4.1 Liouvillescher Satz

$$\boxed{\frac{d\varrho}{dt} = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \{\varrho, H\} = 0} \qquad (4.5)$$

- Konsequenzen:

(i) Zeitumkehr $(q,p,t) \longrightarrow (q,-p,-t)$

also: $\{\varrho, H\} \longrightarrow -\{\varrho, H\}$, $\frac{\partial \varrho}{\partial t} \rightarrow -\frac{\partial \varrho}{\partial t}$

also: $\varrho(q,p,t) \longrightarrow \underbrace{\varrho(q,-p,-t)}$

umgekehrte Zeitentwicklung auch eine Lösung! ~~kein~~ Zeitpfeil

(ii) Zeitentwicklung von $\langle A \rangle$:

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \langle \{A, H\} \rangle} \quad (4.7)$$

Beweis: Übung

(iii) Makroskopischer Zustand im Gleichgewicht:

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = 0! \overset{(4.3)}{\longleftrightarrow} \frac{\partial}{\partial t}\varrho_{eq} = 0 \longleftrightarrow \{\varrho_{eq}, H\} = 0$$

z.B. erfüllt durch: $\varrho_{eq} = \varrho_{eq}(H)$, da $\{\varrho(H), H\} = \frac{\partial \varrho}{\partial H}\{H, H\} = 0$

vgl. Stat. Mech.:

1. mikrokanonisches Ensemble: $E = H =$ konstant

   mit Postulat: alle Mikrozustände sind gleich wahrscheinlich

   ($\varrho_{eq} =$ konstant für $E = H =$ konstant)

2. kanonisches Ensemble: $\varrho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$

4.2 Die Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon Hierarchie (BBGKY)

- $\varrho(q,p,t)$ beinhaltet zu viel Information $\longrightarrow$

führe ein: s-Teilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\boxed{\varrho_s(q_1,p_1,\dots,q_s,p_s,t) = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \; \varrho(q_1,p_1,\dots,q_{s+1},p_{s+1},\dots,q_N,p_N,t) \quad \text{mit } dV_i = d^3q_i\, d^3p_i} \quad (4.8)$$

bzw: s-Teilchendichte:

$$\boxed{f_s = \underbrace{\frac{N!}{(N-s)!}}_{\text{Anzahl der geordneten s-Teilchengruppe}} \varrho_s} \quad (4.9)$$

Bsp: $f_1(q_1,p_1,t) = N\,\varrho_1(q_1,p_1,t)$ (4.10)

... Ein-Teilchen-Dichte

$$f_2(\dots) = N(N-1)\,\varrho_2(\dots)$$

- Bewegungsgleichung für f_s bzw ϱ_s:

(i) Hamiltonoperator:

$$H(q,p) = \sum_{i=1}^{N}\Big[\frac{p_i^2}{2m} + \underbrace{U(q_i)}_{\text{externes Potential}}\Big] + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{(i,j)=1}^{N} V(q_i-q_j)}_{\text{2-Teilchen-Ww}}$$

verdünnte Gas: vernachlässige 3-, 4-, ... Teilchen-Ww

Schreibe: $H = H_s + H_{N-s} + H'$

$$H_s = \sum_{i=1}^{s}\Big[\frac{p_i^2}{2m} + U(q_i)\Big] + \frac{1}{2}\sum_{(i,j)=1}^{s} V(q_i-q_j)$$

$$H_{N-s} = \sum_{i=s+1}^{N}\Big[\quad\dots\quad\Big] + \frac{1}{2}\sum_{(i,j)=s+1}^{N}$$

$$H' = \sum_{n=1}^{s}\sum_{m=s+1}^{N} V(q_n-q_m)$$

(ii) Bew.gln:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \, \frac{\partial \rho}{\partial t} \overset{(4.5)}{=} - \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \, \{ \rho, \underbrace{H_s}_{①} + \underbrace{H_{N-s}}_{②} + \underbrace{H'}_{③} \}$$

$$① = \left\{ \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \, \rho, H_s \right\} = \{ \rho_s, H_s \}$$

$$② = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \, \underbrace{\{ \rho, H_{N-s} \}}_{\sum_{j=s+1}^{N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_j} \cdot \underbrace{\frac{p_j}{m}}_{\text{keine } q\text{-Abh.}} - \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \cdot \underbrace{\frac{\partial H_{N-s}}{\partial q_j}}_{\text{keine } p\text{-Abh.}} \right)} = 0 \; !$$

