

Nichtgleichgewicht und H-Theorem.

Betrachte geschlossenes Quantensystem mit Mikrozuständen r , Eigenzustände zu $\hat{H}_0$ mit Eigenwert E_r . $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ beinhaltet Störung $\hat{V} \rightarrow$ Übergangswahrscheinlichkeiten (s. QM).

$$W_{rr'} = \frac{\text{Wahrsch. f. Übergang } r \rightarrow r'}{\text{Zeit}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle r | \hat{V} | r' \rangle|^2 \delta(E_r - E_{r'}) = W_{r'r}$$

P_r sei Wahrsch. dafür, dass sich das System in Zustand r befindet.

Mastergleichung:

$$\frac{dP_r(t)}{dt} = - \underbrace{\sum_{r'} W_{rr'} P_r}_{\text{System verlässt Zustand } r} + \underbrace{\sum_{r'} W_{r'r} P_{r'}}_{\text{System kommt aus Zustand } r'} = \sum_{r'} W_{rr'} (P_{r'} - P_r)$$

Betrachte $H(t) = \sum_r P_r \log P_r$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{dH}{dt} &= \sum_r (\dot{P}_r \log P_r + P_r \dot{\log P_r}) = \frac{1}{2} \left(\sum_r \dot{P}_r \log(e P_r) + \sum_{r'} \dot{P}_{r'} \log(e P_{r'}) \right) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{r,r'} W_{rr'} (P_r - P_{r'}) (\log(e P_r) - \log(e P_{r'})) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{r,r'} \underbrace{W_{rr'} P_r}_{\geq 0} \underbrace{\left(1 - \frac{P_{r'}}{P_r}\right) \log\left(\frac{P_{r'}}{P_r}\right)}_{(1-x) \log x \leq 0 \quad \forall x > 0} \end{aligned}$$

$\Rightarrow \frac{dH(t)}{dt} \leq 0$ H-Theorem: hierdurch wird eine Zeitrichtung ausgezeichnet, die Mastergleichung ist nicht zeitumkehrinvariant!

Relation zur Entropie: $S = -\log H = -\log \sum_r P_r \log P_r$ für abgeschlossenes System
Gleichgewicht: $\frac{dH}{dt} = 0$, also H hat Minimum $\Rightarrow S$ ist maximal

$H=0$, wenn $P_r = P_{r'} \quad \forall r, r'$ und somit $E_r = E_{r'}$: alle Mikrozustände gleichwahrscheinl., in Einklang mit der Definition des mikrokanonischen Ensembles.

Herleitung einer solchen Mastergleichung? Starte mit Dichteoperator $\hat{\rho} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i| = \hat{\rho}(t)$

$\Rightarrow$ da $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |i\rangle = \hat{H} |i\rangle \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]$ von Neumann-Gl.

$\Rightarrow P_r(t) = \langle r | \hat{\rho}(t) | r \rangle$.

Nun ist $\hat{g}(t+dt) = \exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt) \hat{g}(t) \exp(\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt)$

$$\Rightarrow P_r(t+dt) = \langle r | \hat{g}(t+dt) | r \rangle = \sum_{r', r''} \langle r | \exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt) | r' \rangle g_{r'r''} \langle r'' | \exp(\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt) | r \rangle$$

nach Erweitern mit $1 = \sum_{r'} |r'\rangle \langle r'|$ und $\sum_{r''} |r''\rangle \langle r''|$, $g_{r'r''} = \langle r' | \hat{g}(t) | r'' \rangle$.

Ein Makrozustand beinhaltet viele Zwischenzustände $|r'\rangle, |r''\rangle \Rightarrow$ Annahme, dass sich die Phasen $\langle r | \exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt) | r' \rangle$ statistisch wegmitteln, wenn $r' \neq r''$

$$\Rightarrow P_r(t+dt) \approx \sum_{r'} \underbrace{|\langle r | \exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt) | r' \rangle|^2}_{W_{r,r'} dt} P_{r'}(t) \quad \underbrace{\quad}_{= \delta_{r,r'}}$$

Aus $\frac{dP_r}{dt} = \frac{P_r(t+dt) - P_r(t)}{dt} = \sum_{r'} W_{r,r'} P_{r'}(t) - \sum_{r'} W_{r,r'} P_r(t)$ folgt die M-Gl.

