Kinetische Theorien

Einführung in die Boltzmann-Gleichung

Christian Thome

Universität des Saarlandes

4. Mai 2011

Übersicht

Wozu überhaupt kinetische Theorien ?

- kinetische Theorie = mikroskopische Theorie von Transportvorgängen
- Erklärung und quantitative Berechnung von Transportphänomenen aus Stoßprozessen von Atomen bzw. Quasiteilchen
- Beschreibung durch Einteilchenverteilungsfunktion und deren zeitlicher Entwicklung

Betrachtete Systeme

- einatomiges klassisches Gas
- $\lambda_T = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mkT}}$ und $v = n^{-1} = \frac{V}{N}$

$$\lambda_T \ll n^{-\frac{1}{3}}$$

trotz mikroskopischer Theorie klassische Beschreibung der Prozesse!

- Stoßdauer $\tau_c \approx \frac{r_c}{\bar{v}}$
- Stoßzeit $\tau \approx \frac{1}{n r_c^2 \bar{v}}$

$\tau_c \ll \tau$ erfüllt, wenn $r_c \ll n^{-\frac{1}{3}}$

Stöße von mehr als 2 Teilchen vernachlässigt

$\Rightarrow$ Boltzmann-Gleichung = kinetische Gleichung für verdünnte Gase

Herleitung der Boltzmann-Gleichung

Definition

Die Einteilchen-Verteilungsfunktion $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ ist definiert durch $f(\vec{x}, \vec{v}, t)d^3xd^3v =$ Zahl der Teilchen, die sich zur Zeit t im Volumenelement d^3x um den Punkt $\vec{x}$ und d^3v um die Geschwindigkeit $\vec{v}$ befinden.

$$\int d^3xd^3vf(\vec{x}, \vec{v}, t) = N$$

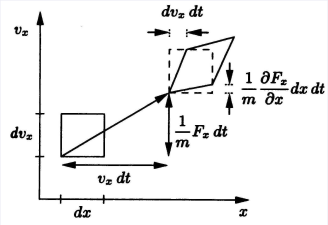
$$f(\vec{x}, \vec{v}, t) = N \int d^3x_2d^3v_2 \ldots \int d^3x_Nd^3v_N\rho(\vec{x}, \vec{v}, \ldots, \vec{x}_N, \vec{v}_N, t)$$

Bemerkung:

- d^3x und d^3v klein gegen makroskopische Abmessungen und mittlere Geschwindigkeit
- ABER: Volumenelemente groß auf mikroskopischer Skala, damit viele Teilchen innerhalb des Elements liegen

Herleitung der Boltzmann-Gleichung

Verfolge Bewegung eines Volumenelements im 6-dim μ-Raum im Zeitintervall $[t, t+dt]$



Volumenerhaltung

Satz von Liouville: $d^3x' d^3v' = d^3x d^3v$

Herleitung der Boltzmann-Gleichung

Für nichtwechselwirkende Teilchen gilt Teilchenzahlerhaltung:

$$f(\vec{x}+\vec{v}dt, \vec{v}+\frac{1}{m}\vec{F}dt, t+dt)d^3x'd^3v' = f(\vec{x},\vec{v},t)d^3xd^3v$$

Entwicklung bis zur ersten Ordnung in dt:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\ \nabla_x + \frac{1}{m}\vec{F}(\vec{x})\ \nabla_v\right] f(\vec{x},\vec{v},t) = 0$$

Einführung von Wechselwirkung in Form von Stößen führt zu Teilchenzahländerung

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\ \nabla_x + \frac{1}{m}\vec{F}(\vec{x})\ \nabla_v\right] f(\vec{x},\vec{v},t) = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Stoß} \qquad (*)$$

