

- **D'Alembert'sches Prinzip**

Dieses Prinzip ist unter historischen Gesichtspunkten von Interesse.

Wir führen zunächst den Begriff der virtuellen Verrückungen ein. Die virtuelle Verrückung  $\delta \underline{r}$  ist eine mit den Zwangbedingungen (ZB) vereinbare infinitesimale Auslenkung des Systems. Im Unterschied zu einer realen infinitesimalen Auslenkung  $d\underline{r}$  sollen sich bei  $\delta \underline{r}$  die Kräfte und die Zwangskräfte nicht ändern.

Die von allen Zwangskräften geleistete virtuelle Arbeit ist

$$\delta A^{(Z)} = \sum_{i=1}^{3N} Z_i \delta r_i = \sum_{i=1}^{3N} \underbrace{\left( \sum_{\alpha=1}^R \lambda_{\alpha} \frac{\partial g_{\alpha}}{\partial r_i} \right)}_{Z_i} \delta r_i = \sum_{\alpha=1}^R \lambda_{\alpha} \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial g_{\alpha}}{\partial r_i} \delta r_i = \sum_{\alpha=1}^R \lambda_{\alpha} \delta g_{\alpha}(\underline{r}, t) .$$

Dabei bedeutet  $\delta g_{\alpha}$  die Änderung von  $g_{\alpha}$  auf Grund der virtuellen Verrückungen  $\delta r_i$ . Da diese nach Definition mit den ZB verträglich sein sollen, muss  $\delta g_{\alpha}(\underline{r}, t) = 0$  gelten. Daraus folgt das d'Alembert'sches Prinzip

$$\delta A^{(Z)} = \sum_{i=1}^{3N} Z_i \delta r_i = 0$$


---

In Worten: Die bei virtuellen Verrückungen  $\delta r_i$  verrichtete Arbeit der Zwangskräfte ist gleich Null.

Für holonome ZW stehen die ZK senkrecht auf den mit den einzelnen ZB verträglichen Verrückungen und die virtuelle Arbeit der einzelnen ZK verschwindet. Im Fall nichtholonome ZB verschwindet die Summe der virtuellen Arbeit aller ZK.

Mit dem d'Alembert'schen Prinzip lassen sich die Zwangskräfte in den Newton'schen Bewegungsgleichungen eliminieren, was wir hier nicht weiterverfolgen wollen.

### 3. Formulierung der klassischen Mechanik nach Hamilton und Jacobi

Die Formulierung der klassischen Mechanik nach Hamilton und Jacobi wird als Kanonische Mechanik oder auch als Krone der klassischen Punktmechanik bezeichnet.

#### 3.1 Hamilton'sche Bewegungsgleichungen

Wir führen die Hamilton-Funktion eines mechanischen Systems über die Legendre-Transformation

$$H = \sum_{i=1}^f \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L = \sum_{i=1}^f \dot{q}_i p_i - L, \quad p_i := \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \quad L = L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t), \quad H = H(\underline{p}, \underline{q}, t)$$

ein.

Während  $L$  eine Funktion der verallgemeinerten Koordinaten  $\underline{q} = (q_1, q_2, \dots, q_f)$ , der verallgemeinerten Geschwindigkeiten  $\underline{\dot{q}} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f)$ ,  $f = 3N - R$ , und der Zeit ist, hängt  $H(\underline{p}, \underline{q}, t)$  von  $\underline{q}$ , den verallgemeinerten (kanonisch konjugierten) Impulsen  $\underline{p} = (p_1, p_2, \dots, p_f)$  und u.U. der Zeit ab. Faktisch werden die verallgemeinerten Geschwindigkeiten "ohne Informationen zu verlieren (s.u.)" durch die verallgemeinerten Impulse ersetzt.