Die Boltzmann-Gleichung.

Mikrozustand eines idealen Gases aus N Teilchen: $r = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$

Betrachte Wahrscheinlichkeitsdichte für einzelnes Teilchen

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t), \text{ so dass } f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p = \left\{ \begin{array}{l} \# \text{ Teilchen im Phasenraum-} \\ \text{volumen } d^3r d^3p \text{ um } \vec{r}, \vec{p} \end{array} \right\}$$

Bilanzgleichung für f : verdünntes Gas, so dass $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$

Typische Bedingungen: $\approx 3 \times 10^{19}$ Gasmoleküle / cm^3 . Nehmen wir $d^3r \approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \sim \# \text{ Moleküle}$ in d^3r immer noch $\approx 3 \times 10^{19}$

Normierung: $\int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p = N.$

Sind Moleküle gleichmäßig im Raum verteilt, dann: $\int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p = \frac{N}{V}.$

Ziel: Berechnung f für bestimmte Art der Wechselwirkung. $\lim_{t \rightarrow \infty} f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ beinhaltet dann alle Information des Systems im Gleichgewicht. f ist zeitabhängig, da Moleküle ein best. Volumen verlassen oder betreten. Zuerst Annahme, dass keine Kollisionen stattfinden:

Molekül mit Koordinaten $(\vec{r}, \vec{p})$ zur Zeit t hat $(\vec{r} + \vec{v} \delta t, \vec{p} + \vec{F} \delta t)$ @ $t + \delta t$

$\Rightarrow$ alle Moleküle in $d^3r d^3p$ um Punkt $\vec{r}, \vec{p}$ @ t werden in $d^3r' d^3p'$ um $(\vec{r} + \vec{v} \delta t, \vec{p} + \vec{F} \delta t)$ @ $t + \delta t$ sein $\Rightarrow$ Liouvillegl. sagt, dass $d^3r' d^3p' = d^3r d^3p$ und damit

$$f(\vec{r} + \vec{v} \delta t, \vec{p} + \vec{F} \delta t, t + \delta t) d^3 r' d^3 p' = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 r d^3 p$$

wird zu $f(\vec{r} + \vec{v} \delta t, \vec{p} + \vec{F} \delta t, t + \delta t) = f(\vec{r}, \vec{p}, t)$

Sind Kollisionen vorhanden, so erhalten wir

$$f(\vec{r} + \vec{v} \delta t, \vec{p} + \vec{F} \delta t, t + \delta t) = f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \delta t$$

Molekül habe Stoss-
querschnitt σ . Stösse
können Moleküle stark
auslenken, und somit
die Bilanzgleichung
stören.

$$\delta t \rightarrow 0: \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \nabla_{\vec{r}} + \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}} \right) f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

↑ Gradienten in $\vec{r}$ & $\vec{p}$

Bilanzgleichung für Kollisionen: Annahme, dass $d^3 r d^3 p$ so klein ist, dass jede Kollision das Teilchen aus $d^3 r d^3 p$ herausschiesst. Gleichzeitig kommen andere Teilchen aufgrund Kollisionen von einem anderen Teilvolumen hinzu:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \delta t = \left\{ \begin{array}{l} \# \text{ Kollisionen zwischen } t \text{ \& } t + \delta t, \\ \text{bei denen eines der originalen} \\ \text{Moleküle aus } d^3 r d^3 p \text{ fliegt} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \# \text{ Kollisionen, bei denen} \\ \text{am Ende ein Teilchen} \\ \text{nach } d^3 r d^3 p \text{ kommt} \end{array} \right\} \delta t = (\bar{R} - R) \delta t$$

Wir nehmen nur binäre Kollisionen an:

$$\{ \text{Anzahl Stösse pro Zeit} \} = \{ \text{Wirkungsquerschnitt} \} \times \underbrace{\left\{ \begin{array}{l} \text{Strömungsdichte} \\ \text{stossender} \\ \text{Teilchen} \end{array} \right\}}_{\vec{j}} \times \underbrace{\left\{ \begin{array}{l} \text{Anzahl} \\ \text{gestoßener} \\ \text{Teilchen} \end{array} \right\}}_{f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 r d^3 p}$$

