11 Statistische Mechanik: Kinetik

(Wir stellen die permanente ungeordnete Bewegung der Teilchen (eines Gases) in den Vordergrund unserer Betrachtungen)

11.1 Verteilungsfunktion im Phasenraum

- Betrachte große Zahl (zunächst nicht-wechselwirkender) Teilchen in Vol. V ($N \sim 10^{23}$!)
- Jedes davon ist charakterisiert durch $\bar{q}$ & $\bar{p}$.
- Betrachte kleines Volumen $\Delta q^3 \Delta p^3$ im Phasenraum.
- Darin seien ΔN Teilchen (immer noch $\Delta N \gg 1$, obwohl $\Delta q, \Delta p \ll q_{typical}, p_{typical}$)

Def.: Verteilungsfkt.: (anschaulich: "Dichte" im Phasenraum)

$$f(\bar{q},\bar{p},t) = \underbrace{\lim_{\Delta q, \Delta p \to \text{"}0\text{"}}} \frac{\Delta N}{\Delta q^3 \Delta p^3}$$

Dies ist kein math. Limes! Wir müssen $\Delta q, \Delta p$ groß genug lassen, damit $\Delta N \gg 1$. Mit anderen Worten: Wir betrachten nur Systeme, wo dieser "Kompromiss" möglich ist.

- Es gilt offensichtlich:

$$N = \int_V d^3q \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \, f(\bar{q},\bar{p},t) \qquad \text{(Gesamtteilchenzahl)}$$

$$n(\bar{q},t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \, f(\bar{q},\bar{p},t) \qquad \text{(Teilchendichte am Ort } \bar{q}\text{)}$$

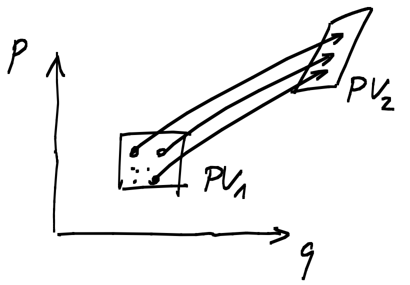
- Uns interessiert die zeitliche Entwicklung von f.

- f ist die "Dichte" des Teilchenstroms im Phasenraum. Dieser "Strom" gehorcht der Hamilton-Dynamik und unterliegt somit dem S.v. Liouville. Also ändert sich f <u>entlang der Stromlinien</u> nicht:

$$0 = \underset{\substack{\uparrow}}{\frac{df}{dt}} = \frac{\partial f}{\partial t} + (\vec{\nabla}_q f)\cdot \dot{\vec{q}} + (\vec{\nabla}_p f)\cdot \dot{\vec{p}}$$

Ableit. entlang Phasenraum-Trajektorie (analog zur "Materialableitung" der Hydrodynamik)

[anders gesagt: inkompressible Strömung im Phasenraum]



<u>Mit Hamilton folgt:</u>

$$0 = \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + (\vec{\nabla}_q f)\cdot \frac{\vec{p}}{m} + (\vec{\nabla}_p f)\cdot \underset{\substack{\uparrow \\ \text{äuß. Kraft, z.B. } m\vec{g}}}{\vec{F}}$$

<u>Entscheidender neuer Schritt:</u>

Wir lassen <u>Stöße zwischen den Teilchen</u> zu. $\Rightarrow$ Es kommt vor, dass ein Teilchen auf dem Weg von PV_1 nach PV_2 die "nicht-ww." Trajektorie verlässt und nie in PV_2 ankommt. $\Rightarrow$ $\underline{\underline{\frac{df}{dt} \neq 0}}$!

Also: $$\frac{\partial f}{\partial t} = \underbrace{-(\vec{\nabla}_q f)\cdot \frac{\vec{p}}{m}} \underbrace{- (\vec{\nabla}_p f)\cdot \vec{F}} + \underbrace{\frac{df}{dt}}$$

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Diff.}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{äuß. Kraft}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Collision}}}$$

Dies ist bereits eine (sehr allgemeine) Form der Boltzmann-Gl.

11.2 Boltzmann-Gleichung

- Man spricht meist erst von Boltzmann-Gl., wenn man den Kollisionsterm $\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}$ spezifiziert hat. Dies wollen wir jetzt tun.

