

$$\hat{\zeta}(\Gamma, t)$$

$$\Rightarrow \text{da\ss } dZ = \hat{\zeta}(\Gamma, t) d\Gamma$$

Zahl der Mitglieder
des Ensembles, die sich
Zur Zeit t im „Volumenelement“ $d\Gamma$ befinden

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N dq_i dp_i$$

Namierung

$$\int d\Gamma \hat{\zeta}(\Gamma, t) = \int dZ = Z$$

Gesamtzahl ~~der~~ Mitglieder
im Ensemble
(zeitunabhängig)

bilde normierte Verteilungsfunktion

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

\Rightarrow Mittelwert

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

„Ensemblemittelwert“
(Schwammittel)

Beardik:

Das Ensemble repräsentiert in einem einzigen Moment die Zeitentwicklung des einzelnen realen System

Wenn das wirklich so ist, dann gilt

$$\langle A \rangle_t = \langle A \rangle$$

Zeitmittel = Ensemblemittelwert

Das ist die sogenannte Ergodenhypothese !

Voraussetzungen

a) In dem Ensemble-Mittelwert müssen wirklich alle „zugänglichen“ Mikrozustände mit eingebezogen werden
↳ d.h. alle Mikrozustände Γ , die mit makroskopischen Nebenbedingungen verträglich sind!

b) man nimmt an, dass im Zeitmittel aufhebenden Phasenraum-trägheitsweisen $\Gamma(t)$ jedem Punkt im Phasenraum „beliebig nahe“ kommen

Die Ergodentheorie wirkt plausibel und ist
auch meistens erfüllt, aber es gibt Ausnahmen
(z.B. Gläser)

I.2. Zeitentwicklung des Phasenraum dichte

Ensemble $\hat{=}$ Punktschwarm im Phasenraum

— ähnlich wie Tropfen einer Flüssigkeit

Frage: Wie ist die Dynamik des Tropfens?

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

(bleibt erhalten!)

Folgerung,

Betrachtet man ein bestimmtes Volumen im Phasenraum,
so muß die zeitliche Änderung von $\tilde{\rho}$ in diesem
Volumen dem Strom durch die Oberfläche
entsprechen!

→ $\tilde{\rho}$ gehorcht einer
Kontinuitätsgleichung!

analog = Ladungserhaltung in der
E-Dynamik
- Massenerhaltung in einer
Strömung
- Flüssigkeit

Strom: $\underline{j} = g(\pi, \epsilon) \underline{v}$

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

Kontinuitätsgleichung: Fluß durch die Oberfläche

$$\frac{\partial Z_V}{\partial t} + \int_{\partial V} d\underline{s} \cdot \underline{j} = 0$$

$$\boxed{d\underline{s} = d\underline{s}_n}$$

Z_V : Zahl der Phasenpunkte im einem ^{Sub} Volumen V

↙ muß für jedes ^{Sub} Volumen im Phasenraum gelten

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} g(\pi, \epsilon) + \underbrace{\nabla \cdot \underline{j}}_{\text{Divergenz}} = 0} \quad (*)$$

mit $\underline{j} = g_V = \begin{pmatrix} g_{q_1} \\ \vdots \\ g_{q_f} \\ g_{p_1} \\ \vdots \\ g_{p_f} \end{pmatrix}$

Folgerungen aus der Kontinuitätsgleichung

Zunächst [⊛] explizit ausschreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{L}(\Gamma, \dot{\Gamma}) + \sum_{k=1}^f \left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} (\mathcal{L} \dot{q}_k) + \frac{\partial}{\partial p_k} (\mathcal{L} p_k) \right)$$

Summe über alle f Freiheitsgrade

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} &= - \sum_{k=1}^f \left(\dot{q}_k \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} + \dot{p}_k \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{p}_k} \right) \quad \left. \vphantom{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}} \right\} -\underline{v} \cdot \underline{p} \\ &\quad - \mathcal{L} \sum_{k=1}^f \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial \dot{q}_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial \dot{p}_k} \right) \quad \left. \vphantom{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}} \right\} -\mathcal{L} \nabla_{\underline{v}} \end{aligned}$$

2. Term; Benutze Hamilton'sche BWGC

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

$$\Rightarrow \nabla_{\underline{v}} \cdot \underline{v} = \sum_{k=1}^f \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) = 0$$

