Nichtgleichgewicht und H-Theorem.

Betrachte geschlossenes Quantensystem mit Mikrozuständen r, Eigenzustände zu $\hat{H}_0$ mit Eigenwert E_r. $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ beinhalte Störung $\hat{V} \rightsquigarrow$ Übergangswahrscheinlichkeit (s. QM):

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

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 $H(t) = \sum_r P_r \log P_r$ $\qquad \dot{P}_r \log P_r + \dot{P}_r = \dot{P}_r \log(e P_r)$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dt} = \sum_r \left(\dot{P}_r \log P_r + \dot{P}_r\right) = \frac{1}{2}\left(\sum_r \dot{P}_r \log(eP_r) + \sum_{r'} \dot{P}_{r'} \log(eP_{r'})\right)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{r,r'} W_{rr'} (P_r - P_{r'}) \left(\log(eP_r) - \log(eP_{r'})\right)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{r,r'} \underbrace{W_{rr'} P_r}_{\geq 0} \underbrace{\left(1 - \frac{P_{r'}}{P_r}\right) \log\left(\frac{P_{r'}}{P_r}\right)}_{(1-x)\log x \leq 0 \ \forall x > 0}$$

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

Relation zur Entropie: $S = -k_B H = -k_B \sum_r P_r \log P_r$ für abgeschlossenes System

Gleichgewicht: $\dfrac{dH}{dt} = 0$, also H hat Minimum $\Rightarrow$ S ist maximal

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

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

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

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

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

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

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

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 $r' \neq r''$

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

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

Die Boltzmanngleichung.

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

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

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: $\approx 3\times10^{19}$ Gasmoleküle / cm^3. Nehmen wir $d^3r \approx 10^{-10}$ cm^3 $\leadsto$ # Moleküle in d^3r immer noch $\approx 3\times10^{9}$

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: Berechne f für bestimmte Art der Wechselwirkung. $\lim_{t\to\infty} f(\vec{r},\vec{p},t)$ 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

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

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

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

Molekül habe Stossquerschnitt σ. Stösse können Moleküle stark auslenken, und somit die Bilanzgleichung stören.

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

Gradienten in $\vec r$ & $\vec p$

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

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

Wir nehmen nur binäre Kollisionen an:

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

Für endliches Geschwindigkeitsintervall ist $\vec j = f(\vec r,\vec p_1,t)\,d^3p_1$

Für Anzahl der Stösse ist Relativgeschwindigkeit $V = \left|\frac{\vec p}{m}-\frac{\vec p_1}{m}\right|$ wichtig $\Rightarrow \vec j = V f(\vec r,\vec p_1,t)\,d^3p_1$

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

Wenn wir anschliessend über alle $\vec p_1$ und $d\Omega$ integrieren, erhalten wir die Boltzmanngl.:

$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\vec p}{m}\cdot\nabla_r+\vec F\cdot\nabla_p\right) f(\vec r,\vec p,t) = \int d^3p_1\int d\Omega\, V\,\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega}\times\left(f(\vec r,\vec p\,',t)f(\vec r,\vec p_1{}',t) - f(\vec r,\vec p,t)f(\vec r,\vec p_1,t)\right)}$$

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 Klammerausdruck im Integral verschwinden

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

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

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

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

Allgemeinste Erhaltungsgrösse, die daraus entstehen kann, ist die Linearkombination

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

$\Rightarrow$ 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.

$\Rightarrow$ damit $\underline{f_0(\vec{v}) = \mathcal{N}\exp\left(-\beta\frac{p^2}{2m}\right)}$ mit der bel. Konstante β: <u>Maxwellverteilung</u>

Durch Integration folgt

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

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

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

$$\Rightarrow \int d^3p_1 \int d\Omega\, V\frac{d\sigma}{d\Omega}\left(f(\vec{r},\vec{p}\,',t)\,f(\vec{r},\vec{p}_1\,',t) - f(\vec{r},\vec{p},t)\,f(\vec{r},\vec{p}_1,t)\right) \approx -\frac{\delta f(\vec{r},\vec{p},t)}{\tau}$$

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

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

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

τ ist also die mittlere Stosszeit zwischen Gasteilchen.