Für die partiellen Ableitungen von  $H$  nach  $q_k$ ,  $p_k$  und  $t$  finden wir mit

$$H(\underline{p}, \underline{q}, t) = \sum_{i=1}^f \dot{q}_i(\underline{p}, \underline{q}, t) p_i - L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}(\underline{p}, \underline{q}, t), t) \quad \text{sofort}$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_k} = \sum_{i=1}^f \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_k} p_i - \frac{\partial L}{\partial q_k} - \sum_{i=1}^f \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_k} = - \frac{\partial L}{\partial q_k} \stackrel{LII}{=} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) = - \frac{d}{dt} p_k = - \dot{p}_k$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_k} = \sum_{i=1}^f \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_k} p_i + \dot{q}_k - \sum_{i=1}^f \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_k} = \dot{q}_k$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^f \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L \right) = - \frac{\partial L}{\partial t} \quad (\text{vgl. den Punkt • Sonderfall Energieerhaltung})$$

**Fazit:**  $\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \rightarrow$  **Hamilton'sche Bewegungsgleichungen**

Das sind  $2f$  ODE 1. Ordnung, die  $f$  Lagrange-Gleichungen II. Art zur Bestimmung der Bahnkurve ersetzen. Die Bahnkurve kann geometrisch im Phasenraum veranschaulicht werden, dessen Achsen durch  $q_k$  und  $p_k := \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}$  aufgespannt werden.  $q_k$  und  $p_k$  werden kanonisch-konjugierte Variable genannt.

Beachte: Die zu  $L = L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$  "gleichwertige" (s.u.) Funktion von  $\underline{q}, \underline{p}$  und  $t$  ist nicht

$L = L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}(\underline{p}, \underline{q}, t), t)$ , sondern  $H(\underline{p}, \underline{q}, t) = \sum_{i=1}^f \dot{q}_i p_i - L$ . Dabei gewinnt man  $\dot{q}_i = \dot{q}_i(\underline{p}, \underline{q}, t)$

durch Invertierung von  $p_i(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t) = \frac{\partial L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)}{\partial \dot{q}_i}$ .

Man kann zeigen (Übung), dass die Legendre-Transformierte von  $H(\underline{p}, \underline{q}, t)$  wieder  $L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$  ergibt.

## 5.2 "Rezept" zur Bestimmung der Bahnkurven im Hamilton-Formalismus. Beispiele.

1. Wähle  $\underline{q}$  und  $\underline{\dot{q}} = \frac{d\underline{q}}{dt}$  und drücke die Lagrange-Funktion  $L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t) = T(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t) - U(\underline{q}, t)$  in Abhängigkeit durch diese Variablen aus.

2. Ermittle die kanonisch konjugierten Impulse gemäß  $\underline{p}_i = \frac{\partial L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)}{\partial \dot{q}_i} = \underline{p}_i(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$  und bestimme daraus die Abhängigkeiten  $\dot{q}_i = \dot{q}_i(\underline{p}, \underline{q}, t)$ .

3. Rechne die -Funktion  $H(\underline{p}, \underline{q}, t) = \sum_{i=1}^f \dot{q}_i \underline{p}_i - L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$  ausrechnen; darauf achten, dass alle verallgemeinerten Geschwindigkeiten eliminiert sind.

Hinweis: Im Fall skleronomer Zwangbedingungen und  $U = U(\underline{q}, t)$ , also  $\frac{\partial U}{\partial \dot{q}_i} = 0$  für alle  $i = 1, \dots, f$  gilt  $H(\underline{p}, \underline{q}, t) = T(\underline{p}, \underline{q}) + U(\underline{q}, t)$ . Damit kann man auch starten, wenn man alle  $\underline{p}$  kennt. \*)

4. Kanonische Gleichungen  $\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$ ,  $\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}$  aufstellen.