„incompressible Strömung“

Damit

$$\frac{\partial \mathcal{L}(\Gamma, \dot{\Gamma})}{\partial t} = - \sum_{k=1}^f \left(\dot{q}_k \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} + \dot{p}_k \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{p}_k} \right)$$

$$\text{BNGL} \rightarrow = - \sum_{n=1}^+ \left(\frac{\partial H}{\partial p_n} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial q_n} - \frac{\partial H}{\partial q_n} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial p_n} \right)$$

$$= - \{ \mathcal{G}, H \} = \{ H, \mathcal{G} \}$$

Poissonklammer

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

Liouville-Gleichung!

Bemerkungen:

$$i) \frac{d}{dt} \mathcal{G}(\Gamma, t) = \dots = \{ \mathcal{G}, H \} + \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial t}$$

$$\begin{array}{c} = 0 \\ \uparrow \\ \text{Liouville} \end{array}$$

ii) Systeme im statistischen Gleichgewicht:

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{G}(\Gamma, t)}{\partial t} = 0 = \{ H, \mathcal{G} \}}$$

↑
Liouville

damit folgt sofort auch

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

zeitunabhängig (falls auch A nicht explizit
zeitabhängig)

beachte:

Gleichgewicht heißt nicht, dass sich gar nichts
mehr bewegt!

Mikrozustände ~~es~~ ändern sich natürlich laufend,
aber ihre Verteilung im Ensemble wird zeitunabhängig

iii) Quantenstatistische Formulierung:

$$\rho(\Gamma) \rightarrow \text{Dichtematrix } \hat{\rho} = \sum_{\alpha} p_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}|$$

← Mikrozustand
Wahrsch. für das Auftreten
des Zustands

Ensemble mit H-Wert:

$$\langle A \rangle = \text{Tr } \hat{\rho} \hat{A}$$

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

von Heisenberg-Gleichung

I.3, Das mikrokanonische Ensemble

betrachte ein „isoliertes System“

↔ System, welches völlig entkoppelt ist von seiner Umgebung



- Kein Wärmeaustausch
- Keinen Teilchenaustausch
- Keinen Druckaustausch

$$\text{Energie } E = \text{const}$$

$$\text{Volumen } V = \text{const}$$

$$\text{Teilchenzahl } N = \text{const}$$

⇒ Definition des mikrokanonischen Ensembles

Postulat

In einem isolierten System hat jeder Mikrozustand mit fester Energie E die gleiche Wahrscheinlichkeit!

$$\Omega_{\text{MK}}(\Gamma) = \frac{1}{\Omega} \delta(E - H(\Gamma))$$

↳ Delta-Funktion

↳ mikroskopische Hamiltonfunktion

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \delta(E - H(\Gamma))$$

„Summe“ über alle Mikro-Zustände
Zur vorgegebenen Energie E

$$d\Gamma = d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N d\underline{p}_1 \dots d\underline{p}_N$$

$\frac{1}{N!}$: Berücksichtigung der Zahl der Möglichkeiten,
Koordinaten und Impulse von Teilchen desselben Typs
anzuzählen

$\frac{1}{h^{3N}}$: Berücksichtigung der Tatsache, dass
 Ω dimensionslos sein soll

h : Plancksches
Wirkungsquantum

Definition der Entropie im Gleichgewicht

$$S = k_B \ln \Omega$$

Boltzmann

Diese Formel ist zentral, um die Entropie eines
System basierend auf der mikroskopischen Information
zu berechnen!

normale Bemerkung zur Verteilungsfunktion:

$$S_{MH}(\Gamma) = \frac{1}{\mathcal{N}} \delta(E - H(\Gamma)) \Rightarrow \int d\Gamma S_{MH}(\Gamma)$$

$$= \frac{\int d\Gamma \delta(E - H(\Gamma))}{(\hbar^{3N} \mathcal{N}) \int d\Gamma \dots} = \hbar^{3N} \mathcal{N}!$$

$$\langle A \rangle_{MH} = \frac{\int d\Gamma S_{MH}(\Gamma) A(\Gamma)}{\int d\Gamma S_{MH}(\Gamma)}$$

$$= \frac{1}{\hbar^{3N} \mathcal{N}!} \int d\Gamma A(\Gamma) S_{MH}(\Gamma)$$