

4.2 BBGKY-Hierarchie

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} - \{H_s, f_s\} = \sum_{n=1}^s \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial f_{s+1}}{\partial p_n} \quad (4.12)$$

$s=1, \dots, N$

4.3 Die Boltzmann-Gleichung

4.3.1 „Herleitung“ bzw. Motivation

• Bew. gl. für f_1 . (4.12) \rightarrow

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} - \{H_1, f_1\} = \int dV_2 \frac{\partial V(q_1 - q_2)}{\partial q_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial p_1} \quad (4.13)$$

• Abbildbedingung + „Vergrößerung“

$$f_2(q_1, p_1, q_2, p_2) \rightarrow f_1(q, p_1, t) f_1(q, p_2, t) \quad (4.14)$$

Bem: (i) Annahme: Potential $V(q_1 - q_2)$ hat endliche Reichweite d

\rightarrow für $q_1 - q_2 \gg d$ keine 2-Teilchen-Korrelationen

$\hat{=}$ molekulares Chaos

(ii) Führe ein: Stoßpkt. q der Teilchen mit Ausdehnung d

\rightarrow Vergrößerung der Längenskala } Stoß wird
 „ „ „ Zeitskala } räumlich/zeitlich
 nicht aufgelöst

$\hat{=}$ Irreversibilitätsverlust

• AL-Änderungen:

$$\left. \begin{aligned} \text{(i)} \quad f_1(q, p_1, t) &= f(q, p, t) = f \\ f_i(q, p_i, t) &= f(q, p_i, t) = f_i, \quad i \geq 2 \end{aligned} \right\} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \text{(ii)} \quad \{H_1, f\} &= \frac{\partial H}{\partial q} \cdot \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \cdot \frac{\partial f}{\partial q} & H_1 &= \frac{p^2}{2m} + U(q) \quad \left. \vphantom{\{H_1, f\}} \right\} (4.16) \\ &= -\underline{F} \cdot \nabla_p f - \frac{p}{m} \cdot \nabla_q f & \text{mit } \underline{F} &= -\nabla_q U \dots \text{äußere Kraft} \end{aligned}$$

• Boltzmann-Gl.: (4.15), (4.16) in (4.13)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{m} p \cdot \nabla_q + \underline{F} \cdot \nabla_p \right) f(q, p, t) = \left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{Stoß}}$$

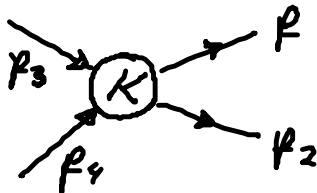
$$\begin{aligned} \text{mit } \left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{Stoß}} &= \int d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 K(p_1, p_2; p_3, p_4) [f_3 f_4 - f f_2] \\ &= G - V \quad \dots \text{Boltzmann'scher Stoßballansatz} \end{aligned} \quad (4.17)$$

$G \int d^3 q d^3 p \dots$ Zahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit in $\int d^3 q d^3 p$ Volumen $d^3 q d^3 p$ hinein-heraus gestreut werden

Bedeutung: Änderung von f durch Stoßprozesse

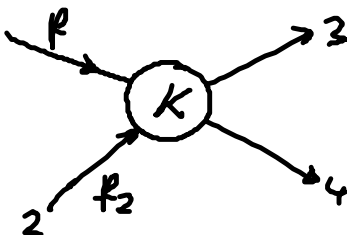
$K(p_1, p_2; p_3, p_4) \dots$ Übergangswahrscheinlichkeit für $p_3, p_4 \rightarrow p_1, p_2$

(i) G (Gewinnterm)



„erzeugt“ Teilchen mit Impuls p

(ii) V (Verlustterm)



„vernichtet“ Teilchen mit Impuls p

(iii) $K(\dots) f_1 f_2 d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 \dots$ Zahl der Stößprozesse pro Zeiteinheit im Volumen $d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4$

• Symmetrien von K :

(i) Vertauschbarkeit der Teilchen:

$$K(p_1, p_2; p_3, p_4) = K(p_2, p_1; p_4, p_3) \quad (4.18)$$

(ii) Isotropie des Raumes: sei $D \in O(3)$

$$K(Dp_1, Dp_2; Dp_3, Dp_4) = K(p_1, p_2; p_3, p_4) \quad (4.19)$$

Inbesondere: $Dp = -p$

(iii) Zeitumkehrinvarianz:

$$K(-p_3, -p_4; -p_1, -p_2) = K(p_1, p_2; p_3, p_4) \quad (4.20)$$

$$(ii)(iii) \longrightarrow K(p_1, p_2; p_3, p_4) = K(p_3, p_4; p_1, p_2) \quad (4.21)$$

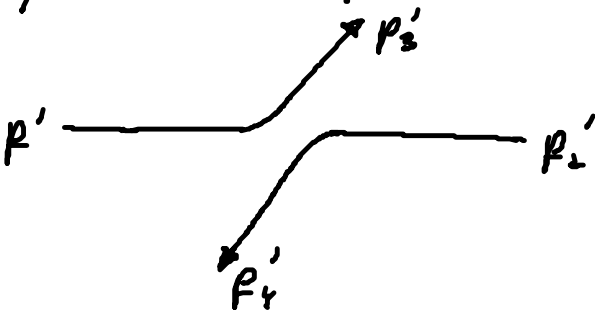
• genaue Herleitung von (4.17) aus BBGKY-Hierarchie:
s. M. Kardar, Statistical Physics of Particles

