4.1 Der Liouvillesche Satz und Implikationen

- N Teilchen:

  Orte $q \equiv \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$

  Impulse $p \equiv \{p_1, p_2, \dots, p_N\}$

  $\{q, p\}$ = Punkt im 6N-dim. Phasenraum Γ

- Dynamik: Hamiltonsche Bewgln.

$$\boxed{\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad H \dots \text{Hamiltonoperator}} \tag{4.1}$$

Zeitumkehrsymmetrie:

$$t \to -t, \quad p_i \to -p_i, \quad H(q,p) = H(q,-p)$$

$\Longrightarrow$ (4.1) ist zeitumkehrinvariant

$\longrightarrow$ zeitumgekehrte Bahnen $q(-t)$ sind auch Lsgn. von (4.1)

also: (4.1) beschreiben reversible Vorgänge

- Problem: Größe des Systems: $N \overset{\text{z.B.}}{=} 1\,\text{Mol} = 6 \cdot 10^{23}$

  $\longrightarrow$ statistische / Wahrscheinlichkeits-Aussagen

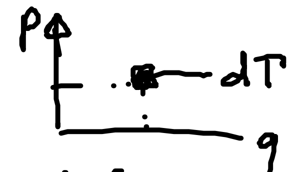
- Führe ein:

Ensemble von Mikrozuständen mit

Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(q, p, t)$ in Γ

$\rho(q,p,t)\,d\Gamma$ … Wahrscheinlichkeit, Ensemblemitglied im Zustand aus $d\Gamma = \prod_i d^3q_i\, d^3p_i$ um $\{q, p\}$ anzutreffen (4.2)

$\int \rho(q,p,t)\,d\Gamma = 1$ … Normierung!



• Mittelwerte für (makroskopische) Observable $A(q,p)$:

$$\boxed{\langle A\rangle = \int d\Gamma\, \rho(q,p,t)\, A(q,p)} \qquad (4.3)$$

• Wahrscheinlichkeit ist Erhaltungsgröße:

$$\longrightarrow \quad \boxed{\frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathrm{div}\Big[\underbrace{\rho\begin{pmatrix}\dot q\\ \dot p\end{pmatrix}}_{=j}\Big] = 0} \qquad (4.4)$$

$= j$ ... Wahrscheinlichkeitsstromdichte

... Kontinuitätsgleichung für ρ

NB: ① $\begin{pmatrix}\dot q\\ \dot p\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\dot q_1\\ \vdots\\ \dot q_N\\ \dot p_1\\ \vdots\\ \dot p_N\end{pmatrix}$

② $\mathrm{div} = \begin{pmatrix}\frac{\partial}{\partial q}\\ \frac{\partial}{\partial p}\end{pmatrix}\cdot = \begin{pmatrix}\frac{\partial}{\partial q_1}\\ \vdots\\ \frac{\partial}{\partial p_1}\\ \vdots\end{pmatrix}\cdot$

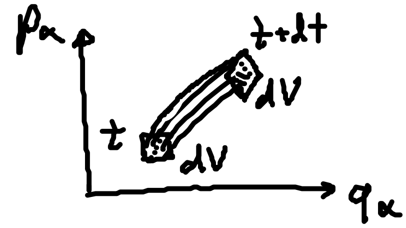
<u>Beweis:</u> Betrachte $\frac{d}{dt}\int_{\Delta V}\rho\, d\Gamma$ ... Übung

• Folgerung:

$$0 = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathrm{div}\Big[\rho\begin{pmatrix}\dot q\\ \dot p\end{pmatrix}\Big]$$

$$= \underbrace{\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{3N}\frac{\partial\rho}{\partial q_\alpha}\underbrace{\dot q_\alpha}_{\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}} + \frac{\partial\rho}{\partial p_\alpha}\underbrace{\dot p_\alpha}_{-\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}}}_{\frac{d\rho}{dt}} + \underbrace{\rho\Big(\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\underbrace{\dot q_\alpha}_{=\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}} + \frac{\partial}{\partial p_\alpha}\underbrace{\dot p_\alpha}_{-\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}}\Big)}_{=0}$$