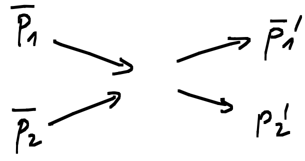
- <u>Annahmen:</u> – starke Verdünnung (d.h. nur binäre Stöße)
  – Unabhängigkeit der stoßenden Teilchen ≡ "Stoßzahlansatz" ≡ ≡ "molecular Chaos"

  <u>D.h.:</u> Zahl d. Teilchenpaare am Ort $\bar{q}$ (im Vol. Δq^3) mit Impulsen $\bar{p}_1$ (im "Vol." Δp^3) und $\bar{p}_2$ (entspr. im Vol. Δp^3) ist $\sim f(\bar{q}, \bar{p}_1, t) \cdot f(\bar{q}, \bar{p}_2, t)$

- <u>Zur Anschauung:</u> Man denke an harte Kugeln, deren Stöße wir in TP1 bereits analysiert haben. Aber andere <u>kurzreichweitige</u> WW sind auch OK.

- Jetzt betrachten wir den ersten, oben bereits erwähnten Effekt:
"Ein Teilchen (mit Impuls $\bar{p} = \bar{p}_1$) stößt anderes Teilchen (mit Impuls $\bar{p}_2$) und verschwindet dadurch aus "unserem" Vol. $\Delta q^3 \Delta p^3$":

$$\Rightarrow \left(\frac{df}{dt}\right)^{(a)}(\bar{q}, \bar{p}_1, t) = \underset{\text{"Verschwinden"}}{\underset{\uparrow}{-}} \int d^3\bar{p}_2 \; "\left(\int_{\bar{p}_1', \bar{p}_2'}\right)" \; \underbrace{T(\bar{p}_1, \bar{p}_2, \bar{p}_1', \bar{p}_2')}_{\uparrow} f(\bar{q}, \bar{p}_1, t) f(\bar{q}, \bar{p}_2, t)$$

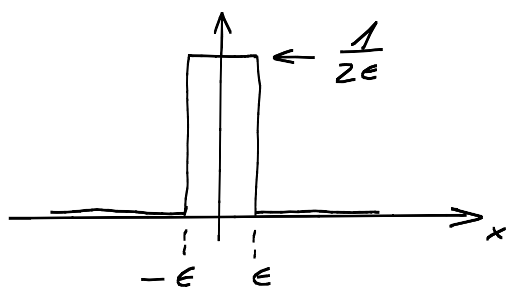


- Ausdruck, welcher spezifiziert, wie oft Koll. von "$\bar{p}_1$ & $\bar{p}_2$" zu "$\bar{p}_1'$ & $\bar{p}_2'$" führt.
- Hängt von Details der Dynamik ab
("Collision kernel")
↑
"Integrationskern"

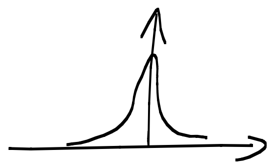
- "$\left(\int_{\bar{p}_1' \bar{p}_2'}\right)$" ist im Moment schwer hinzuschreiben, weil wir natürlich nur über die von Impuls & Energieerhaltung <u>erlaubten</u> Impulse integrieren wollen. Dazu:

M10 – Die δ-Funktion (nur sehr grob)

- Sei $\delta_\epsilon(x)$ def. durch:



- Dies ist so gebaut, dass: $\int \delta_\epsilon(x)\,dx = 1$ & $\delta_\epsilon(x) \xrightarrow[\epsilon \to 0]{} 0$ (für jedes $x \neq 0$)
- Die spezielle Kastenform ist hierbei unwichtig. Wir hätten ebenso



etc. nehmen können.

