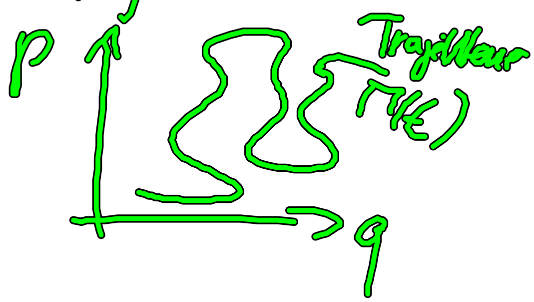
Wh:

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 verschiedenen Zeitschritten

→ wir brauchen nur noch die Verteilung der "Kopien" im Phasenraum:

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

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

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:

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

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

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

Zahl der Phasenpunkte im Volumenelement $d\Gamma$

Wir fordern (plausibel)

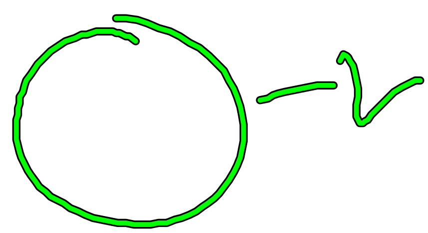
Z bleibt erhalten!

analog: Elektrodynamik

Q (Ladung)

M (Masse)

Folgerung: Die zeitliche Änderung der Phasenraumdichte $\tilde{\rho}(\Gamma, t)$ 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!)

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

Ladungsdichte, Stromdichte

hier:

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

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

Vektor mit 6N Komponenten!

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

Phasenraumdichte

Kontinuitätsgleichung:

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

Normalenvektor

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

Muß für jedes Subvolumen V gelten

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

Kontinuitätsgleichung

normierte Phasenraumdichte:

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

Z constant!

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

Folgerungen

zunächst ausschreiben:

f-GN

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

rechter Term: Produktregel:

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

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

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

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

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 Erhaltungsgrößen!

→ Im Gleichgewicht ~~sie~~ ist die Phasenraumdichte stationär (zeitunabhängig)

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

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

Mittelwert ist ebenfalls zeitunabhängig!

Bemerk.: "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:

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

Wahrsch. für das Auftreten eines best. Mikrozustands

Mikrozustände

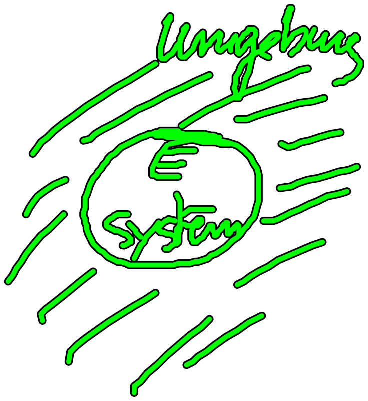
~~Ensem~~ Zeitentwicklung: $\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}]$

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

Spur

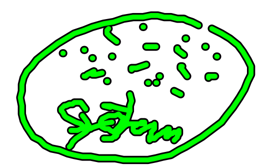
II.4. Mikrokanonische Verteilung und Entropie

Betrachte ~~a~~ ein (abgeschlossenes) isoliertes 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)



⇒ Die Beschreibung "isoliertes System" ist nur auf makroskopischer Ebene begründbar

Besser:

Im isolierten/abgeschlossenen System gilt:

$$E \le \underbrace{H(\Gamma)}_{\text{entspricht der Gesamtenergie des mikroskopischen Systems!}} \le E + \underbrace{\Delta E}_{\text{kleine "Unschärfe"}}$$

Insgesamt gilt für einen isolierten System:

$$\left.\begin{array}{c} E \leq H(\Gamma) \leq E+\Delta E \\ V = \text{const} \\ N = \text{const} \end{array}\right\} \text{mikrokanonische Situation!}$$

Gesamtvolumen

Gesamtteilchenzahl

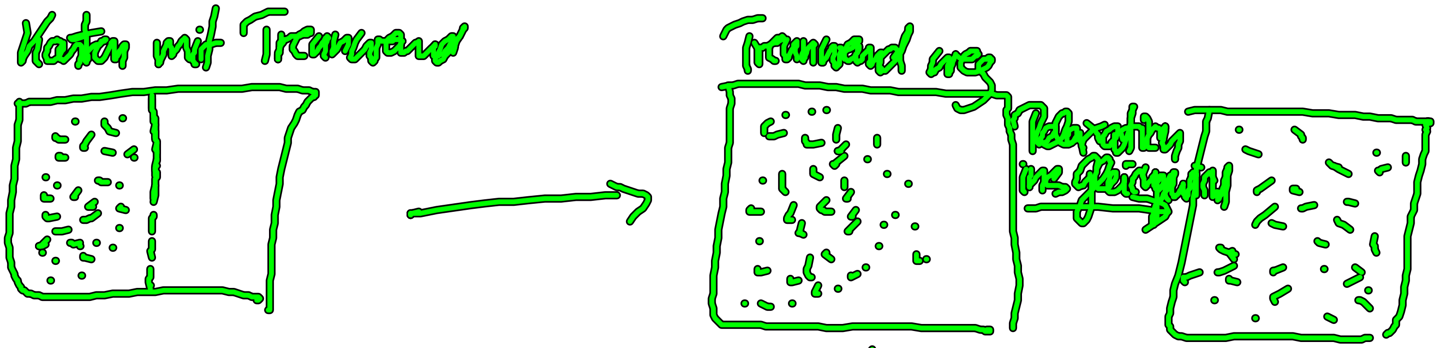
Frage: Was ist die zugehörige Phasenraumdichte im Gleichgewicht?

<u>Postulat der gleichen a-priori-Wahrscheinlichkeiten</u>

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

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

Veranschaulichung: 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

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

das Postulat der

C ist konstant $\rightarrow \frac{1}{C} = \text{const}$: drückt ~~die~~ gleichen a-priori Wahrsch. aus!

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

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

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

Maß für die <u>Zahl</u> der Mikrozustände in der Energieschale!

Beachte: $C = C(E, V, N, \Delta E)$ ← Abhängigkeit und vernachlässigbar für $\frac{\Delta E}{E} \ll 1$

denn: $\int d\Gamma = \int_V dq_1 \ldots \int_V dq_N \int dp_1 \ldots \int dp_N)$