

4.1 Der Liouville'sche Satz und Implikationen

• N Teilchen:

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

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

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

• Dynamik: Hamiltonsche Bewegung.

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

Zeitumkehrsymmetrie:

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

\implies (4.1) ist zeitumkehrinvariant

\rightarrow zeitumgekehrte Bahnen $q(-t)$ sind auch Lsgn. von (4.1)
also: (4.1) beschreiben reversible Vorgänge

• Problem: Größe des Systems: $N \stackrel{\text{z.B.}}{=} 1 \text{ Mol} = 6 \cdot 10^{23}$
 \rightarrow statistische / Wahrscheinlichkeits-Aussagen

• Fülle ein:

Ensemble von Mikrozuständen mit

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

$\rho(q, p, t) d\Gamma$... Wahrscheinlichkeit, Ensemblemitglied
im Zustand aus $d\Gamma = \prod_i d^3 q_i d^3 p_i$ (4.2)

um $\{q, p\}$ anzutreffen

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



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

$$\langle A \rangle = \int dT \rho(q, p, t) A(q, p) \quad (4.3)$$

• Wahrscheinlichkeit ist Erhaltungsgröße:

$$\rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \left[\rho \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (4.4)$$

= j ... Wahrscheinlichkeitsstromdichte

NB: $\begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{q}_1 \\ \vdots \\ \dot{q}_N \\ \dot{p}_1 \\ \vdots \\ \dot{p}_N \end{pmatrix}$

... Kontinuitätsgleichung für ρ

$\text{div} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q} \\ \frac{\partial}{\partial p} \end{pmatrix} \cdot = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial q_N} \\ \frac{\partial}{\partial p_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial p_N} \end{pmatrix} \cdot$

Beweis: Betrachte $\frac{d}{dt} \int_{\Delta V} \rho dT$... Änderung



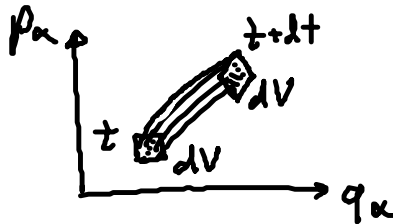
• Folgerung:

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

$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{2N} \frac{\partial \rho}{\partial q_{\alpha}} \dot{q}_{\alpha} + \frac{\partial \rho}{\partial p_{\alpha}} \dot{p}_{\alpha} + \rho \left(\frac{\partial}{\partial q_{\alpha}} \dot{q}_{\alpha} + \frac{\partial}{\partial p_{\alpha}} \dot{p}_{\alpha} \right)$$

$\frac{d\rho}{dt} \quad \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} \quad - \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} \quad \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} \right)}_{=0}$

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



$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} + \{\mathcal{S}, H\} = 0 \quad (4.5)$$

... Liouville'sche Satz

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

... Poisson Klammer

• Konsequenzen:

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

also: $\{\mathcal{S}, H\} \rightarrow -\{\mathcal{S}, H\}$, $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} \rightarrow -\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t}$

also: $\mathcal{S}(q, p, t) \rightarrow \mathcal{S}(q, -p, -t)$

umgekehrte Zeitentwicklung und Lsg!
kein Zeitpfeil!

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

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

Beweis: Übungen

(iii) Makroskopischer Zustand im Gleichgewicht:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = 0! \iff \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{S}_{eq} = 0 \xrightarrow{(4.5)} \{\mathcal{S}_{eq}, H\} = 0$$

z.B. erfüllt durch $\mathcal{S}_{eq} = \mathcal{S}_{eq}(H)$, da $\{\mathcal{S}(H), H\} = \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial H} \{H, H\} = 0$

vgl. Stat. Mechanik: mikrokanonische Ensemble: $E=H=\text{konst.}$

mit Postulat: alle Mikrozustände sind gleich wahrscheinlich.
($\rho_{eq} = \text{konstant}$ für $E=H=\text{konstant}$)

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

• $\rho(q, p, t)$ beinhaltet unviel Information \rightarrow

führe ein: s -Teilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s, t) = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \rho(q_1, p_1, \dots, q_{s+1}, p_{s+1}, \dots, q_N, p_N, t) \quad (4.8)$$

mit $dV_i = d^3q_i d^3p_i$

bzw: s -Teilchendichte:

$$f_s = \frac{N!}{(N-s)!} \rho_s \quad (4.9)$$

Bsp. $f_1(q_1, p_1, t) = N \rho_1(q_1, p_1, t) \quad (4.10)$

• Bewegungsgleichungen für f_s bzw ρ_s :

(i) Hamiltonoperator

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

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

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

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

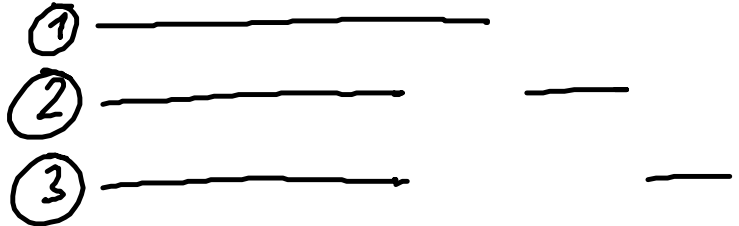
$$H_{N-s} = \sum_{i=s+1}^N \left[\quad \quad \quad \right] + \frac{1}{2} \sum_{(ij)=s+1}^N \quad \quad \quad "$$

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

(ii) Bew. glm :

$$\frac{\partial \mathcal{G}_s}{\partial t} = \int_{i=s+1}^N \pi_i dU_i; \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial t} \stackrel{(4.5)}{=} - \int_{i=s+1}^N \pi_i dU_i; \{ \mathcal{G}, H_s + H_{N-s} + H' \}$$

↳ Liouville



$$\textcircled{1} = \left\{ \int_{i=s+1}^N \pi_i dU_i; \mathcal{G}, H_s \right\} \stackrel{(4.5)}{=} \{ \mathcal{G}_s, H_s \}$$