5. Die kanonische Gleichungen unter Verwendung der Anfangsbedingungen lösen und die Lösungen interpretieren.

■ 1d Bewegung eines Massepunkts ( $m$ ) in  $U(x)$

■ Kepler-Problem

$$1) \quad L(r, \dot{r}, \vartheta, \dot{\vartheta}, \dot{\varphi}) = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta) + \gamma \frac{\mu M}{r}$$

$$2) \quad p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r}, \quad p_\vartheta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vartheta}} = \mu r^2 \dot{\vartheta}, \quad p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = \mu r^2 \dot{\varphi} \sin^2 \vartheta$$

$$\rightarrow \dot{r} = \frac{p_r}{\mu}, \quad \dot{\vartheta} = \frac{p_\vartheta}{\mu r^2}, \quad \dot{\varphi} = \frac{p_\varphi}{\mu r^2 \sin^2 \vartheta}$$

$$3) \quad H(p_r, p_\vartheta, p_\varphi, r, \vartheta) = \frac{1}{2\mu} \left( p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) - \gamma \frac{\mu M}{r}$$

\*) Skleronome Zwangbedingungen

Ist (wie bei skleronome Zwangbedingungen)  $T(\underline{q}, \underline{\dot{q}})$  eine homogene Funktion zweiten

Grades in  $\underline{\dot{q}}$  und  $U(\underline{q}, t)$  unabhängig von  $\underline{\dot{q}}$ , dann gilt  $\sum_{i=1}^3 \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L = 2T$  (Euler'scher Satz,

vgl. Herleitung (2.17)) und es folgt  $H(\underline{p}, \underline{r}, t) = \sum_{i=1}^3 \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L = 2T - (T - U) = T(\underline{p}, \underline{r}) + U(\underline{r}, t)$ .

Also ist  $H$  die Energie des Systems als Funktion der verallgemeinerten Koordinaten und Impulse.

### 3.3 Hamilton'sches Variationsprinzip / Prinzip der kleinsten Wirkung II

Im vorigen Kapitel haben wir die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen unter Verwendung der Lagrange-Gleichungen II. Art abgeleitet. Nun wollen wir zeigen, dass sie auch direkt aus dem Hamilton'schen Variationsprinzip folgen.

Bisher: 
$$S[\underline{q}(t)] = \int_{t_1}^{t_2} dt L(\underline{q}, \dot{\underline{q}}, t), \quad \underline{q}(t_1) = \underline{q}_1, \quad \underline{q}(t_2) = \underline{q}_2 \text{ fest .}$$

Die tatsächlich in der Natur realisierte Bewegung zeichnet sich unter allen möglichen Bewegungen zwischen  $\underline{q}_1$  und  $\underline{q}_2$  dadurch aus, dass für die Wirkung  $S$  für die entsprechende Bahnkurve extremal ist, dass also die Variation der Wirkung infolge kleiner Abweichungen von dieser Bahnkurve verschwindet. Diese ausgezeichnete Bahnkurve ist Lösung der Euler-Lagrange-Gleichungen zum Funktional  $S$ , die wir als Lagrange-Gleichungen II. Art bezeichnet haben

$$\delta S[\underline{q}(t)] = \delta \int_{t_1}^{t_2} dt L(\underline{q}, \dot{\underline{q}}, t), \quad \delta \underline{q}(t_1) = \delta \underline{q}(t_2) = 0 \quad \leftrightarrow \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, \dots, f .$$

Jetzt fassen wir  $S$  als Funktional von  $2f$  Funktionen  $p_i(t)$  und  $q_i(t)$  auf. Für festgehaltene Randwerte  $\delta \underline{q}(t_1) = \delta \underline{q}(t_2) = 0$ ,  $\delta \underline{p}(t_1) = \delta \underline{p}(t_2) = 0$  ist die Variation von  $S$

$$\delta S[\underline{p}(t), \underline{q}(t)] = \delta \int_{t_1}^{t_2} dt \left[ \sum_{i=1}^f \dot{q}_i p_i - H(\underline{p}, \underline{q}, t) \right] = \int_{t_1}^{t_2} dt \sum_{i=1}^f \left( \delta \dot{q}_i p_i + \dot{q}_i \delta p_i - \frac{\partial H}{\partial p_i} \delta p_i - \frac{\partial H}{\partial q_i} \delta q_i \right) \stackrel{\circ\circ}{=}$$