- Wirklich sehr grob ist "$\delta(x) = \lim_{\epsilon \to 0} \delta_\epsilon(x)$".
- Etwas besser: $\delta(x)$ ist def. durch 1) $\delta(x) = 0$ falls $x \neq 0$
  2) $\int \delta(x)\,dx = 1$
- Besser: δ ist Funktional: $f \longmapsto \int f(x)\,\delta(x-x_0)\,dx = f(x_0)$

M10

- Wir schreiben: $\delta^3(\bar{x}) = \delta(x^1)\,\delta(x^2)\,\delta(x^3)$ etc.
- Also:

$$\left(\frac{df_1}{dt}\right)^{(a)} = -\int d^3\bar{p}_2\, d^3\bar{p}_1'\, d^3\bar{p}_2'\, \underbrace{\delta^4(P_f - P_i)}_{\equiv\, \delta(E_f - E_i)\,\delta^3(\bar{p}_f - \bar{p}_i)}\, \tau(\bar{p}_1, \bar{p}_2, \bar{p}_1', \bar{p}_2')\, f_1 f_2$$

mit, z.B., $E_i = E_1 + E_2 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m}$

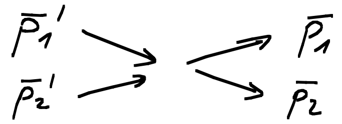
$E_f = E_2' + E_2' = \ldots$

und mit $f_1 \equiv f(\bar{q}, \bar{p}_1, t)$ etc.

- Diese Formulierung ist wichtig, weil wir jetzt die "Symmetrie" $\bar{p}_1 \bar{p}_2 \leftrightarrow \bar{p}_1' \bar{p}_2'$ so deutlich wie möglich gemacht haben.
(Wir integrieren nicht über $\bar{p}_1$, aber auch das könnten wir im Prinzip.)

- Es ist jetzt offensichtlich, wie Teil "(B)" aussieht, der die Streuung eines "fremden" Teilchens in "unser" $\Delta q^3 \Delta p^3$ beschreibt:

$$\left(\frac{df_1}{dt}\right)^{(B)} = + \int d^3\bar{p}_2\, d^3\bar{p}_1'\, d^3\bar{p}_2'\, \delta^4(P_f - P_i)\, \tau(\bar{p}_1', \bar{p}_2', \bar{p}_1, \bar{p}_2)\, f_1' f_2'$$



(mit $f_1' = f(\bar{q}, \bar{p}_1', t)$ etc.)

- Fakt: Zeitumkehrinvarianz der Streudynamik (klass. & quant. mech!) bedeutet:

$$\tau(\bar{p}_1', \bar{p}_2', \bar{p}_1, \bar{p}_2) = \tau(\bar{p}_1, \bar{p}_2, \bar{p}_1', \bar{p}_2')$$

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{Coll.} = \int d^3\bar{p}_2\, d^3\bar{p}_1'\, d^3\bar{p}_2'\, \delta^4(P_f - P_i)\, \tau(\bar{p}_1, \bar{p}_2, \bar{p}_1', \bar{p}_2')\, (f_1' f_2' - f_1 f_2)$$

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} = (\,..\,)_{Diff.} + (\,..\,)_{Force} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Coll.}} \quad \text{Boltzmann-eq.}$$

Ohne Beweis: Man kann (mit einiger Mühe aber ohne neue Ideen) die rechte Seite durch den Wirkungsquerschnitt für die 2-Teilchen-Kollision ausdrücken:

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{Coll.} = \int d^3\bar{p}_2 \underbrace{\int d\Omega}_{\text{Int. über Streuwinkel im Schwerpkts.-system}} |\bar{v}_1 - \bar{v}_2|\, \frac{d\sigma}{d\Omega}(\bar{p}_1, \bar{p}_2, \Omega)\, (f_1' f_2' - f_1 f_2)$$

↳ Fasano/Marmi

11.3 Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung

- Sei zunächst zur Vereinfachung $\bar{F} = 0$ und $f(\bar{q},\bar{p},t) = f(\bar{p},t)$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial f(\bar{p}_1,t)}{\partial t} = \int\limits_{\bar{p}_2,\bar{p}_1',\bar{p}_2'} \delta^4(\cdot\cdot)\cdot\tau\cdot(f_1'f_2' - f_1 f_2)$$

- Gleichgewicht (also Zeitunabhängigkeit von f) ist gegeben, falls

$$f_1 f_2 = f_1' f_2'$$

bzw. $\ln f(\bar{p}_1) + \ln f(\bar{p}_2) = \ln f(\bar{p}_1') + \ln(\bar{p}_2')$.

[Dies ist im Moment nur hinreichend!]