Herleitung der Boltzmann-Gleichung

- Zahl der Teilchen, die während dt durch Stoß in d^3xd^3v gestreut werden: $\mathrm{g}d^3xd^3vdt$
- Zahl der Teilchen, die während dt durch Stoß mit Teilchen der Geschwindigkeit $\vec{v}$ herausgestreut werden: $\mathrm{v}d^3xd^3vdt$
- d^3v so klein, dass jeder Stoß hinausführt

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Stoß} = \mathrm{g} - \mathrm{v}$$

Boltzmannscher Stoßzahlansatz

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Stoß} = \int d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 W(\vec{v}, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) \left[f(\vec{x}, \vec{v}_3, t) f(\vec{x}, \vec{v}_4, t) - f(\vec{x}, \vec{v}, t) f(\vec{x}, \vec{v}_2, t)\right]$$

$W(\vec{v}, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) =$ Übergangswahrscheinlichkeit $\vec{v}, \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}_3, \vec{v}_4$

Herleitung der Boltzman-Gleichung

Aus Stoßzahlansatz und (*) folgt:

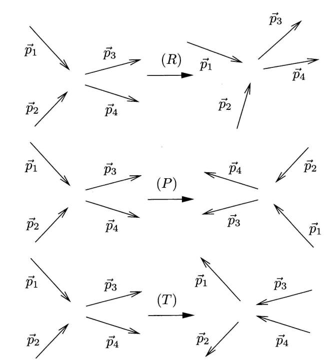
Boltzmann-Gleichung

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\ \nabla_x + \frac{1}{m}\vec{F}(\vec{x})\ \nabla_v\right] f(\vec{x},\vec{v},t) =$$
$$\int d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 W(\vec{v},\vec{v}_2;\vec{v}_3,\vec{v}_4)\left[f(\vec{x},\vec{v}_3,t)f(\vec{x},\vec{v}_4,t) - f(\vec{x},\vec{v},t)f(\vec{x},\vec{v}_2,t)\right]$$

Anmerkung: Molekulares Chaos

Annahme: Zu jedem Zeitpunkt ist Zahl der Teilchen mit $\vec{v}_3$ und $\vec{v}_4$, bzw. $\vec{v}$ und $\vec{v}_2$ unkorreliert. $\Rightarrow$ Statistisches Element

Symmetrieeigenschaften von W



- Vertauschbarkeit der Teilchen: $W(\vec{v},\vec{v}_2;\vec{v}_3,\vec{v}_4) = W(\vec{v}_2,\vec{v};\vec{v}_4,\vec{v}_3)$
- Rotations- und Reflexionsinvarianz: $W(D\vec{v},D\vec{v}_2;D\vec{v}_3,D\vec{v}_4) = W(\vec{v},\vec{v}_2;\vec{v}_3,\vec{v}_4)$
- Inversionssymmetrie: $W(-\vec{v},-\vec{v}_2;-\vec{v}_3,-\vec{v}_4) = W(\vec{v},\vec{v}_2;\vec{v}_3,\vec{v}_4)$
- Zeitumkehrinvarianz: $W(\vec{v},\vec{v}_2;\vec{v}_3,\vec{v}_4) = W(-\vec{v}_3,-\vec{v}_4;-\vec{v},-\vec{v}_2)$
- Zeitumkehr + Inversion: $W(\vec{v}_3,\vec{v}_4;\vec{v},\vec{v}_2) = W(\vec{v},\vec{v}_2;\vec{v}_3,\vec{v}_4)$

Mit Energie- und Impulserhaltungssatz folgt:

$$W(\vec{v}_1,\vec{v}_2;\vec{v}_3,\vec{v}_4) = \sigma(\vec{v}_1,\vec{v}_2;\vec{v}_3,\vec{v}_4)\delta^{(3)}(\vec{p}_1+\vec{p}_2-\vec{p}_3-\vec{p}_4)\delta\left(\frac{\vec{p}_1^2}{2m}+\frac{\vec{p}_2^2}{2m}-\frac{\vec{p}_3^2}{2m}-\frac{\vec{p}_4^2}{2m}\right)$$