• Explizite Gestalt des Stoßterms:

(i) Impuls- und Energieerhaltung:

$$K(p_1, p_2; p_3, p_4) \sim \delta(p_1 + p_2 - p_3 - p_4) \delta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_3^2}{2m} - \frac{p_4^2}{2m}\right)$$

(ii) Behandle Stoß im Schwerpt. system (')



Relativ koordinierte: Streuung eines Teilchens am anderen
(vgl. Kepler problem) hier 2 an 1

Intuitiv das Teilchen strahls

$I =$ Zahl der erfüllenden Teilchen 2 mit Impuls p_2 pro Zeit und Fläche

$$= f(q, p_2) d^3 p_2 |v - v_2|$$

$dN(\vec{v}) \dots$ Zahl der pro Zeit in das Raumvolumenelement $d\Omega$ um Richtung \hat{v} gestaute Teilchen



→ differentielle Streugeschwindigkeit:

$$\boxed{\frac{dG}{d\Omega} = \frac{1}{I} \frac{dN}{d\Omega}} \quad (4.23)$$

$$\rightarrow dN = \frac{dG}{d\Omega} I d\Omega$$

z.B.:

$$\rightarrow \text{Verlust } V = - \int dN \underbrace{f(q, p, t)}_{\substack{\text{Dichte der} \\ \text{Teilchen 1}}}$$

$$\stackrel{(4.23)}{=} - \int d\Omega \left| \frac{dG}{d\Omega} \right| I f$$

$$= - \int d\Omega d^3 p_2 \left| \frac{dG}{d\Omega} \right| |v - v_2| f f_2$$

$$G = \dots$$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{Sto\ss}} = \int d^3 p_2 d\Omega \left| \frac{dG}{d\Omega} \right| |v - v_2| \left[\underbrace{f(q, p_3, t) f(q, p_4, t)}_{f_3 f_4} - \underbrace{f(q, p_1, t) f(q, p_2, t)}_{f f_2} \right]} \quad (4.24)$$

Bem.: $f(q, p_3, t) f(q, p_4, t)$

über Erhaltungssätze verknüpft mit p_1, p_2

hier wichtig: nur vor dem Stoß molekulares Chaos

d.h. keine Korrelation in p_3, p_4

4.3.2 Das H-Theorem

Theorem:

Falls $f(q, p, t)$ die Boltzmann-Gleichung erfüllt, gilt für $H(t) = \int d^3q d^3p f(q, p, t) \ln f(q, p, t)$, dass $\frac{dH}{dt} \leq 0$

→ Boltzmann Gl. beschreibt irreversible Vorgänge, ob wohl die zugrunde liegenden mikroskop. Gl. reversible Prozesse erlauben!

Beweis:

$$\frac{dH}{dt} = \int dV \left(\frac{\partial f}{\partial t} \ln f + f \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t} \right)$$

$$= \int dV \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \ln f)$$

$$\stackrel{(\text{G.11})}{=} - \int dV (1 + \ln f) \left(\frac{1}{m} p \cdot \nabla_q + F \cdot \nabla_p \right) f + \int dV \frac{df}{dt} \Big|_{\text{Stoß}} (1 + \ln f)$$

$$= - \int dV \left(\frac{1}{m} p \cdot \nabla_q + F \cdot \nabla_p \right) (f \ln f) + \dots$$

wie bei Zeitableit

↓ ↓

Oberflächenwert = 0

da $f \ln f \rightarrow 0$ für $f \rightarrow 0$

$$\rightarrow \frac{dH}{dt} = - \int d^3q_1 d^3p_1 d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 K(p_1, p_2; p_3, p_4) [f_1 f_2 - f_3 f_4] (1 + \ln f_i)$$

$q = q_1$
 $p = p_1$

K invariant unter $1 \leftrightarrow 2$ und $1 \leftrightarrow 3$
 $3 \leftrightarrow 4$ und $2 \leftrightarrow 4$

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{1}{4} \int d^3q_1 d^3p_1 \dots d^3p_4 \cdot \underbrace{K(\dots)}_{\geq 0} [f_1 f_2 - f_3 f_4] \ln \frac{f_1 f_2}{f_3 f_4}$$

(Wahrscheinlichkeit) ≥ 0 (Zeige für $f_1 f_2 \geq f_3 f_4$)

→ $\frac{dH}{dt} \leq 0$ qed

• Bemerkungen:

(i) $-H \sim$ Informationsentropie

$-H \sim$ Boltzmann-Entropie

für $f = \text{konstant}$ (s. Kap. 5.1)

H-Theorem ist

Bsp. $f =$ Entropie-
zuwachs

(ii) Grad Irreversibilität

(1) Annahme des molekularen Chaos

(2) „Vergrößerung“ der Lage- und
Zeitskala

Verlust an Information
des Systems