- Das obige hat die Form eines Erhaltungssatzes für $2 \to 2$ Prozesse (vgl. $E_1 + E_2 = E_1' + E_2'$).
- Wenn wir eine Erhaltungsgröße $\chi(\bar{p})$ kennen und f durch $\ln f(\bar{p}) = \text{const.} \times \chi(\bar{p})$ definieren, erhalten wir also stets eine Gleichgewichts-Verteilung.
- Der allgemeinste Ansatz für f ist somit

$$\ln f(\bar{p}) = \sum_i \chi_i(\bar{p}) \qquad [\chi_i - \underline{\text{alle}} \text{ Erhaltungsgrößen}].$$

- Im allg. Fall erhalten sind nur: 1, $\bar{p}$ (also p_1, p_2, p_3) und $E = \bar{p}^2/2m$.

$$\Rightarrow \ln f = a + b p_1 + c p_2 + d\cdot p_3 + e\cdot \bar{p}^2/2m$$

$$= -A(\bar{p}-\bar{p}_0)^2 + \ln C$$

[nach entsprechender Umdef. $a \cdots e \to A, C, (p_0)_1, (p_0)_2, (p_0)_3$]

$$\Rightarrow \boxed{f(\bar{p}) = C e^{-A(\bar{p}-\bar{p}_0)^2}}$$

- <u>Zur Bedeutung der einzelnen Koeffizienten:</u>

  - $\bar{p}_0$ ist der Mittelwert des Impulses ($\bar{p}_0 = 0$ in festem "Kasten")

    (Allg. Def.: $\langle F \rangle = \int F(\bar{p}) f(\bar{p}) d^3\bar{p} \Big/ \int f(\bar{p}) d^3\bar{p}$) [Herleitung $\to$ Üb.]

* siehe Einschub S. 85

– Ebenso, mit $[\bar{F}(\bar{p}) = \bar{p}] \to [F(\bar{p}) = \frac{\bar{p}^2}{2m}]$ folgt aus einfacher Integration (jetzt mit $\bar{p}_0 = 0$)

$$\varepsilon \equiv \left\langle \frac{\bar{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{4Am} .$$

Wir definieren $\boxed{\frac{1}{2} kT \equiv \varepsilon / n_f} = \frac{1}{4Am} \Rightarrow A = \frac{1}{2mkT}$

Zahl d. Freiheitsgrade, hier $n_f = 3$

(Dies ist nur unsere erste, nicht die einzige Def. von T. $k = k_{\text{Boltzmann}}$ ist reine Konvention. Die "natürliche" Einheit der Temp. ist die der Energie.)

Also: $e^{-A\bar{p}^2} \to e^{-\left(\frac{\bar{p}^2}{2m}\right)/kT} = e^{-E(\bar{p})/kT}$

– Schließlich ist c durch $n = \int d^3\bar{p}\, f(\bar{p})$ fixiert.

$$\Rightarrow \boxed{f(\bar{p}) = \frac{n}{(2\pi m k T)^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{E(\bar{p})}{kT}\right)}$$

<u>Kommentar:</u> Für die Größe $H(t) \equiv \int d^3\bar{p}\, f(\bar{p},t) \ln(f(\bar{p},t))$ kann man zeigen:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \int_{\dots} \delta^4(\dots)\, \tau\, (f_1' f_2' - f_1 f_2) \Rightarrow \frac{dH}{dt} \leq 0$$

$$\left(\frac{dH}{dt} = 0 \Leftrightarrow (f_1' f_2' - f_1 f_2) = 0\right)$$

Dies ist Boltzmanns <u>H-Theorem</u>. H ist eng mit der Entropie & das H-Theorem mit dem 2. Hauptsatz der TD verbunden. Für uns impliziert es vor allem, dass unser Ansatz $(f_1' f_2' - f_1 f_2) = 0$

nicht nur hinreichend sondern auch notwendig für das GG war.
(Beweis des H-Theorems: siehe z.B. Huang; Fasano/Marmi, ...

- Wir können außerdem leicht eine konservative äuß. Kraft, $\bar{F}(\bar{q}) = -\bar{\nabla}_q V(\bar{q})$ zulassen. Wir nennen das oben berechnete f jetzt "f_0" und machen den Ansatz: $f(\bar{q},\bar{p}) = f_0(\bar{p}) \cdot g(\bar{q})$.