Für endliches Geschwindigkeitsintervall ist $\vec{j} = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 p$

Für Anzahl der Stösse ist Relativgeschwindigkeit $V = \left| \frac{\vec{p}}{m} - \frac{\vec{p}'}{m} \right|$ wichtig $\Rightarrow \vec{j} = V f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 p$

Für Wirkungsquerschnitt im endlichen Raumwinkel ist $d\sigma = \frac{d\Omega}{4\pi} d\Omega$

Wenn wir anschließend über alle $\vec{p}'$ und $d\Omega$ integrieren, erhalten wir die Boltzmann-Gl:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \nabla_{\vec{r}} + \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}} \right) f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \int d^3 p' \int d\Omega V \frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} \times \left(f(\vec{r}, \vec{p}', t) f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}', t) \right)$$

Sei f gleichverteilt ($\vec{r}$ -unabh.), kräftefreier Fall $\vec{F} = 0$ und Gleichgewichtszustand $\Rightarrow$ linke Seite verschwindet. Da $d\sigma/d\Omega \neq 0$ muss Klammersausdruck im Integral verschwinden

$$\Rightarrow f_0(\vec{p}) f_0(\vec{p}') - f_0(\vec{p}'') f_0(\vec{p}_1'') = 0$$

$$\underbrace{\log f_0(\vec{p}) + \log f_0(\vec{p}')}_{\text{vor Stoss}} = \underbrace{\log f_0(\vec{p}'') + \log f_0(\vec{p}_1'')}_{\text{nach Stoss}} \Rightarrow \text{Erhaltungsgrösse}$$

Erhaltungsgrössen beim elast. Stoss, die nur durch Geschwindigkeiten ausgedrückt werden, sind kinet. Energie & linearer Impuls (also nicht Drehimpuls):

$$m(\vec{v} + \vec{v}_1) = m(\vec{v}' + \vec{v}_1') \quad \& \quad \frac{m}{2}(\vec{v}^2 + \vec{v}_1^2) = \frac{m}{2}(\vec{v}'^2 + \vec{v}_1'^2)$$

Allgemeinste Erhaltungsgrösse, die daraus entstehen kann, ist die Linearkombination

$$\log f_0(\vec{v}) = a + \vec{b} \cdot \vec{v} + C \vec{v}^2$$

$$\Rightarrow \text{für mittlere Geschwindigkeit folgt } \langle \vec{v} \rangle \propto \int f_0 \cdot \vec{v} d^3v \propto \vec{b}$$

Betrachte Inertialsystem, in dem $\langle \vec{v} \rangle = 0$ verschwindet.

$$\Rightarrow \text{damit } f_0(\vec{v}) = N \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) \text{ mit der bel. Konstante } \beta: \text{Maxwellverteilung}$$

Durch Integration folgt

$$\frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} \beta \Rightarrow \text{Vgl. mit Äquipartitionstheorie } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Die Berechnung von Stössen bildet einen zentralen Teil der kinetischen Gastheorie, aber auch der fortgeschrittenen Quantenmechanik.

Stossnäherung: seien die Abweichungen von f_0 klein: $f(\vec{r}, \vec{p}, t) = f_0(\vec{p}) + \delta f(\vec{r}, \vec{p}, t)$

$$\Rightarrow \int d\vec{p}_1 \int d\vec{p}_2 \int d\vec{p} \frac{d\delta}{d\tau} \left(f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) f(\vec{r}, \vec{p}_2, t) - f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) \right) \approx - \frac{\delta f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\tau}$$

muss von der Ordnung δf sein. τ muss die Dimension einer Zeit haben.

Abschätzung von τ : $\int \frac{d\delta}{d\tau} d\vec{p} \approx \delta$; $\int f_0(\vec{p}) d^3p \approx n = \frac{N}{V}$; Relativgeschw. $V \approx \langle v \rangle$

$$\Rightarrow \frac{1}{\tau} \approx \langle v \rangle n \delta$$

τ ist also die mittlere Stosszeit zwischen Gasteilchen.