$$\longrightarrow \quad \boxed{\{q_k, p_l\} = \delta_{kl}} \quad (14.22)$$

(ii) $$\boxed{\{q_i, q_j\} = 0 = \{p_i, p_j\}} \quad (14.23)$$

d) $\{\dots\}$ ist unabhängig von kanonische Variablen!

- kanonische Transformation: $Q_k = Q_k(\{q_j\}, \{p_j\}, t)$

  $P_k = P_k(\{q_j\}, \{p_j\}, t)$

- Observable: $A(\{q_j\}, \{p_j\}, t) = \bar{A}(\{Q_j\}, \{P_j\}, t)$

  $B(\dots) = \bar{B}(\dots)$

$$\xrightarrow[\text{[s. Nolting Goldstein]}]{\text{o.B.}} \quad \boxed{\{A, B\}_{q,p} = \{\bar{A}, \bar{B}\}_{Q,P} = \{A, B\}} \quad (14.24)$$

$\Longrightarrow$ $\{\dots\}$ erlauben Aussagen unabh. von Wahl der kanonische Variablen

e) Integrale / Konstante der Bewegung:

(i) $$\boxed{\{A, H\} = -\frac{\partial A}{\partial t} \xrightarrow{(14.13)} \frac{dA}{dt} = 0 \longrightarrow A = \text{konst}} \quad (14.25)$$

Bsp: Kap. 14.4

(ii) speziell:

$$\boxed{\{A, H\} = 0 \;\&\; \frac{\partial A}{\partial t} = 0 \longrightarrow A = \text{konst}} \quad (14.26)$$

Bsp: Gesamtenergie $E = H$!

(iii) erzeuge neue Konstante der Bewegung:

$$\left.\begin{array}{l} \underbrace{\begin{array}{l}\{H, A\} = \frac{\partial A}{\partial t} \\ \{H, B\} = \frac{\partial B}{\partial t}\end{array}}_{\substack{A = \text{konst.!} \\ B = \text{konst.!}}} \end{array}\right\} \xrightarrow[\text{Identität für } A, B, H]{\text{Jacobi}} \boxed{\{H, \{A, B\}\} = \frac{\partial}{\partial t}\{A, B\}} \quad (14.27)$$

$$\longrightarrow \{A, B\} = \text{konst}$$

... Poissonscher Satz!

5) Quantenmechanik:

$$\{A, B\} \longrightarrow \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}, \hat{B}] = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}]$$

(i) $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h ... Plancksche Konstante

(ii) $[\dots, \dots]$ .. Kommutator mit Eigenschaften 14.3 b) (i) - (v)

(iii) $\hat{A}, \hat{B}$ ... Operatoren = Observablen (z. B. Matrizen, Differentialoperatoren, ...)

(iv) Fundamental-Klammern [vgl. 14.3c) (i), (ii)]

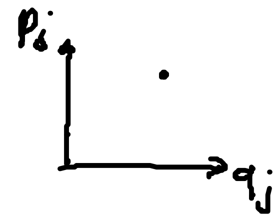
$$\left.\begin{array}{l} [\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\, \delta_{ij} \\ [\hat{q}_i, \hat{q}_j] = 0 = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] \end{array}\right\} (14.28)$$

14.4. Liouvillescher Satz

- Ausblick in die statistische Mechanik

• Zustand eines Systems ist eindeutig bestimmt durch:

$$\boxed{\begin{aligned}\underline{X}(t) &= \{q_j(t), p_j(t)\} = \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ p_{3N} \end{pmatrix} \\ &= \text{Punkt im Phasenraum}\end{aligned}} \quad (14.30)$$



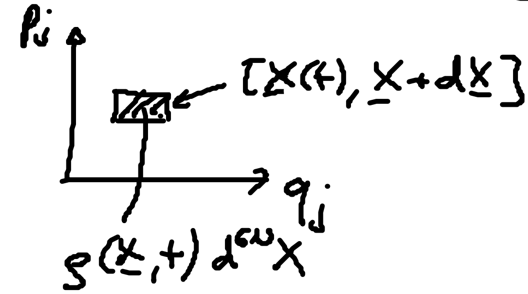
Problem: $N \overset{\text{z.B.}}{=} 1\,\text{Mol} = 6 \cdot 10^{23}$ $\longrightarrow$ nur unvollständige Info über System möglich

