Mikroskopische Modelle stochastischer Dynamik

Michael Meyer

1 Brownsche Bewegung

Ein makroskopisches Teilchen der Masse m und Geschwindigkeit v bewege sich in einer Flüssigkeit.
Die Stöße mit den Molekülen der Flüssigkeit bewirken eine mittlere bremsende Kraft auf das Teilchen und eine fluktuierende stochastische Kraft $f(t)$.
Die Bewegungsgleichung lautet dann (Langevinsche Gleichung):

$$m\frac{\mathrm{d}^2\mathbf{x}}{\mathrm{d}t^2} = -\alpha\frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{\mathrm{d}t} + f(t)$$

Die Brownsche Bewegung kann man durch den *random walk* beschreiben.
1-dimensionaler random walk:

- Teilchen bewegt sich nach links oder rechts mit gleicher Wahrscheinlichkeit
- Jede Einzelbewegung ist unabhängig von den Bewegungen zuvor

Sei die Distanz einer Bewegung a, r die Anzahl der Bewegungen nach rechts und n die Gesamtanzahl der Bewegungen. Dann befindet sich das Teilchen am Ort

$$x = a(r-(n-r)) = a(2r-n) \Rightarrow r = \frac{n}{2} + \frac{x}{2a}$$

Ist die Dauer einer elementaren Bewegung τ, dann ist die Zeit für t für n Sprünge

$$t = n\tau$$

Die Wahrscheinlichkeit bei n Einzelbewegungen r-mal nach rechts zu gehen ist

$$P(r,n) = \binom{n}{r}\left(\frac{1}{2}\right)^r\left(\frac{1}{2}\right)^{n-r} = \binom{n}{r}\left(\frac{1}{2}\right)^n = \binom{t/\tau}{t/(2\tau)+x/(2a)}\left(\frac{1}{2}\right)^{t/\tau}$$

Ersetzt man den Binominialkoeffizienten durch Fakultäten und verwendet die Stirlingsche Formel ($n! = e^{-n}n^n\sqrt{2\pi n}$) erhält man näherungsweise

$$P(a,\tau,t) = 2(2\pi t)^{-1/2}\tau^{1/2}e^{-x^2\tau/(2a^2t)}$$

Uns interessiert jedoch $\int_{x1}^{x2} P(x,t)\mathrm{d}x$.

Dafür benutzen wir $\sum_{r1}^{r2} P(r,t) \approx \int_{r1}^{r2} P(r,t)\mathrm{d}r$ und $\mathrm{d}r = \frac{1}{2a}\mathrm{d}x$

$$\int_{x1}^{x2} \frac{\tau^{1/2}}{a}(2\pi t)^{-1/2} e^{-x^2\tau/(2a^2 t)}\mathrm{d}x$$

Wir definieren $\frac{\tau^{1/2}}{a} := D^{-1/2} \stackrel{!}{=} const$ und erhalten

$$\int_{x1}^{x2} (2\pi D t)^{-1/2} e^{-x^2/(2Dt)}\mathrm{d}x$$

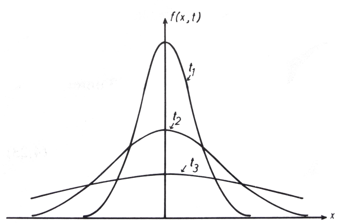

Abbildung 1: Die Funktion $f(x,t) = (2\pi D t)^{-1/2} e^{-x^2/(2Dt)}$ zu drei verschiedenen Zeiten als Funktion der Ortskoordinate x

Offensichtlich gilt $< x >= 0$.
Um $< x^2 >$ zu berechnen, gehen wir zurück zur Langevin-Gleichung

$$m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -\alpha\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + f(t)$$

und multiplizieren beide Seiten mit x:

$$mx\frac{\mathrm{d}\dot{x}}{\mathrm{d}t} = m\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(x\dot{x}) - \dot{x}^2\right] = -\alpha x\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + xf(t)$$

Wir nehmen auf beiden Seiten den Mittelwert

$$m\left\langle\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(x\dot{x})\right\rangle = m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} < x\dot{x} >= k_{\mathrm{B}}T - \alpha < x\dot{x} >$$

und erhalten eine einfache Differentialgleichung mit der Lösung:

$$< x\dot{x} >= Ce^{-\gamma t} + \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\alpha} \quad \text{mit } \gamma := \frac{\alpha}{m}$$