- Wir müssen wieder lösen:

$$\underbrace{\frac{\partial f_1}{\partial t}}_{\stackrel{!}{=}0 \text{ (Das ist unsere Forderung)}} = -\frac{\bar{p}_1}{m}\bar{\nabla}_q f_1 - \bar{F}\bar{\nabla}_p f_1 + \underbrace{\int_{\bar{p}_2,\bar{p}_1',\bar{p}_2'} \delta^4(\ldots)\,\tau\,(f_1'f_2' - f_1 f_2)}_{\text{bleibt Null!}}$$

Also:
$$0 = -\frac{\bar{p}}{m}\bar{\nabla}_q\left(f_0(\bar{p})g(\bar{q})\right) + \bar{\nabla}_q V(\bar{q}) \cdot \bar{\nabla}_p\left(f_0(\bar{p})g(\bar{q})\right)$$

Mit $\bar{\nabla}_p f_0(\bar{p}) = -\frac{\bar{p}}{m} \cdot \frac{1}{kT} \cdot f_0(\bar{p})$ folgt

$$0 = -\underbrace{\frac{\bar{p}}{m} f_0(\bar{p})}_{\text{irrelevant!}} \bar{\nabla}_q g(\bar{q}) - \underbrace{\frac{\bar{p}}{m} f_0(\bar{p})}_{\text{irrelevant!}} \cdot \frac{1}{kT} g(\bar{q}) \cdot \bar{\nabla}_q V(\bar{q})$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\bar{\nabla} g}{g} = -\frac{\bar{\nabla} V}{kT} \quad \Rightarrow \quad \bar{\nabla}(\ln g) = -\bar{\nabla}\frac{V}{kT}$$

$$\Rightarrow \quad g = \text{const.} \times \exp\left(-\frac{V}{kT}\right)$$

Also:
$$\boxed{f(\bar{q},\bar{p}) = c \cdot \exp\left(-\frac{E(\bar{q},\bar{p})}{kT}\right)} \qquad \text{mit } E = \frac{\bar{p}^2}{2m} + V(\bar{q})$$

Jetzt durch $N = \int_{\text{Vol.}} d^3\bar{q} \int d^3\bar{p}\, f$ zu bestimmen.

Einschub zum Mittelwert

- Wenn wir eine Größe N mal messen können (z.B. das Gewicht von N Personen), ist es nützlich den "Mittelwert" $\langle F \rangle$ zu definieren:

$$\langle F \rangle \equiv \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} F(i) = \sum_{i=1}^{N} F(i) \Big/ \sum_{i=1}^{N} 1$$

- Dies überträgt sich unmittelbar auf unseren Fall des verdünnten Gases mit Verteilungsfunktion $f(q,p)$ im Phasenraum. Wir betrachten eine Größe F, die von $\bar{p}$ & $\bar{q}$ des jeweiligen Teilchens abhängt:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} F(\bar{p}_i, \bar{q}_i).$$

- Alle Teilchen in einem kleinen Teilvolumen $\Delta p^3 \Delta q^3$ haben mit hinreichender Genauigkeit das gleiche F. Also:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{N} \underbrace{\sum}_{\substack{\text{über alle Teilvolumina } \alpha, \\ \text{zentriert bei } \bar{p}_\alpha, \bar{q}_\alpha}} F(\bar{p}_\alpha, \bar{q}_\alpha) \cdot \underbrace{\left(f(\bar{p}_\alpha, \bar{q}_\alpha) \cdot \Delta p^3 \Delta q^3 \right)}_{\substack{\text{Zahl der Teilchen} \\ \text{in Teilvol. } \alpha}}$$

$$= \frac{1}{N} \int d^3\bar{p}\, d^3\bar{q}\; f(\bar{p},\bar{q})\, F(\bar{p},\bar{q})$$

$$= \int d^3\bar{p}\, d^3\bar{q}\; f(\bar{p},\bar{q})\, F(\bar{p},\bar{q}) \Big/ \int d^3\bar{p}\, d^3\bar{q}\; f(\bar{p},\bar{q})$$

- Falls f & F nicht von $\bar{q}$ abhängen folgt

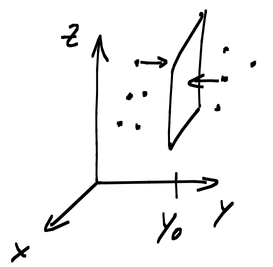
$$\langle F \rangle = V \int d^3\bar{p}\; f(\bar{p})\, F(\bar{q}) \Big/ V \int d^3\bar{p}\, f(\bar{p}).$$

