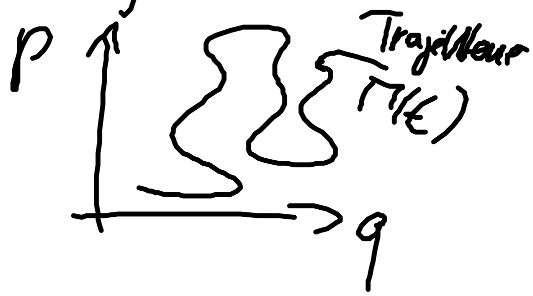
Wh:

Zeitmittelwert

$$\langle A\rangle_t = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} dt\; A(\Gamma(t),t)$$

1 Freiheitsgrad




$$\Gamma(t) = (\{q^N(t)\},\{p^N(t)\})$$

Ensemblemittelwert

betrachte viele „Kopien" des N-Teilchensystems

Diese Kopien repräsentieren das Originalsystem zu verschiedene Zeitschritte

$\Rightarrow$ wir brauchen nun noch die Verteilung der "Kopien" im Phasenraum:

$$\tilde{\varrho}(\Gamma,t)$$

,

$$Z = \int d\Gamma\, \tilde{\rho}(\Gamma, t)$$

Gesamtzahl der Kopien

normiert: $\rho(\Gamma, t) = \frac{\tilde{\rho}(\Gamma, t)}{Z}$

$\Rightarrow$ Ensemblemittelwert $\langle A \rangle = \int d\Gamma\, \rho(\Gamma, t)\, A(\Gamma, t)$

Ergodenhypothese:

$$\langle A \rangle_t = \langle A \rangle \quad !$$

## II.3. Zeitentwicklung der Phasenraumdichte

Ensemble $\hat{=}$ „Punktschwarm" im Phasenraum

Wie bewegt sich der Schwarm (Tropfen) als Fkt. der Zeit?

wir hatten:

$$Z = \int d\Gamma \; \hat{\rho}(\Gamma, t)$$

Gesamtzahl von Kopien (Phasenpunkte) im ~~Phas~~ Ensemble

$$dZ = \hat{\rho}(\Gamma,t)\, d\Gamma$$

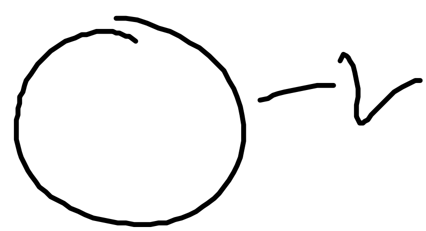
Zahl der Phasenpunkte im Volumenelement $d\Gamma$

Wir fordern (plausibel)

$Z$ bleibt erhalten!

analog:
$Q$ (Ladung) Elektrodynamik
$M$ (Masse)

Folgerung:
Die zeitliche Änderung der Phasenraumdichte $\hat{\rho}(\Gamma,t)$ in einem Volumen $V$ muß einem Strom durch die Oberfläche dieses Volumens entsprechen!



$\Rightarrow$ Die Verteilung $\hat{\rho}(\Gamma, t)$ gehorcht damit einer Kontinuitätsgleichung! (so wie die Ladungsdichte in der E-Dynamik und die Massendichte in der Strömungsmechanik!)

$$\frac{\partial \rho(\underline{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{j} = 0$$

Ladungsdichte Stromdichte

hier:

- definiere die "Geschwindigkeit" der "Strömung" von Phasenpunkten

$$\underline{v} = \dot{\Gamma}(t)$$
$$= \left( \{\dot{\underline{q}}^N\}, \{\dot{\underline{p}}^N\} \right)$$

Vektor mit 6N Komponenten!

$\Rightarrow$ Strom $\underline{j} = \hat{\rho}(\Gamma, t)\, \underline{v}$

Phasenraumdichte

Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial Z_V}{\partial t} + \overbrace{\int_{S(V)} d\underline{S} \cdot \underline{j}}^{\text{Strom durch die Oberfläche}} = 0 \qquad d\underline{S} = dS\,\underline{n}$$

Normalenvektor

mit $Z_V$: Zahl der Phasenpunkte im Volumen $V$ $\quad (Z_V = \int_V d\Gamma\, \hat{\rho}(\Gamma,t))$

Muß für jedes Subvolumen $V$ gelten

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(\Gamma,t) + \nabla\cdot(\underbrace{\hat{\rho}(\Gamma,t)\underline{v}}_{\underline{j}}) = 0}$$

Kontinuitätsgleichung

normierte Phasenraumdichte:

$$\rho(\Gamma,t) = \frac{\hat{\rho}(\Gamma,t)}{Z}$$

$Z$ constant!

$$\Rightarrow \text{auch:} \quad \boxed{\frac{\partial}{\partial t}\rho(\Gamma,t) + \nabla\cdot(\rho\underline{v}) = 0}$$

