{\text{rel}} = \frac{1}{m}\left|\vec{p}-\vec{p}_1\right|$$

- Wechselwirkung mit „Umgebung“
- Approximation für Einfluss der Zweiteilchen-Prozesse der BBGKY Hierarchie auf reduzierte Einteilchen-Dichte

3.7 Boltzmann‘sches H-Theorem

Standardnotation in kinetischer Theorie:

$$\rho^{(1)}(1) \equiv f(\vec{r}, \vec{p}, t)$$

Funktion $H(t)$:

$$H(t) = -\int\int d^3r\, d^3p\, f(\vec{r}, \vec{p}, t) \ln(f(\vec{r}, \vec{p}, t))$$

Erinnerung Entropie:

$$S = k_B \langle \ln \Omega \rangle = -k_B \int d^{3N}r \int d^{3N}p\, \rho(q,p) \ln \rho(q,p)$$

$$\Rightarrow H(t) = \frac{S^{(1)}(t)}{k_B}$$

$S^{(1)}(t)$: „Entropie“-ähnliche Funktion für die Einteilchen-Dichte

H-Theorem:

$$\frac{dH(t)}{dt} \text{ ist eine positiv-semidefinite Funktion}$$

Analogie zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik!

Beweis:

$$\frac{d}{dt}H(t) = -\int\int d^3r\, d^3p\, \frac{\partial f}{\partial t}\left(\ln f + 1\right)$$

$$= +\iint d^3r d^3p \left(\dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{p}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \right) \left(\ln f + 1\right)$$

$$+ \iint\iint\int d^3r\, d^3p\, d^3p_1\, d^3p'\, d^3p_1'\, \sigma \frac{1}{m} \left|\vec{p} - \vec{p}_1\right|$$

$$\times (f\, f_1 - f'\, f_1')\left(1 + \ln f\right)$$

1. Term:

$$\iint d^3r\, d^3p \left(\dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{p}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \right) (\ln f + 1)$$

$$= -\int d^3p\, \dot{\vec{r}} \cdot \int d^3r \frac{\partial}{\partial \vec{r}} (f \ln f) - \int d^3r\, \dot{\vec{p}} \cdot \int d^3p \frac{\partial}{\partial \vec{p}} (f \ln f)$$

$$= 0$$

da: $\left. f \right|_{\substack{\text{Oberfläche} \\ \|(\vec{r},\vec{p})\| \to \infty}} = \left. f \ln f \right|_{\substack{\text{Oberfläche} \\ \|(\vec{r},\vec{p})\| \to \infty}} = 0$

2. Term:

$$\iint \iint \int d^3r\, d^3p\, d^3p_1\, d^3p'\, d^3p_1'\, \sigma \underbrace{\frac{1}{m} \left| \vec{p} - \vec{p}_1 \right|}_{v_{\text{rel}}} (f\, f_1 - f'\, f_1') (1 + \ln f)$$

2. Term mit Austauschsymmetrie $\vec{p} \leftrightarrow \vec{p}_1$

$$= \frac{1}{2} \iint \iint \int d^3r\, d^3p\, d^3p_1\, d^3p'\, d^3p_1'\, \sigma \frac{1}{m} |\vec{p} - \vec{p}_1|$$

$$\times (f\ f_1 - f'\ f_1')\left(2 + \ln\left(f\ f_1\right)\right)$$

mit Zeitumkehrsymmetrie $\vec{p}, \vec{p}_1 \leftrightarrow \vec{p}', \vec{p}_1'$

$$= \frac{1}{4} \iint \iint \int d^3r\, d^3p\, d^3p_1\, d^3p'\, d^3p_1'\, \sigma \frac{1}{m} |\vec{p} - \vec{p}_1|$$

$$\times (f\ f_1 - f'\ f_1')\left(\ln\left(f\ f_1\right) - \ln\left(f'\, f_1'\right)\right)$$

da: $(x-y)(\ln x - \ln y) \geq 0 \qquad \Rightarrow \dfrac{dH(t)}{dt} \geq 0$

Gleichgewicht:

$$\frac{dH(t)}{dt} = 0 \qquad \Leftrightarrow f\ f_1 = f'\ f_1'$$

$\rightarrow$ Maxwell-Boltzmann Verteilung:

$$f^0(\vec{r}, \vec{p}) = n_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{|\vec{p}|^2}{2m\, k_B T} \right)$$

f^0 : Gleichgewichtsverteilung

$$\Rightarrow f\ f_1 - f'\, f_1' \sim \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \boxed{(p^2 + p_1^2)} \right) - \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \boxed{(p'^2 + p_1'^2)} \right)$$

$$\Rightarrow f\ f_1 - f'\, f_1' = 0$$

Energieerhaltung