- V kürzt sich und wir erhalten das oben benutzte Ergebnis.
- z.B. Für $\bar{F}(\bar{p}) = \bar{p}$ müssen wir rechnen

$$\langle \bar{p} \rangle_1 = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \int_{-\infty}^{\infty} dp_2 \int_{-\infty}^{\infty} dp_3\; p_1\, C e^{-A\left[(p_1 - p_{1(0)})^2 + \dots + \dots\right]} \right) \Big/ \underbrace{\left(\text{das gleiche mit } p_1 \to 1 \right)}_{\equiv 1}$$

11.4 Diffusion

- Sie wissen schon aus der Exp. physik:



Zahl der Teilchen die von links kommen die Fläche ΔA in Zeit Δt passieren:

$$N_L \sim \frac{1}{6} \underbrace{n(y_0 - \Delta y)}_{\text{relevante Dichte}} \cdot \underbrace{dA \cdot \Delta y}_{\text{relevantes Volumen}}$$

(sehr grober) Faktor für "richtige" Bewegungsrichtung

$\Rightarrow$ Stromdichte:

$$v \equiv \langle |\vec{v}| \rangle$$

$$j_y \approx \frac{N_L - N_R}{\Delta A \Delta t} \sim \frac{1}{6} \frac{\Delta y}{\Delta t} \Big(n(y_0 - \Delta y) - n(y_0 + \Delta y) \Big) \sim \frac{v}{6} \cdot \frac{\partial n}{\partial y} (-2 \Delta y)$$

- Sei λ die mittlere freie Weglänge. Falls wir $\Delta y \ll \lambda$ wählen, unterschätzen wir j_y aufgrund der aus größerer Entfernung kommenden Teilchen, die wir schlicht vergessen. Falls wir $\Delta y \gg \lambda$ wählen, überschätzen wir j_y, da viele Teilchen zwischenzeitlich stoßen und y_0 nicht erreichen. Also: $\quad \Delta y \sim \lambda \quad \Rightarrow \quad j_y \sim -\frac{v \lambda}{3} \cdot \frac{\partial n}{\partial y}$

- Analog für j_x, j_z $\Rightarrow$

$$\boxed{\vec{j} = -D \nabla n} \qquad \Big(D \sim \frac{v\lambda}{3} \text{ ; "Diffusionskonstante"} \Big)$$

- Da Teilchen nicht verloren gehen, gilt die Kontinuitätsgleichung: $\quad \frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}$

(vgl. Hydrodynamik, wo $n \to \rho$ und $\vec{j} \to \rho \vec{v}$)

- $\bar{j}$ einsetzen

$\Rightarrow$ Diffusionsgleichung: $$\boxed{\frac{\partial n(\bar{x},t)}{\partial t} = D \Delta n(\bar{x},t)}$$

Laplace-Operator: $\sum_{i=1}^{3} \left(\frac{\partial}{\partial x^i}\right)^2$

- Eine schöne und anschauliche Lösung ist

$$n(\bar{x},t) = \frac{N}{(4\pi D t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\bar{x}^2}{4Dt}\right)$$

("breitlaufende" 3-dim. Gaußkurve)

<u>Kommentar:</u> Wir bringen <u>keine</u> ordentliche Herleitung der Diffusion aus der Boltzmann-Gl., wollen aber wenigstens sehen, dass unser obiger Diffusionsstrom (bei $\bar{F}=0$ & $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.}=0$) "das Richtige tut":

Also: $$\frac{\partial f}{\partial t} \sim -\frac{\bar{p}}{m} \bar{\nabla}_q f \quad ; \quad n(\bar{q}) = \int d^3\bar{p}\, f(\bar{p},\bar{q})$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial n(\bar{q})}{\partial t} \sim -\bar{\nabla}_q \underbrace{\int d^3\bar{p}\, f(\bar{p},\bar{q}) \cdot \frac{\bar{p}}{m}}_{\langle \bar{v} \rangle n \,=\, \bar{j}} \sim \bar{\nabla}_q \bar{j}(\bar{q},t)$$

(wie oben, nur mit $\bar{x} \to \bar{q}$) ✓