Der erste Term auf der rechten Seite wird unter Verwendung von  $\delta \underline{q}(t_1) = \delta \underline{q}(t_2) = 0$  partiell

integriert 
$$\int_{t_1}^{t_2} dt \sum_{i=1}^f \delta \dot{q}_i p_i = \underbrace{\sum_{i=1}^f \delta q_i p_i}_{0} \Big|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} dt \sum_{i=1}^f \delta q_i \dot{p}_i$$
 und es folgt

$$\stackrel{\circ\circ}{=} \int_{t_1}^{t_2} dt \sum_{i=1}^f \left[ \left( \dot{q}_i - \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \delta p_i - \left( \dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \delta q_i \right] \stackrel{!}{=} 0 .$$

Da die Variationen  $\delta p_i$  und  $\delta q_i$  unabhängig und beliebig sind, ist diese Relation nur erfüllt, wenn gilt

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

Fazit: Wie im Lagrange-Formalismus sind die Bewegungsgleichungen äquivalent zum Hamilton'schen Variationsprinzip.

3.12.14

**Einschub: Hamilton-Funktion in der statistischen Mechanik,  
Legendre-Transformation in der Thermodynamik**

An dieser Stelle soll unsere Diskussion im ersten Teil der Vorlesung lediglich stichpunktartig zusammengefasst werden. Dazu betrachten wir ein Gas aus  $N$  wechselwirkenden Molekülen.

- Die Integration der Bewegungsgleichungen von  $10^{23}$  Gasmolekülen ist hoffnungslos (Computerkapazität, Anfangsbedingungen), glücklicherweise aber für die Berechnung makroskopischer Eigenschaften des Gases wie Abhängigkeit des Druckes von Temperatur und Volumen  $p = p(V, T)$  nicht erforderlich. Aussagen zu Mittel-/Erwartungswerten über Mikrozustände sind häufig ausreichend.

Frage: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit  $f(\underline{p}, \underline{r}, t) d\underline{r} d\underline{p}$ , dass die Gasmoleküle sich zum Zeitpunkt  $t$  aus  $(t, t+dt)$  an Orten  $\underline{r}_i$  aus  $(\underline{r}, \underline{r}+d\underline{r})$  befinden und Impulse  $\underline{p}$  aus  $(\underline{p}, \underline{p} + d\underline{p})$  besitzen (Mikrozustand; Punkt im Phasenraum)?

Antwort (Postulat): Wird das Gas in Kontakt mit einem Wärmebad (Temperatur  $T$ ) gebracht, dann gilt für sehr große Zeiten ("im thermodynamischen Gleichgewicht")

$$f(\underline{p}, \underline{r}, t \rightarrow \infty) = f_{\text{eq}}(\underline{p}, \underline{r}) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{H(\underline{p}, \underline{r})}{k_B T} \right\} \rightarrow \text{kanonische Verteilung (Gibbs, Boltzmann)}.$$

Der Proportionalitätsfaktor  $Z$  folgt aus der Normierung der Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$Z = \int d\Gamma \exp \left\{ - \frac{H(\underline{p}, \underline{q})}{k_B T} \right\} = Z(V, T),$$

mit dem Volumenelement  $d\Gamma = d\underline{p} d\underline{q} = d^3 \underline{p}_1, \dots, d^3 \underline{p}_f, d^3 \underline{q}_1, \dots, d^3 \underline{q}_f$  im Phasenraum (zunächst, s.u.). Die Größe  $Z = Z(T, V)$  wird Zustandssumme genannt;  $V$  ist das Volumen des Gases (Grenze der Integration über die Koordinaten der Moleküle). Diese Beziehung verknüpft offensichtlich die "mikroskopische" Hamiltonfunktion des Gases

$$H(\underline{p}, \underline{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\underline{p}_i^2}{2m} + \underbrace{U(\underline{r})}_{\text{äußere Felder}} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \text{(Paar) Wechselwirkung}}}^N U(\underline{r}_i, \underline{r}_j) + \dots$$