$$\int dq_\alpha \frac{\partial \rho}{\partial q_\alpha} = \rho \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0 \qquad \text{Oberflächenterm} = 0$$

$$③ = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \, \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_j} \cdot \underbrace{\frac{\partial H'}{\partial p_j}}_{=0} - \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial H'}{\partial q_j} \right) \quad \text{mit } H' = \sum_{n=1}^{s} \sum_{m=s+1}^{N} V(q_n - q_m)$$

$$= - \sum_{j=1}^{s} \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \cdot \underbrace{\sum_{m=s+1}^{N} \frac{\partial V(q_j - q_m)}{\partial q_j}}_{N-s \, \frac{\partial V(q_j - q_{s+1})}{\partial q_j}} - \sum_{j=s+1}^{N} \underbrace{\frac{\partial \rho}{\partial p_j}}_{\text{Oberflächenterm} = 0} \cdot \sum_{n=1}^{s} \ldots$$

$$[j \to n] \quad = -(N-s) \sum_{n=1}^{s} \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial}{\partial p_n} \underbrace{\left[\int \prod_{i=s+2}^{N} dV_i \, \rho \right]}_{\rho_{s+1}}$$

$-(①+②+③)$ $\xrightarrow{\text{Vorzeichen:}}$ $\{\rho_s, H_s\} = -\{H_s, \rho_s\}$

$$\boxed{\frac{\partial \rho_s}{\partial t} - \{ H_s, \rho_s \} = (N-s) \sum_{n=1}^{s} \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial p_n}} \quad (4.11)$$

bzw. (4.1) $\frac{N!}{(N-s)!} \longrightarrow \frac{N!}{(N-s)!}(N-s) = \frac{N!}{[N-(s+1)]!}$

$$\boxed{\underbrace{\frac{\partial f_s}{\partial t} - \{ H_s, f_s \}}_{\substack{\text{Strömungsterm} \\ [\text{„Liouville"}]}} = \underbrace{\sum_{n=1}^{s} \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial f_{s+1}}{\partial p_n}}_{\text{„Stoßterm"}}} \quad (4.12)$$

„Stoßterm" der s Teilchen mit restlichen N−s Teilchen

⟶ Hierarchie von Gln.

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} \ldots = \ldots f_2$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} \dots = \dots \, f_3$$

$$\vdots$$

$\longrightarrow$ Zur Behandlung ist Abbruchbedingung nötig.

4.3 Die Boltzmann-Gleichung

4.3.1 „Herleitung" bzw. Motivation

- Bewgl. für f_1: (4.12) $\longrightarrow$

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

- Abbruchbedingung + „Vergröberung":

$$f_2(q_1, p_1, q_2, p_2, t) \longrightarrow f_1(q, p_1, t)\, f_1(q, p_2, t) \qquad (4.14)$$

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

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

$\hat{=}$ molekulares Chaos [vor Stoß!]

(ii) Führe ein: Stoßpunkt q der Teilchen, Ausdehnung d

$\longrightarrow$ Vergröberung der Längenskala, " " Zeit " $\Big\}$ Stoß wird räumlich/zeitlich nicht aufgelöst

$\hat{=}$ Informations-Verlust

- Abkürzungen:

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

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

• Boltzmann-Gl.: (4.15), (4.16) in (4.13) [Form des Stoßterms ohne Beweis]

$$\boxed{\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{m}\underline{p}\cdot\underline{\nabla}_q + \underline{F}\cdot\underline{\nabla}_p\right) f(\underline{q},\underline{p},t) = \left.\frac{df}{dt}\right|_{\text{Stoß}} \\
&\quad\text{mit } \left.\frac{df}{dt}\right|_{\text{Stoß}} = \int d^3p_2\, d^3p_3\, d^3p_4\; K(\underline{p},\underline{p}_2;\underline{p}_3,\underline{p}_4)\left[f_3 f_4 - f f_2\right] \qquad (4.17) \\
&\qquad\qquad = G - V \quad \ldots \text{ Boltzmannscher Stoßzahlansatz} \\
&\quad \left.\begin{matrix} G \\ V \end{matrix}\right\} d^3q\, d^3p \;\ldots\; \text{Zahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit} \\
&\qquad\qquad \left.\begin{matrix} \text{in} \\ \text{aus} \end{matrix}\right\} \text{Volumen } d^3q\, d^3p \left.\begin{matrix} \text{hinein} \\ \text{heraus} \end{matrix}\right\} \text{gestreut werden}
\end{aligned}}$$