Folgerungen

zunächst ausschreiben:

f = 6N

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\Gamma,t) + \overbrace{\sum_{k=1}^{f}\left(\frac{\partial(\rho\dot{q}_k)}{\partial q_k} + \frac{\partial(\rho\dot{p}_k)}{\partial p_k}\right)}^{\text{Divergenz}} = 0$$

rechter Term: Produktregel!

$$\Rightarrow \frac{\partial\rho}{\partial t} = -\sum_{k=1}^{f}\left(\frac{\partial}{\partial q_k}(\rho\dot{q}_k) + \frac{\partial}{\partial p_k}(\rho\dot{p}_k)\right)$$

$$= -\sum_{k=1}^{f}\left(\dot{q}_k\frac{\partial\rho}{\partial q_k} + \dot{p}_k\frac{\partial\rho}{\partial p_k}\right) - \rho\sum_{k=1}^{f}\left(\frac{\partial\dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial\dot{p}_k}{\partial p_k}\right)$$

$$\boxed{\dot{\Gamma}(t) = \underline{v}}$$

$$= -\dot{\Gamma}(t)\cdot\nabla\rho(\Gamma,t) - \rho(\Gamma,t)\,\nabla\cdot\dot{\Gamma}(t)$$

benutze im 2. Term die Hamilton'sche BWGL

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$$

$$\nabla \cdot \dot{\Gamma}(t) = \sum_{k=1}^{f} \left( \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right)$$

$$= \sum_{k=1}^{f} \left( \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) = 0 \;!$$

Damit:

$$\frac{\partial \rho(\Gamma,t)}{\partial t} = -\dot{\Gamma} \cdot \nabla \rho(\Gamma,t)$$

$$= -\sum_{k=1}^{f} \left( \dot{q}_k \frac{\partial \rho}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \right)$$

$$= -\sum_{k=1}^{f} \left( \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial \rho}{\partial q_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \right)$$

Hamilton'sche BWGL

$$= -\{\rho, H\}$$ Poisson Klammer

$$= \{H, \rho\}$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(\Gamma,t) = \{H, \rho\}}$$

# Liouville-Gleichung

## Bemerkungen / Folgerungen

i) totale zeitliche Ableitung der Phasenraumdichte

$$\frac{d}{dt}\rho(\Gamma,t) = \sum_{k=1}^{f}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_k}\dot q_k + \frac{\partial\rho}{\partial p_k}\dot p_k\right) + \frac{\partial\rho}{\partial t}$$

$$= \sum_{k=1}^{f}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_k}\frac{\partial H}{\partial p_k} + \frac{\partial\rho}{\partial p_k}\left(-\frac{\partial H}{\partial q_k}\right)\right) + \frac{\partial\rho}{\partial t}$$

$$\rightarrow \frac{d}{dt}\rho(\Gamma,t) = \{\rho,H\} + \frac{\partial\rho}{\partial t}$$

$$= \{\rho,H\} + \{H,\rho\} = 0 \quad !$$

Liouville

Interpretation: Die Strömung der Phasenpunkte ist "inkompressibel"

(d.h. konstante Dichte !)

(ii) Definition des thermodynamischen Gleichgewichts:

$$\frac{\partial \rho(\Gamma,t)}{\partial t} = \{H,\rho\} = 0$$

Liouville

(Konsistent mit klass. Mechanik

$$\frac{dA}{dt} = \{A,H\} + \frac{\partial A}{\partial t}$$

Größen, die mit $H$ vertauschen und für die $\frac{\partial A}{\partial t}=0$, sind Erhaltungsgröße!)

$\Rightarrow$ Im Gleichgewicht ~~sin~~ ist die Phasenraumdichte stationär (zeitunabhängig)

$$\rho(\Gamma,t) \rightarrow \rho(\Gamma)$$

$$\langle A \rangle = \int d\Gamma \, \rho(\Gamma) \, A(\Gamma)$$

Mittelwert ist ebenfalls zeitunabhängig!

Beachte: "System im Gleichgewicht" heißt nicht, dass sich "gar nichts mehr bewegt"! Mikrozustände ändern sich laufend, aber ihre Verteilung im Ensemble ist zeitunabhängig!

iii) Quantenstatistische Formulierung (genauer später!)

$\rho(\Gamma,t) \longrightarrow$ Dichteoperator:

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k|$$

$p_k$: Wahrsch. für das Auftreten eines best. Mikrozustands

$|\psi_k\rangle$: Mikrozustände

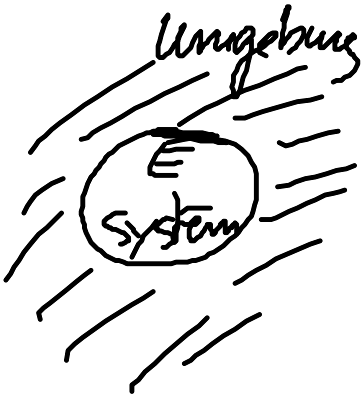
~~Ensem~~ Zeitentwicklung: $\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = \frac{i}{\hbar}[\hat{\rho},\hat{H}]$

Ensemble-Mittelwert: $\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\,\hat{\rho}\hat{A}$

Tr: Spur

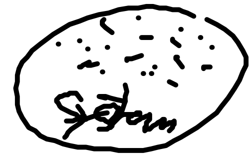
## II.4. Mikrokanonische Verteilung und Entropie

Betrachte ein isoliertes (abgeschlossenes) System




- **Kein** Energieaustausch mit der Umgebung
- Gesamtenergie $E$ ist konstant!