über die Verteilungsfunktion mit "makroskopischen" Eigenschaften des Gases (z.B. eben  $V$  und  $T$ ). Mit Hilfe von  $f_{\text{eq}}$  lässt sich z.B. sinnvoll sofort eine andere thermodynamische Größe, die innere Energie des Gases

$$U(T, V) = \int d\Gamma H(\underline{p}, \underline{r}) f_{\text{eq}}(\underline{p}, \underline{r}).$$

berechnen.

Fazit:  $H$  schlägt eine Brücke von den mikroskopischen mechanischen zu den makroskopischen thermodynamischen Eigenschaften des Gases, da die in  $H$  enthaltenen "mechanischen" Informationen mit den thermodynamischen Eigenschaften des Gases verknüpft werden ( $H \leftrightarrow$  Mikrozustand  $\Leftrightarrow V, T, U$  etc.  $\leftrightarrow$  Makrozustand des Gases)

Man beachte, dass der "Impulsanteil" der Zustandssumme durch Integrationen über die Gauß'schen Funktionen einfach auszuführen ist (das ergibt die thermodynamischen Funktionen des wechselwirkungsfreien idealen Gases), die Integration über die Koordinaten (der sogenannte Konfigurationsanteil der Zustandssumme) kann beliebig kompliziert werden

...



- Die Thermodynamik (TD) basiert auf den Hauptsätzen, empirisch bestätigten Postulaten. Der I. und II. Hauptsatz der TD sind in der Gibbs'schen Fundamentalgleichung (GFG) zusammengefasst. Für ein Gas mit konstanter Teilchenzahl, ohne äußere Felder und reiner "Volumenarbeit" können wir schreiben

$$dU = \overset{\text{I. HS}}{\delta Q} + \overset{\text{II. HS}}{\delta A} = T dS - p dV .$$

I. Hauptsatz: Die Summe aus ausgetauschter Wärme,  $\delta Q$ , und verrichteter Arbeit,  $\delta A$ , (beides i.a. Prozessgrößen!) ist gleich der Änderung der inneren Energie,  $dU$ ; die innere Energie ist eine Zustands-, keine Prozessgröße. Der II. Hauptsatz postuliert die Existenz der Zustandsgröße  $S$ , der thermodynamischen Entropie, die mit der (reversibel) ausgetauschten Wärme und der Temperatur des Gase über  $\delta Q = dS/T$  zusammenhängt.

Offensichtlich definiert die GFG  $U$  als Funktion von  $S$  und  $V$ :  $U(S,V)$ . Die explizite Form dieser Abhängigkeit hängt vom betrachteten Gas ab, insbesondere von der Wechselwirkung der Gasmolekülen untereinander, die in der Hamilton-Funktion des Gases "codiert" ist. Sie lässt sich im Rahmen der Thermodynamik nicht bestimmen (da sie nicht auf den Hauptsätzen basiert) sondern nur entweder experimentell gemessen oder über die statistische Definition der inneren Energie berechnet werden, dann jedoch als  $U(T,V)$ !

Einer Messung der inneren Energie  $U(S,V)$  wird dadurch erschwert, dass sich die Entropie  $S$  des Gases schwer kontrollieren lässt. Einfacher wäre es, die thermodynamischen Eigenschaften durch Messung von  $T$  und  $V$  zu bestimmen, da beide experimentell leichter zu kontrollieren sind.