(1) $\frac{d\rho}{dt} = 0$ ... Ensemble = inkompressible Flüssigkeit



$$\boxed{\frac{d\varrho}{dt} = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \{\varrho, H\} = 0} \qquad (4.5)$$

... Liouvillesche Satz

mit $\{A,B\} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_\alpha}\frac{\partial B}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial A}{\partial p_\alpha}\frac{\partial B}{\partial q_\alpha} \right)$ (4.6)

... Poisson Klammer

- Konsequenzen:

(i) Zeitumkehr: $(q, p, t) \longrightarrow (q, -p, -t)$

also: $\{\varrho, H\} \longrightarrow -\{\varrho, H\}$, $\frac{\partial \varrho}{\partial t} \rightarrow -\frac{\partial \varrho}{\partial t}$

also: $\varrho(q,p,t) \longrightarrow \underbrace{\varrho(q,-p,-t)}_{\text{umgekehrte Zeitentwicklung auch Lsg.!}}$

<u>Kein</u> Zeitpfeil!

(ii) Zeitentwicklung von $\langle A \rangle$: A ... Observable

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \langle \{A, H\} \rangle} \qquad (4.7)$$

Beweis: Übungen

(iii) Makroskopischer Zustand im Gleichgewicht:

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = 0\,! \longleftrightarrow \frac{\partial}{\partial t}\varrho_{eq} = 0 \xleftrightarrow{(4.5)} \{\varrho_{eq}, H\} = 0$$

z.B. erfüllt durch $\varrho_{eq} = \varrho_{eq}(H)$, da $\{\varrho(H), H\} = \frac{\partial \varrho}{\partial H}\{H, H\} = 0$

vgl. Stat. Mechanik: mikrokanonische Ensemble: $E = H =$ konst.

mit Postulat: alle Mikrozustände sind gleich wahrscheinl.

($\varrho_{eq} =$ konstant für $E = H =$ konstant)

4.2 Die Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon Hierarchie

- $\varrho(q,p,t)$ beinhaltet zu viel Information $\longrightarrow$

führe ein: s-Teilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\boxed{\varrho_s(q_1,p_1,\dots,q_s,p_s,t) = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \; \varrho(q_1,p_1,\dots,q_{s+1},p_{s+1},\dots q_N,p_N,t) \quad \text{mit } dV_i = d^3q_i\, d^3p_i} \tag{4.8}$$

bzw: s-Teilchendichte:

$$\boxed{f_s = \frac{N!}{(N-s)!}\varrho_s} \tag{4.9}$$

Bsp. $f_1(q_1,p_1,t) = N\varrho_1(q_1,p_1,t)$ (4.10)

- Bewegungsgleichungen für f_s bzw ϱ_s:

(i) Hamiltonoperator:

$$H(q,p) = \sum_{i=1}^{N}\Big[\frac{p_i^2}{2m} + \underbrace{U(q_i)}_{\text{externes Potential}}\Big] + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{(i,j)=1}^{N} V(q_i - q_j)}_{\text{2-Teilchen-Ww}}$$

verdünntes Gas: vernachlässige 3-, 4- ... Teilchen-Ww

Schreibe: $H = H_s + H_{N-s} + H'$

$$H_s = \sum_{i=1}^{s}\Big[\frac{p_i^2}{2m} + U(q_i)\Big] + \frac{1}{2}\sum_{(i,j)=1}^{s} V(q_i - q_j)$$

$$H_{N-s} = \sum_{i=s+1}^{N}\Big[\qquad " \qquad\Big] + \frac{1}{2}\sum_{(i,j)=s+1}^{N} \qquad "$$

$$H' = \sum_{n=1}^{s} \sum_{m=s+1}^{N} V(q_n - q_m)$$

(ii) Bew. glm:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \, \frac{\partial \rho}{\partial t} \underset{(4.5)}{=} - \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \; \{\rho, H_s + H_{N-s} + H'\}$$

„Liouville"

① ______

② ______ ___

③ ______ ___

$$① = \left\{ \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \, \rho \, , H_s \right\} \underset{(4.8)}{=} \{\rho_s, H_s\}$$