Aber: Aus mikroskopischer Sicht gibt es immer einige Teilchen im System, die mit der Umgebung wechselwirken! (typ. am Rand)




$\Rightarrow$ Die Beschreibung "isoliertes System" ist nur auf makroskopischer Ebene begründbar

Besser:
Im isolierten/abgeschlossenen System gilt:

$$E \le \underbrace{H(\Gamma)} \le E + \underbrace{\Delta E}$$

kleine "Unschärfe"

entspricht der Gesamtenergie des mikroskopischen Systems!

Insgesamt gilt für einen isolierten System:

$$E \leq H(\Gamma) \leq E+\Delta E$$

$$V = \text{const}$$

Gesamtvolumen

$$N = \text{const}$$

Gesamtteilchenzahl

mikrokanonische Situation!

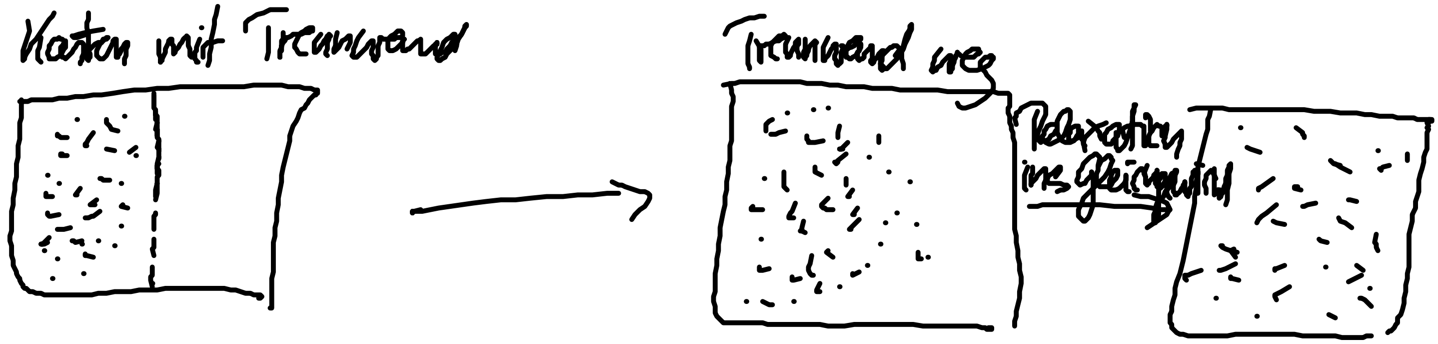
Frage: Was ist die zugehörige Phasenraumdichte im Gleichgewicht?

Postulat der gleichen a-priori-Wahrscheinlichkeiten

Befindet sich ein isoliertes System im Gleichgewicht, so ist jeder Mikrozustand mit einer Energie $H(\Gamma)$ zwischen $E$ und $E+\Delta E$ gleich wahrscheinlich

("Die Mikrozustände sind homogen ~~auf~~ in der 'Energieschale' zwischen $E$ und $E+\Delta E$ verteilt)

<u>Veranschaulichung:</u> Gas im Kasten




Ausgangssituation (Gleichgewicht)
Teilchen homogen verteilt sind im linken Bereich
(jede Position im Kasten ist gleichwahrscheinlich)
Ausnahme Ränder

Situation unmittelbar nach Wegnehmen der Trennwand
- inhomogene Verteilung
- Nichtgleichgewicht!

homogen

Postulat ist vernünftig!

Ansatz für die mikrokanonische Verteilung

$$\rho_{MK}(\Gamma) = \begin{cases} \frac{1}{C} & \text{, falls } E \le H(\Gamma) \le E+\Delta E \\ 0 & \text{, sonst} \end{cases}$$

$C$ ist Konstant $\Rightarrow \frac{1}{C} = \text{const}$ : drückt ~~die~~ das Postulat der gleichen a-priori Wahrsch. aus!

$C$ so gewählt, dass $\int d\Gamma\, \rho_{MK}(\Gamma) \stackrel{!}{=} 1$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{C} \int_{E \le H(\Gamma) \le E+\Delta E} d\Gamma \stackrel{!}{=} 1$$

$$C = \int_{E \le H(\Gamma) \le E+\Delta E} d\Gamma$$

Maß für die Zahl der Mikrozustände in der Energieschale!

Beachte: $C = C(E, V, N, \Delta E)$

Abhängigkeit wird vernachlässigbar für $\frac{\Delta E}{E} \ll 1$

dann: $\int d\Gamma = \int dq_1 \dots \int dq_N \int dp_1 \dots \int dp_N)$