Übersicht

Einführung von H und dessen Zeitableitung

Im Folgenden sei: $f_i \equiv f(\vec{x}, \vec{v}_i, t)$ mit $\vec{v}_1 = \vec{v}$

Definition

$$H(\vec{x}, t) = \int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t) \log f(\vec{x}, \vec{v}, t)$$

Zeitableitung, Einsetzen der Boltzmann-Gleichung, Auswertung

$$\dot{H}(\vec{x}, t) = -\nabla_x \int d^3v (f \log f)\vec{v} - I \text{ mit}$$
$$I = \int d^3v_1 d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4)(f_1 f_2 - f_3 f_4)(1 + \log f_1)$$

Mit Symmetrieeigenschaften von W folgt

$$I = \frac{1}{4} \int d^3v_1 d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 W(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4)(f_1 f_2 - f_3 f_4) \log \frac{f_1 f_2}{f_3 f_4}$$

Einführung von H und dessen Zeitableitung

Mit der Ungleichung $(x-y)\log\frac{x}{y} \geq 0$ folgt dann:

$$I \geq 0$$

Definition

$$\vec{j}_H = \int d^3v\, f \log f \vec{v}$$

$$\dot{H}(\vec{x},t) = -\nabla_x \vec{j}_H(\vec{x},t) - I$$

H-Theorem

Wir zeigen nun $\dot{H}(\vec{x},t) \leq 0$ und damit die Zunahme der Boltzmannentropie $S \propto -\dot{H}$

Beweis des H-Theorems für $\vec{F}(\vec{x}) = 0$

Ohne äußere Kraft $\vec{F}(\vec{x})$ folgt $f(\vec{x}, \vec{v}, t) = f(\vec{v}, t)$ und damit:

$\nabla_x \vec{j}_H(\vec{x}, t) = 0$ und somit
$\dot{H} = -I \leq 0$

$\Rightarrow$ Abnahme von H zu einem Minimum, an dem f in Maxwell-Verteilung

$$f^0(\vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\frac{mv^2}{2kT})$$

übergeht.

Beweis des H-Theorems für $\vec{F}(\vec{x}) \neq 0$

Abgeschlossenes System mit Volumen V:

$$\int_V d^3x \nabla_x \vec{j}_H(\vec{x}, t) = \int_{O(V)} d\vec{O} \vec{j}_H(\vec{x}, t) = 0$$

Folgerung

$\frac{d}{dt} H_{tot} \equiv \frac{d}{dt} \int_V d^3x H(\vec{x}, t) = -\int_V d^3x I \leq 0 \Rightarrow$ Irreversibilität trotz Herleitung aus Newtonscher Mechanik

ideales Gas

$$S = -VkH - kN(3 \log \frac{2\pi\hbar}{m} - 1)$$
$$S(\vec{x}, t) = -kH(\vec{x}, t) - k(3 \log \frac{2\pi\hbar}{m} - 1) n(\vec{x}, t)$$
$$\vec{j}_S(\vec{x}, t) = -k\vec{j}_H(\vec{x}, t) - k(3 \log \frac{2\pi\hbar}{m} - 1)\vec{j}(\vec{x}, t)$$
$$\dot{S} = -\nabla \vec{j}_S(\vec{x}, t) + kI$$

Übersicht

Erhaltungsgrößen

- Teilchenzahldichte $n(\vec{x},t) \equiv \int d^3v f$
- Impulsdichte $m\vec{j}(\vec{x},t) \equiv m\vec{n}(\vec{x},t)\vec{u}(\vec{x},t) \equiv m\int d^3v\vec{v}f$
- Energiedichte $n(\vec{x},t)\left[\frac{m\vec{u}(x,t)^2}{2} + e(\vec{x},t)\right] \equiv \int d^3v \frac{mv^2}{2} f = \int d^3v \frac{m}{2}(\vec{u}^2 + \vec{\phi}^2)f$