Können wir  $S$  durch  $T$  ersetzen, ohne "Informationen zu verlieren"? Wir versuchen, aus  $U(S,V)$  eine neue thermodynamische Größe/Funktion, sagen wir  $F$ , zu gewinnen, die von  $T$  und  $V$  abhängen soll, wobei  $T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$  gilt (vgl. GFG). Diese Situation erinnert uns an den Übergang von Lagrange'scher zu Hamilton'scher Formulierung der Mechanik, bei dem von  $L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$  zu  $H(\underline{p}, \underline{q}, t)$  transformiert wurde, wobei  $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$  galt. Im Sinne dieser Analogie

führen wir nun anstelle von  $H(\underline{p}, \underline{q}, t) = \sum_{i=1}^f \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L = \sum_{i=1}^f \dot{q}_i p_i - L$  im vorliegenden Fall die

$$\text{Legendre-Transformation} \quad F(T, V) := U - S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = U - TS$$

durch (abgesehen von einem Minuszeichen). Die neue Funktion  $F$ , die sogenannte freie Energie des Gases, hängt tatsächlich von  $T$  und  $V$  ab, denn

$$dF = dU - dTS - T dS^{\text{GFG}} = T dS - p dV - S dT - T dS = -p dV - S dT .$$

Die Abhängigkeit des Druckes der Temperatur und dem Volumen des Gases, die sogenannte thermische Zustandsgleichung, ergibt sich über

$$p(T, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T .$$

Es lässt sich zeigen, dass  $F(T, V)$  ebenso wie  $U(S, V)$  alle thermodynamischen Eigenschaften des Gases enthält. Beide Funktionen sind sogenannte thermodynamische Potentiale;  $U(T, V)$  ist keines.

Ohne Beweis sei abschließend die Beziehung  $F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V)$  angegeben. Sie schlägt über die Zustandssumme eine direkte Verbindung zwischen der Hamilton-Funktion des Gases zu seiner freien Energie. Dabei war die Legendre-Transformation nützlich.

Bemerkung: Bisher haben wir das Gas klassisch behandelt. Aus Sicht der Quantenmechanik können Impuls und Ort eines Moleküls nicht gleichzeitig scharf gemessen werden. Die Punkte im Phasenraum mit Koordinaten  $\underline{r}$  und Impulsen  $\underline{p}$  sind also reine Fiktion, stattdessen kann bestenfalls mit Volumina der Größe  $(2\pi\hbar)^{3N}$  gearbeitet werden. Außerdem ist wegen der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen in der Quantenmechanik der Permutationsfaktor  $N!$  zu berücksichtigen. Deshalb ist das Volumenelement  $d\Gamma = d\underline{p} d\underline{r}$  durch

$$d\Gamma = \frac{d\underline{p} \cdot d\underline{q}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!}$$

zu ersetzen.

Gibbs hat den Faktor  $1/N!$  berücksichtigt, obwohl er keine Quantenmechanik kannte. Dafür bemerkte er, dass ohne diesen Faktor innere Energie und freie Energie keine extensiven thermodynamischen Größen sind die proportional zur Teilchenzahl wachsen müssen (im Unterschied zu intensiven Größen, wie z.B. die Temperatur und der Druck). Berühmt wurde sein Gibbs'sches Paradoxon: Ohne  $1/N!$  würde die Entropie wachsen, wenn sich zwei identische Gase mischen ...

Alle diese hier angedeuteten Zusammenhänge werden in der ThPh IV (Thermodynamik und Statistische Physik) im Detail behandelt. Hamilton-Funktion und Legendre-Transformationen spielen dabei eine wichtige Rolle.

**Ende des Einschubs**

### 3.4 Poisson-Klammern, Integrale der Bewegung, Korrespondenzprinzip

Mit Hilfe der lässt sich die Theorie formal vereinfachen. Die Bewegungsgleichungen und die Erhaltungssätze können mit Hilfe der Poisson-Klammern besonders prägnant formuliert werden.

Def.: Als Poisson-Klammer der skalaren physikalischen Größen  $F(\underline{p}, \underline{q}, t)$  und  $G(\underline{p}, \underline{q}, t)$  wird der Ausdruck

$$\{F, G\} := \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} \right)$$

bezeichnet.