$\longrightarrow$ statistische Mechanik:
trifft Aussagen über Wahrscheinlichkeiten
& mittlere Größen

(14.31)

• Def.:

$$\boxed{\begin{aligned}&\text{Dichte } \rho(\underline{X},t) \text{ im Phasenraum} \\ &\rho(\underline{X},t)\underbrace{d^{6N}X}_{\substack{6N\text{ dim.}\\ \text{Vol.-element}}} \;\ldots\; \text{Wahrscheinlichkeit, System im Zustand aus } [\underline{X}(t), \underline{X}(t)+d\underline{X}] \text{ anzutreffen} \\ &\int_V \rho(\underline{X},t)\, d^{6N}X = 1 \;\ldots\; \text{„System ist irgendwo in V"} \\ &\qquad\qquad = \text{Normierung}\end{aligned}} \quad (14.31)$$



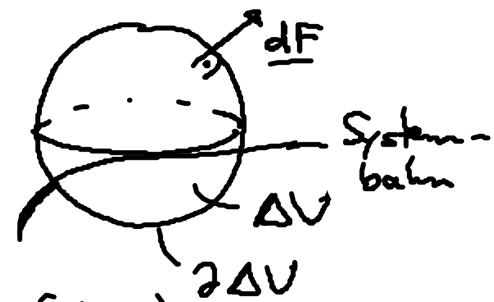
• Observable: $A = A(\{q_j\}, \{p_j\}, t) = A(\underline{X},t)$

$$\boxed{\begin{aligned}&\text{Mittelwerte} = \text{Erwartungswert:} \\ &\langle A \rangle = \int \underbrace{d^{6N}X\, \rho(\underline{X},t)}_{\substack{\text{Wahrscheinlich-}\\ \text{keit mit der } A(\underline{X},t)\\ \text{realisiert wird}}} A(\underline{X},t)\end{aligned}} \quad (14.32)$$

- Kontinuitätsgleichung: Herleitung

Ausgangspunkt: $\int_{\Delta V} \varrho(\underline{X},t)\, d^{6N}X$ ... Wahrscheinl. System in ΔV anzutreffen

zeitl. Änderung:



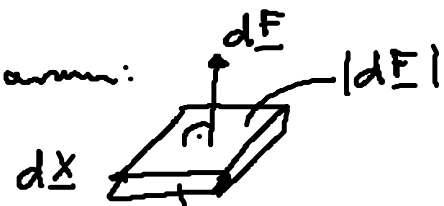
$$\frac{d}{dt}\int_{\Delta V} \varrho(\underline{X},t)\, d^{6N}X \underset{\Delta V \text{ fest}}{=} \int_{\Delta V} \frac{\partial}{\partial t}\varrho(\underline{X},t)\, d^{6N}X$$

$$= -\underbrace{\int_{\partial \Delta V} \underline{j}(\underline{X},t)\cdot d\underline{F}}_{\text{Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit daß System } \Delta V \text{ über } \partial \Delta V \text{ verläßt}} \qquad (14.33)$$

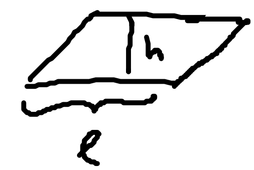
System wird nicht erzeugt, oder „vernichtet"

$$\boxed{\text{Wahrscheinlichkeitsstromdichte: } \quad \underline{j}(\underline{X},t) = \varrho(\underline{X},t)\,\dot{\underline{X}}(t)} \qquad (14.34)$$

Warum:



$$\dot{\underline{X}} = \frac{d\underline{X}}{dt}, \quad \underline{j} = \varrho \frac{d\underline{X}}{dt}$$



