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

so daß $\quad \underbrace{dZ}_{} = \hat{\varrho}(\Gamma, t)\, d\Gamma$

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

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

Normierung

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

Gesamtzahl der Mitglieder ~~[illegible]~~ im Ensemble (zeitunabhängig)

bilde normierte Verteilungsfunktion

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

$\Rightarrow$ Mittelwert $\quad \boxed{\langle A \rangle = \int d\Gamma \; A(\Gamma)\, \varrho(\Gamma, t)}$

„Ensemblemittelwert"

(Scharmittel)

Bemerkung:

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

Wenn das wirklich so ist, dann gilt

$$\boxed{\langle A \rangle_t = \langle A \rangle}$$

Zeitmittel = Ensemblemittelwert

Das ist die sogenannte <u>Ergodenhypothese</u> !

<u>Voraussetzungen</u>

a) In den Ensemble-Mittelwert müssen wirklich <u>alle</u> „zugänglichen" Mikrozustände miteinbezogen werden

d.h. alle Mikrozustände Γ, die mit makroskopischen Nebenbedingungen verträglich sind!

b) man nimmt an, dass im Zeitmittel auftretenden Phasenraumtrajektorien $\Gamma(t)$ jedem Punkt im Phasenraum „beliebig nahe" kommen

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

I.2. Zeitentwicklung der Phasenraumdichte

Ensemble $\hat{=}$ Punktschwarm im Phasenraum
— ähnlich wie Tropfen einer Flüssigkeit

Frage: Wie ist die Dynamik des Tropfens?

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

(bleibt erhalten!

Folgerung:

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

analog: - Ladungserhaltung in der E-Dynamik
- Massenerhaltung in einer strömenden Flüssigkeit

$\rightarrow$ $\hat{\rho}$ gehorcht einer Kontinuitätsgleichung!

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

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

Kontinuitätsgleichung:

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

Z_V : Zahl der Phasenpunkte in einem Sub-Volumen V

muß für jedes Sub-Volumen im Phasenraum gelten

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

mit $\underline{j} = \rho \underline{v} = \begin{pmatrix} \rho \dot{q}_1 \\ \vdots \\ \rho \dot{q}_f \\ \rho \dot{p}_1 \\ \vdots \\ \rho \dot{p}_f \end{pmatrix}$

Folgerungen aus der Kontinuitätsgleichung

zunächst (*) explizit ausschreiben:

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

Summe über alle f Freiheitsgrade

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \underbrace{-\sum_{k=1}^{f}\left(\dot{q}_k\frac{\partial\rho}{\partial q_k} + \dot{p}_k\frac{\partial\rho}{\partial p_k}\right)}_{-\underline{v}\cdot\nabla\rho}$$

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

2. Term: Benutze Hamilton'sche BWGL

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

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

„inkompressible Strömung"

Damit

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

$$= - \sum_{n=1}^{f} \left(\frac{\partial H}{\partial p_n} \frac{\partial \rho}{\partial q_n} - \frac{\partial H}{\partial q_n} \frac{\partial \rho}{\partial p_n} \right)$$

BWGL

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

Poissonklammer

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

Liouville-Gleichung!

Bemerkungen:

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

$$= 0$$

Liouville

ii) Systeme im statistischen Gleichgewicht:

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

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

iii) Quantenstatistische Formulierung:

$\rho(\Gamma) \longrightarrow$ Dichteoperator $\hat{\rho} = \sum_\alpha p_\alpha |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha|$

Mikrozustand

Wahrsch. für das Auftreten des Zustands

Ensemblemittelwert:

$$\langle A \rangle = \mathrm{Tr}\, \hat{\rho} \hat{A}$$

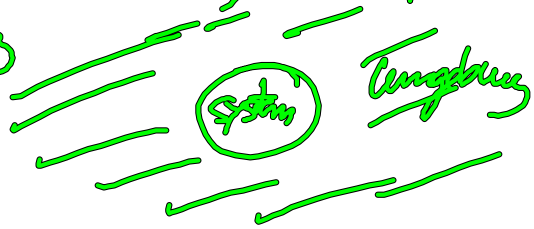
Zeitentwicklung: $$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \hat{H}]$$

von Neumann-Gleichung

I.3. Das mikrokanonische Ensemble

betrachte ein „isoliertes System"

$\Longleftrightarrow$ System, welches völlig entkoppelt ist von seiner Umgebung



- kein Wärmeaustausch
- keinen Teilchenaustausch
- keinen Druckausgleich

Energie $E = const$

Volumen $V = const$

Teilchenzahl $N = const$

$\Longrightarrow$ Definition des mikrokanonischen Ensembles

Postulat

„In einem isolierten System hat jeder Mikrozustand mit fester Energie E die gleiche Wahrscheinlichkeit."

$$\rho_{MK}(\Gamma) = \frac{1}{\Omega}\,\delta\big(E - H(\Gamma)\big)$$

Delta-Funktion

mikroskopische Hamiltonfunktion

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

„Summe" über alle Mikrozustände zu 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 auszutauschen

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

h : Plancksches Wirkungsquantum

Definition der Entropie im Gleichgewicht

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

Boltzmann

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

nochmal Bemerkung zur Verteilungsfunktion:

$$\rho_{MK}(\Gamma) = \frac{1}{\Omega}\,\delta(E - H(\Gamma)) \quad \Rightarrow \int d\Gamma\, \rho_{MK}(\Gamma)$$

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

$$\langle A \rangle_{MK} = \frac{\int d\Gamma\, \rho_{MK}(\Gamma)\, A(\Gamma)}{\int d\Gamma\, \rho_{MK}(\Gamma)}$$

$$= \frac{1}{h^{3N}N!} \int d\Gamma\, A(\Gamma)\, \rho_{MK}(\Gamma)$$