Hinweis: Vorzeichen beachten! In einigen Lehrbüchern (z.B.  $L^2$ , vgl. (42.5) in Bd.1, Mechanik)

$$\{F, G\} := \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} \right)$$

• Das mathematische Konstrukt  $\{F, G\}$  hat folgende Eigenschaften (selbstständig prüfen)

(i) antisymmetrisch:  $\{F, G\} = -\{G, F\}$ , also  $\{F, F\} = 0$

(ii) linear:  $\{F, \lambda_1 G_1 + \lambda_2 G_2\} = \lambda_1 \{F, G_1\} + \lambda_2 \{F, G_2\}$ ,  $\lambda_1, \lambda_2$  konstant

(iii) „Produktregel“  $\{F, G \cdot H\} = G \{F, H\} + H \{F, G\}$

(iv) „Kettenregel“  $\frac{\partial}{\partial t} \{F, G\} = \left\{ \frac{\partial F}{\partial t}, G \right\} + \left\{ F, \frac{\partial G}{\partial t} \right\}$

(v) Jacobi-Identität  $\{F, \{G, H\}\} + \{G, \{H, F\}\} + \{H, \{F, G\}\} = 0$  (zyklische Vertauschungen)

Für die „fundamentalen Poisson-Klammern“  $\{q_i, q_j\}$ ,  $\{p_i, p_j\}$  und  $\{q_i, p_j\}$  ergibt sich sofort

$$\{q_i, q_j\} = \sum_{k=1}^f \left( \frac{\partial q_i}{\partial q_k} \underbrace{\frac{\partial q_j}{\partial p_k}}_0 - \underbrace{\frac{\partial q_i}{\partial p_k}}_0 \frac{\partial q_j}{\partial q_k} \right) = 0,$$

$$\{p_i, p_j\} = \dots = 0, \text{ und}$$

$$\{q_i, p_j\} = \sum_{k=1}^f \left( \frac{\partial q_i}{\partial q_k} \underbrace{\frac{\partial p_j}{\partial p_k}}_0 - \underbrace{\frac{\partial q_i}{\partial p_k}}_0 \frac{\partial p_j}{\partial q_k} \right) = \sum_{k=1}^f (\delta_{ik} \delta_{jk} - 0) = \delta_{ij}.$$

• Die totale zeitliche Ableitung einer physikalischen Größe  $F(\underline{p}, \underline{q}, t)$  entlang einer Trajektorie im Phasenraum ist

$$\frac{dF}{dt} = \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial F}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial F}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \frac{\partial F}{\partial t} = \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) + \frac{\partial F}{\partial t} \rightarrow \underline{\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t}}$$

Wählen wir  $F(\underline{p}, \underline{q}, t) = p_i(t)$ , folgt

$$\frac{dp_i}{dt} = \dot{p}_i = \{p_i, H\} = \sum_{i=1}^f \left( \underbrace{\frac{\partial p_i}{\partial q_k}}_0 \frac{\partial H}{\partial p_k} - \underbrace{\frac{\partial p_i}{\partial p_k}}_{\delta_{ik}} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

und im Fall  $F(\underline{p}, \underline{q}, t) = q_i(t)$

$$\frac{dq_i}{dt} = \dot{q}_i = \{q_i, H\} = \sum_{i=1}^f \left( \underbrace{\frac{\partial q_i}{\partial q_k}}_{\delta_{ik}} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \underbrace{\frac{\partial q_i}{\partial p_k}}_0 \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) = \frac{\partial H}{\partial p_i}.$$

Mit Hilfe der Poisson-Klammern lassen sich die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen also in der besonders symmetrischen Form

$$\underline{\dot{q}_i = \{q_i, H\}}, \quad \underline{\dot{p}_i = \{p_i, H\}}$$

schreiben. Sie werden deshalb als die kanonischen Bewegungsgleichungen bezeichnet.