Volumen: Fläche × Höhe $= d\underline{X}\cdot d\underline{F}$

$\longrightarrow \quad \varrho\, d\underline{X}\cdot d\underline{F}$ ... Wahrscheinlichkeit, daß das System in Zeit dt die Fläche $|d\underline{F}|$ durchquert! $\longrightarrow$ (14.34) $\longrightarrow$ (14.33)

Satz von Gauß:
(in 6N Dimensionen)

$$\boxed{\int_{\partial \Delta V} \underline{j}\cdot d\underline{F} = \int_{\Delta V} \operatorname{div} \underline{j}\; d^{6N}X \quad \text{mit } \operatorname{div} = \underline{\nabla}_{\underline{X}}\cdot = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial x_{6N}} \end{pmatrix}\cdot} \qquad (14.35)$$

$$(14.33) \xrightarrow[(14.35)]{(14.34)} \int\limits_{\Delta V} \Big[\frac{\partial}{\partial t}\varrho + \mathrm{div}(\underbrace{\varrho \dot{X}}_{j}) \Big] d^{6N}X = 0$$

Kontinuitätsgl.

$$\xrightarrow[\text{beliebig}]{\Delta V} \quad \boxed{\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \mathrm{div}(\varrho \dot{\underline{X}}) = 0} \quad (14.36)$$

$$\text{mit } \mathrm{div} = \underline{\nabla}_{X} \cdot = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial x_{6N}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial p_{3N}} \end{pmatrix}$$

- Liouvillescher Satz:

Herleitung: $\mathrm{div}(\varrho \dot{\underline{X}}) = \sum_j \Big[\frac{\partial}{\partial q_j}(\varrho \dot{q}_j) + \frac{\partial}{\partial p_j}(\varrho \dot{p}_j)\Big]$

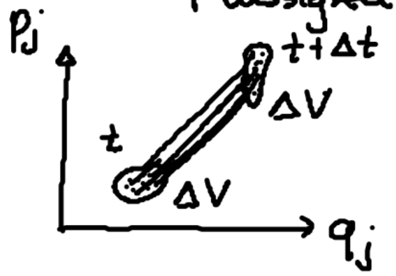
$$\underline{X} = \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_{3N} \\ p_1 \\ \vdots \\ p_{3N} \end{pmatrix} \qquad = \sum_j \Big[\frac{\partial}{\partial q_j}\varrho \underbrace{\dot{q}_j}_{=\frac{\partial H}{\partial p_j}} + \frac{\partial}{\partial p_j}\varrho \underbrace{\dot{p}_j}_{=-\frac{\partial H}{\partial q_j}} + \varrho \underbrace{\Big(\frac{\partial}{\partial q_j} \underbrace{\dot{q}_j}_{\frac{\partial H}{\partial p_j}} + \frac{\partial}{\partial p_j} \underbrace{\dot{p}_j}_{-\frac{\partial H}{\partial q_j}} \Big)}_{=0}$$

$$\longrightarrow \mathrm{div}(\varrho \dot{\underline{X}}) \overset{(14.14)}{=} \{\varrho, H\} \quad (14.37)$$

$$(14.37) \text{ in } (14.36) \longrightarrow \boxed{0 = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \{\varrho, H\}} \quad (14.38)$$

... Liouvillesche Satz

(i) (14.38) $\overset{(14.13)}{=} \frac{d\rho}{dt} = 0$ ... Dichte entlang Systembahn ist konstant = „inkompressible" Flüssigkeit



(ii) thermodynam. Gleichgewicht:

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \longrightarrow \{\rho, H\} = 0} \quad (14.39)$$

mögliche Lsg: $\rho = \rho(H) = \rho\left(H(\{q_j\}, \{p_j\})\right) = \sum_n \rho_n H^n$

$$\{H^n, H\} = 0$$

Bsp: kanonische Ensemble:

$$\boxed{\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{Z} e^{-H/k_B T} \\ \text{"} Z &= \int d^{6N}X\, e^{-H/k_B T} \text{"} \end{aligned}}$$