Durch die Anfangsbedingung: Teilchen zur Zeit $t = 0$ bei $x = 0$ lässt sich die Integrationskonstante bestimmen. $0 = C + \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\alpha} \Rightarrow C = \frac{-k_{\mathrm{B}}T}{\alpha}$ Setzt man C in die Gleichung ein, erhält man:

$$< x\dot{x} >= \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} < x^2 >= \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\alpha}(1 - e^{-\gamma t})$$

Nochmalige Integration ergibt

$$< x^2 >= \frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\alpha}[t - \gamma^{-1}(1 - e^{-\gamma t})]$$

2 Boltzmann-Gleichung

Die Verteilungsfunktion $f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t)$ ist definiert durch

$$f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t)\mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v = \begin{cases}\text{Anzahl der Teilchen im Phasenraum-}\\ \text{volumen } \mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v \text{ bei } \boldsymbol{x}, \boldsymbol{v} \text{ zur Zeit } t.\end{cases}$$

Also gilt:

$$\int \mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v\; f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t) = N$$

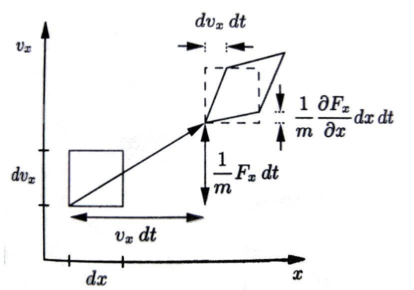

Abbildung 2: Deformation eines Volumenelements im μ-Raum während des Zeitintervalls dt

Jedoch gilt: $\mathrm{d}^3x'\mathrm{d}^3v' = \mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v$
Die Zahl der Teilchen zur Zeit t in $\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v$ ist

$$f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t)\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v$$

und die Zahl der Teilchen in dem daraus nach dem Zeitintervall dt entstehenden Volumenelement ist

$$f\left(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{v}\mathrm{d}t, \boldsymbol{v} + \frac{\boldsymbol{F}}{m}\mathrm{d}t, t + \mathrm{d}t\right)\mathrm{d}^3x'\mathrm{d}^3v'$$

Die Differenz kann nur durch Stöße entstehen:

$$\left[f\left(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{v}\mathrm{d}t, \boldsymbol{v} + \frac{\boldsymbol{F}}{m}\mathrm{d}t, t + \mathrm{d}t\right) - f\left(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t\right)\right]\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\mathrm{Stoss}}\mathrm{d}t\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v$$

Die Entwicklung dieser Bilanz ergibt:

$$\underbrace{\left(\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{x}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{v}} + \frac{\partial}{\partial t}\right)}_{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}} f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t) = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\mathrm{Stoss}}$$

Sei $W(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_2; \boldsymbol{v}_3, \boldsymbol{v}_4)$ die Übergangswahrscheinlichkeit $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_2 \to \boldsymbol{v}_3, \boldsymbol{v}_4$
Aufgrund der Zeiumkehrinvarianz der Streuung gilt: $W(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_2; \boldsymbol{v}_3, \boldsymbol{v}_4) = W(\boldsymbol{v}_3, \boldsymbol{v}_4; \boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_2)$
Die Zahl der Stöße (vereinfacht: nur 2-Teichen-Stöße), die aus dem betrachteten Volumenelement herausführen ist proprtional zu:

- der Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$
- der Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}_2$
- $W(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_2; \boldsymbol{v}_3, \boldsymbol{v}_4)$

Analog ist die Zahl der Stöße, die in das Volumenelement hereinführen proportional zu der Anzahl der Teilchen mit Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}_3$, zur Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}_4$ und $W(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_2; \boldsymbol{v}_3, \boldsymbol{v}_4)$.
Daraus ergibt sich:

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

Boltzmann-Gleichung

$$\left(\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}} + \frac{\partial}{\partial t}\right) f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Stoss}}$$

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

Literatur

[1] Fließbach, Torsten (2012): Lehrbuch zur theoretischen Physik/4, 5. Aufl.

[2] Haken, Hermann (1990): Synergetik, 3. Aufl.

[3] Reif, Frederick (1987): Statistische Physik und Theorie der Wärme, 3. Aufl.

[4] Schwabl, Franz (2006): Statistische Mechanik, 3. Aufl.