Hierbei sind

- $\vec{u}(\vec{x},t)$ die mittlere lokale Geschwindigkeit
- $e(\vec{x},t)$ die innere Energie pro Teilchen
- $\vec{\phi} = \vec{v} - \vec{u}$ die Relativgeschwindigkeit

Stoßinvariante

Stoßintegral I und Stoßterm in Boltzmann-Gleichung verschwinden, wenn

- $f_1 f_2 - f_3 f_4 = 0$ also
- $\log f_1 + \log f_2 = \log f_3 + \log f_4$

Wegen Impuls-, Energie- und Teilchenzahlerhaltung wird dies erfüllt durch jede der fünf Stoßinvarianten:

- $\chi^i = m v_i, \qquad i = 1, 2, 3$
- $\chi^4 = \epsilon_v \equiv \frac{mv^2}{2}$
- $\chi^5 = 1$

$$\log f^l(\vec{x}, \vec{v}, t) = \alpha(\vec{x}, t) + \beta(\vec{x}, t) \left(\vec{u}(\vec{x}, t) m \vec{v} - \frac{m}{2} \vec{v}^2 \right) \qquad \text{oder}$$

$$f^l(\vec{x}, \vec{v}, t) = n(\vec{x}, t) \left(\frac{m}{2\pi k T(\vec{x}, t)} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2kT(\vec{x}, t)} (\vec{v} - \vec{u}(\vec{x}, t))^2 \right)$$

Erhaltungssätze

Mit Stoßinvarianten aus Boltzmann-Gleichung Kontinuitätsgleichungen für Erhaltungsgrößen herleiten:

- $n(\vec{x},t) \equiv \int d^3v \chi^5 f$
- $mj_i(\vec{x},t) \equiv mn(\vec{x},t)u_i(\vec{x},t) = \int d^3v \chi^i f$
- $n(\vec{x},t)\left[\frac{m\vec{u}(\vec{x},t)^2}{2} + e(\vec{x},t)\right] = \int d^3v \chi^4 f$

Erhlatungssätze allgemein

$$\int d^3v \chi^\alpha(\vec{v})\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\nabla_x + \frac{1}{m}\vec{F}(\vec{x})\nabla_v\right] f(\vec{x},\vec{v},t) = 0$$

Erhaltungssätze

Einsetzen von χ^5 liefert:

Teilchenzahlerhaltung

$\frac{\partial}{\partial t} n + \nabla \vec{j} = 0$

Für $\chi^{1,2,3}$:

Impulserhaltung

$m\frac{\partial}{\partial t} j_i + \frac{\partial}{\partial x_j}(mnu_i u_j + P_{ji}) = nF_i$ mit Drucktensor
$P_{ji} = P_{ij} = m\int d^3v \phi_i \phi_j f$

Für χ^4:

Energieerhaltung

$\frac{\partial}{\partial t}\left[n(\frac{m}{2}u^2 + e)\right] + \nabla_i \left[nu_i(\frac{m}{2}u^2 + e) + u_j P_{ji} + q_i\right] = \vec{j}\vec{F}$ mit
Wärmestromdichte $\vec{q} = \int d^3v \vec{\phi}(\frac{m}{2}\phi^2) f$

Erhaltungssätze

Impuls- und Energieerhaltungssatz als Gleichung von $\vec{u}$ und e:

$mn(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \nabla_j) u_i = -\nabla_j P_{ji} + nK_i$
liefert im hydrodynamischen Limes die Navier-Stokes-Gleichungen !

$n\left(\frac{\partial}{\partial t} u_j \nabla_j\right) e + \nabla \vec{q} = -P_{ij} \nabla_i u_j$

Anwendungen

Model beschreibt

- Elektronen und Löcher in Halbleitern
- Diffusion von Defekten in Festkörpern
- Diffusion von leichten gelösten Molekülen in Lösungen mit schweren Lösemittelmolekülen
- Neutronendiffusion in einem Moderator

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit !