

2.10 Das D'Alembert'sche Prinzip

Wir führen den Begriff der *virtuellen* Verrückungen $\delta \underline{r}$ als infinitesimale, mit den Zwangsbedingungen vereinbare Auslenkung des mechanischen Systems ein. Im Unterschied zu einer *realen* infinitesimalen Auslenkung $d\underline{r}$ sollen sich bei $\delta \underline{r}$ Kräfte und Zwangskräfte nicht ändern.

Die von allen Zwangskräften geleistete *virtuelle* Arbeit ist

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

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

$$\delta A^{(Z)} = \sum_{i=1}^{3N} Z_i \delta \underline{r}_i = 0 .$$

In Worten: Die bei virtuellen Verrückungen $\delta \underline{r}_i$ verrichtete Arbeit der Zwangskräfte ist Null.

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

Auch aus dem d'Alembert'schen Prinzip lassen sich die Zwangskräfte in den Newton'schen Bewegungsgleichungen eliminieren und die Lagrange-Gleichungen. Es ist vor allem auch von historischem Interesse.

3. Die Formulierung der klassischen Mechanik nach Hamilton und Jacobi

wird als *Kanonische Mechanik* oder als *Krone der klassischen Punktmechanik* bezeichnet.

3.1 Die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen

Über die Legendre-Transformation

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

führen wir die Hamilton-Funktion $H(\underline{p}, \underline{q}, t)$ eines mechanischen Systems mit der Lagrange-Funktion $L = L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$ ein. Während L eine Funktion der verallgemeinerten Koordinaten $\underline{q} = (q_1, q_2, \dots, q_f)$, der verallgemeinerten Geschwindigkeiten $\underline{\dot{q}} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f)$ und der Zeit ist, hängt $H(\underline{p}, \underline{q}, t)$ von \underline{q} , den verallgemeinerten (kanonisch konjugierten) Impulsen \underline{p} und u.U. der Zeit ab. Faktisch werden die verallgemeinerten Geschwindigkeiten "ohne Informationen zu verlieren (s.u.)" durch die verallgemeinerten Impulse ersetzt

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

Für die partiellen Ableitungen der Hamilton-Funktion nach q_k , p_k und t finden wir sofort

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

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

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^f \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L \right) = - \frac{\partial L}{\partial t} \quad (\text{vgl. den Punkt } \bullet \text{ Sonderfall Energieerhaltung in Kap. 2.4})$$

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

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

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

Invertierung von $p_i(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t) = \frac{\partial L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)}{\partial \dot{q}_i}$ gewonnen wird. Man kann zeigen (Übung), dass die

Legendre-Transformierte von $H(\underline{p}, \underline{q}, t)$ wieder $L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$ ergibt.

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

1. Nach Wahl der \underline{q} und $\underline{\dot{q}} = \frac{d\underline{q}}{dt}$ die Lagrange-Funktion $L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t) = T(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t) - U(\underline{q}, t)$ aufstellen.

2. Verallgemeinerte Impulse gemäß $p_i = \frac{\partial L(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)}{\partial \dot{q}_i} = p_i(\underline{q}, \underline{\dot{q}}, t)$ ermitteln und durch Umkehrung die Abhängigkeit $\dot{q}_i = \dot{q}_i(\underline{p}, \underline{q}, t)$ bestimmen.

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

Hinweis: Im Fall skleronomer (zeitunabhängiger) Zwangbedingungen und

$U = U(\underline{q}, t)$, also $\frac{\partial U}{\partial \dot{q}_i} = 0$, für alle $i = 1, 2, \dots, f$ gilt $H(\underline{p}, \underline{q}, t) = T(\underline{p}, \underline{q}) + U(\underline{q}, t)$.

Damit kann man 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. Kanonische Gleichungen unter Verwendung der Anfangsbedingungen lösen und die Lösungen interpretieren.

- Beispiel: Eindimensionale Bewegung eines Massepunkts mit $U(x)$ führt auf NBWG.

- Beispiel: Kepler-Problem

1) $L(r, \dot{r}, \vartheta, \dot{\vartheta}, \dot{\phi}) = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \dot{\phi}^2 \sin^2 \vartheta) + \gamma \frac{\mu M}{r}$, 2) und 3) aus Übungsblatt ergänzen

- Elektron im elektromagnetischen Feld

1) $L(\underline{r}, \dot{\underline{r}}, t) = \frac{m}{2} \dot{\underline{r}}^2 + e \dot{\underline{r}} \cdot \underline{A}(\underline{r}, t) - e \phi(\underline{r}, t) = \sum_{i=1}^3 \frac{m}{2} \dot{x}_i^2 + e \dot{x}_i A_i(\underline{r}, t) - e \phi(\underline{r}, t)$

2) $\underline{p}_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_k} = m \dot{x}_k + e A_k \rightarrow \dot{x}_k = \frac{p_k - e A_k}{m}$

3) $H(\underline{p}, \underline{r}, t) = \sum_{k=1}^3 \dot{x}_k p_k - L = \dots = \sum_{k=1}^3 \frac{[p_k - e A_k(\underline{r}, t)]^2}{2m} + e \phi(\underline{r}, t)$

- Skleronome Zwangbedingungen

Ist die kinetische Energie $T(\underline{q}, \dot{\underline{q}})$ wie im Fall skleronomer Zwangbedingungen eine homogene Funktion zweiten Grades in $\dot{\underline{q}}$, und $U(\underline{q})$ unabhängig von $\dot{\underline{q}}$ (konservative

Kräfte), dann gilt nach dem Euler'schen Satz $\sum_{i=1}^3 \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L = 2T$ und es folgt

$$H(\underline{p}, \underline{q}) = \sum_{i=1}^3 \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L = 2T - (T - U) = T + U = E.$$

Unter den oben genannten Bedingungen ist H also die Energie des Systems als Funktion der verallgemeinerten Koordinaten und Impulse.

- Einschub: Satz von Euler: Ist f eine homogene Funktion vom Grade n

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_k), \text{ dann gilt } \sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = n f.$$

Zum Beweis differenziere man die Definition nach λ und setze $\lambda = 1$. In unserem Fall ist

$$x_i = \dot{q}_i \text{ und } f = T = \sum_{i,k} a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k, \quad a_{ik} = a_{ki}.$$

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 hergeleitet. Nun wollen wir zeigen, dass sie auch direkt aus dem Hamilton'schen Variationsprinzip folgen.

Im Lagrange-Formalismus lassen sich die Bewegungsgleichungen aus der Forderung $\delta S = 0$ ableiten: Die in der Natur tatsächlich realisierte Bewegung zeichnet sich unter allen möglichen Bewegungen zwischen $\underline{q}(t_1) = \underline{q}_1$ und $\underline{q}(t_2) = \underline{q}_2$ dadurch aus, dass entlang dieser Bahnkurve die Wirkung S extremal ist, also die Variation der Wirkung verschwindet (Postulat!). Daraus folgte, dass diese Bahnkurve Lösung der Euler-Lagrange-Gleichungen zum Funktional S sein muss, also der Lagrange-Gleichungen II. Art

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

Jetzt fassen wir die Wirkung S als Funktional von $2f$ Funktionen $p_i(t), q_i(t)$ 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

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

Der erste Term in der Klammer wird wieder 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

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

Da die kleinen Variationen δp_i und δq_i unabhängig und beliebig sind, ist diese Relation nur erfüllt, wenn gilt

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

Fazit: Wie im Lagrange-Formalismus sind die Bewegungsgleichungen im Hamilton-Formalismus die Folge eines Variationsprinzips, des "Prinzips der kleinsten Wirkung".

=====

Einschub: Hamilton-Funktion und Legendre-Transformation in der statistischen Mechanik

An dieser Stelle soll unsere Diskussion im ersten Teil der Vorlesung lediglich stichpunktartig zusammengefasst werden

- Hamilton-Funktion

Die Integration der *mikroskopischen* Newton'schen Bewegungsgleichungen von $N \sim 10^{23}$ Gasmolekülen (pro mol) ist hoffnungslos (Computerkapazität, Anfangsbedingungen), aber für die Berechnung *makroskopischer* Eigenschaften eines Gases i.a. gar nicht erforderlich. Aussagen zu Mittel-/Erwartungswerten über Mikrozustände sind häufig ausreichend.

Frage: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $f(\underline{p}, \underline{r}, t) d\underline{p} d\underline{r}$, dass die Gasmoleküle sich zu einem Zeitpunkt t aus $(t, t + dt)$ an Orten \underline{r} 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 Phasen- / Γ -Raum)?

Antwort: 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

$$Z(T, V) = \int d\Gamma \exp \left\{ - \frac{H(\underline{p}, \underline{r})}{k_B T} \right\}, \text{ mit } \underline{\text{zunächst}}^1) \quad d\Gamma = d\underline{p} d\underline{r} = d^3 \underline{p}_1, \dots, d^3 \underline{p}_N, d^3 \underline{r}_1, \dots, d^3 \underline{r}_N.$$

Die Größe Z wird Zustandssumme genannt, V ist das Volumen des Gases (Grenze der Integration über die Koordinaten der Moleküle). Diese Beziehung verknüpft die Hamilton-Funktion des Gases

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

mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $f_{\text{eq}}(\underline{p}, \underline{r})$, mit deren Hilfe sich die thermodynamischen Eigenschaften des Gases im thermodynamischen Gleichgewicht berechnen lassen. Z.B. ist die innere Energie des Gases

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

Damit schlägt die Hamilton-Funktion die Brücke zwischen der mikroskopischen Dynamik der Gasmoleküle zu den makroskopischen (thermodynamischen) Eigenschaften des Gases, also zwischen den durch H beschriebenen "mechanischen" Mikrozuständen zu den durch Druck, Volumen, Temperatur, innerer Energie usw. festgelegten makroskopischen Zuständen des Gases.

- Legendre-Transformation

Die Thermodynamik basiert auf Hauptsätzen (Postulaten). Der I. und II. Hauptsatz sind in der Gibbs'schen Fundamentalgleichung (GFG) zusammengefasst. Für ein Gas mit konstanter Teilchenzahl, ohne äußere Felder und das / an dem ausschließlich "Volumenarbeit" verrichtet / verrichtet wird, können wir schreiben

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

I. Hauptsatz: Die Summe aus ausgetauschter Wärme δQ und der verrichteten Arbeit δA (beides i.a. Prozessgrößen!) ist gleich der Änderung der inneren Energie, dU . Die innere Energie U 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.

In der GFG ist die innere Energie U eine Funktion der unabhängigen Variablen Entropie S Volumen V : $U = U(S, V)$.

Die experimentelle Bestimmung der inneren Energie $U(S, V)$ wird dadurch erschwert, dass sich die Entropie eines Gases schwer messen lässt. Einfacher wäre es, die thermodynamischen Eigenschaften durch Messung von T und V zu bestimmen. Können wir S in $U(S, V)$ durch T ersetzen, ohne "Informationen zu verlieren"?

Wir versuchen also, aus $U(S, V)$ eine neue Funktion, nennen wir sie $F(T, V)$, zu gewinnen,

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 in der Thermodynamik anstelle von

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

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

aus. Die neue Funktion F heißt freie Energie. Sie hängt tatsächlich von T und V ab, denn

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

Die Abhängigkeit des Druckes p des Gases von seiner Temperatur und seinem Volumen, die sogenannte thermische Zustandsgleichung, ergibt sich über

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

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

Ohne Beweis sei abschließend die Beziehung $F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V)$ angegeben. So entsteht über die Zustandssumme Z eine direkte Verbindung zwischen der Hamilton-Funktion der Gasmoleküle H zur freien Energie F des Gases.

Die Berechnung der makroskopischen Eigenschaften eines „großen“ Systems (hier Gas) aus den mikroskopischen Eigenschaften seiner Bestandteile (hier Gasmoleküle) ist die Grundaufgabe der Statistischen Mechanik. Die Arbeiten von Gibbs, Boltzmann und anderen haben einen allgemeinen theoretischen Rahmen zur Lösung dieser Grundaufgabe für Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht gelegt, der bis heute keine Entsprechung für Systeme im Nichtgleichgewicht hat.

Zur weiteren Vertiefung über Legendr-Transformationen empfehle ich den lesenswerten Beitrag "Making sense of the Legendre transformation" (Zia et al., Am. J. Phys. **77**(7), 614 (2009), auf den mich Jan hingewiesen hat.

• 1)

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 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 im Γ -Raum durch

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

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 (im Unterschied zu intensiven Größen, wie z.B. die Temperatur). Berühmt wurde sein Gibbs'sches Paradoxon: Ohne $1/N!$ würde die Entropie wachsen, wenn sich zwei *identische* Gase mischen.

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

- Zum Schluss noch eine Behauptung, die Sie mit Ihren Kenntnissen zur Variation von Funktionalen mit Nebenbedingungen überprüfen können. Die statistische Entropie wird als Erwartungswert der "Unkenntnis" $-\ln f(\underline{p}, \underline{r})$ definiert

$$S[f] = -k_B \int d\Gamma f(\underline{p}, \underline{r}) \ln f(\underline{p}, \underline{r}).$$

Sie können sich davon überzeugen, dass die kanonische Verteilung

$$f_{\text{eq}}(\underline{p}, \underline{r}) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{H(\underline{p}, \underline{r})}{k_B T} \right\} \quad (\text{A})$$

das Funktional $S[f]$ unter den Nebenbedingungen

$$\int d\Gamma f(\underline{p}, \underline{r}) = 1 \quad (\text{Normierung}) \quad \text{und} \quad \int d\Gamma H(\underline{p}, \underline{r}) f(\underline{p}, \underline{r}) = \text{const}$$

maximiert. Das Postulat (A) ist somit äquivalent zum Postulat: Der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts ist bei gegebenen Parametern derjenige maximaler Entropie.

Ende des Einschubs

=====

3.4 Poisson-Klammern, Integrale der Bewegung, Korrespondenzprinzip

Mit Hilfe der Poisson-Klammern lassen sich die Bewegungsgleichungen und die Bedingungen für Integrale der Bewegung besonders prägnant formulieren. Außerdem liegt den Poisson-Klammern der klassischen Mechanik und den Kommutatoren linearer hermitescher Operatoren in der Quantenmechanik eine gemeinsame algebraische Struktur zugrunde (Dirac).

Def.: Als Poisson-Klammer der skalaren physikalischen Größen/Phasenraumvariablen/Observablen $F(\underline{p}, \underline{q}, t)$ 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.

$\{F, G\}$ hat folgende Eigenschaften (selbstständig prüfen, siehe Übungsblatt)

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

(ii) linear: $\{F, \lambda_1 G_1 + \lambda_2 G_2\} = \lambda_1 \{F, G_1\} + \lambda_2 \{F, G_2\}$, λ_1, λ_2 konstant

(iii) Nullelement $\{\lambda, F\} = 0$, $\lambda = \text{const}$ für alle F

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

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

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

■ Beispiele

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

$$(ii) \quad \{p_i, p_j\} = \dots = 0,$$

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

(i) bis (iii) werden die fundamentalen Poisson-Klammern genannt.

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

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

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

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

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

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

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

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

schreiben. Sie werden deshalb als die kanonischen Bewegungsgleichungen bezeichnet.

- **Poisson'sches Theorem und „Konstruktion“ von Erhaltungsgrößen**

Ist $F(\underline{p}, \underline{q}, t)$ Integral der Bewegung, gilt $\frac{dF}{dt} = 0$ also $\frac{\partial F}{\partial t} = -\{F, H\} = \{H, F\}$.

Schlußfolgerung: Damit eine nicht explizit von der Zeit abhängige physikalische Größe $F(\underline{p}, \underline{q})$ Integral der Bewegung ist, muss ihre Poisson-Klammer mit der Hamilton-Funktion des betrachteten physikalischen Systems verschwinden.

■ Beispiel: In einem physikalischen System mit nicht explizit zeitabhängiger Hamilton-Funktion $H = H(\underline{p}, \underline{q})$ ist diese eine Erhaltungsgröße, $H(\underline{p}, \underline{q}) = E = \text{const}$,

denn $\frac{dH}{dt} = \{H, H\} + 0 = 0$.

Explizit: $\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \frac{\partial H}{\partial t} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0$

Poisson'sches Theorem: Aus $\frac{dF}{dt} = 0$ und $\frac{dG}{dt} = 0$ folgt $\frac{d}{dt} \{F, G\} = 0$.

Beweis: Nach Voraussetzung ist $\frac{\partial F}{\partial t} = \{H, F\}$ und $\frac{\partial G}{\partial t} = -\{G, H\}$. Eingesetzt in die Jacobi-

Identität ergibt sich

$$\{F, \{G, H\}\} + \{G, \{H, F\}\} + \{H, \{F, G\}\} = -\left\{F, \frac{\partial G}{\partial t}\right\} - \left\{\frac{\partial F}{\partial t}, G\right\} + \{H, \{F, G\}\} = 0$$

also

$$\{H, \{F, G\}\} = -\left\{F, \frac{\partial G}{\partial t}\right\} - \left\{\frac{\partial F}{\partial t}, G\right\} = -\frac{\partial}{\partial t} \{F, G\} \quad \text{d.h.} \quad \frac{d}{dt} \{F, G\} = 0.$$

Interpretation: Der Poisson'sche Satz ist nur bedingt nützlich für die Konstruktion neuer Erhaltungsgrößen. Bei seiner Anwendung ergeben sich mitunter Konstanten oder das „neue“ Bewegungintegral erweist sich Funktion der „alten“ F und G . Deshalb greift eine Interpretation des Satzes im Sinne von: „Die aus zwei Bewegungintegralen gebildete Poisson-Klammer ist ebenfalls Integral der Bewegung“ zu kurz.

- **Übergang zur Quantenmechanik, Korrespondenz-Prinzip**

Es fällt die formale Ähnlichkeit zwischen den Relationen $\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$ und den Vertauschungsrelationen des Orts- und Impulsoperators $[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}$ in der Quantenmechanik auf.

Ein Vergleich zwischen KM und QM führt zu folgenden Korrespondenzen (\leftrightarrow)

(i) Messbare physikalische Größe

$$F(\underline{p}, \underline{q}, t) \quad \leftrightarrow \quad \hat{F} = F(\underline{\hat{p}}, \underline{\hat{q}}, t)$$

(Observable) hermitescher linearer Operator

→ aufgefasst als Funktion der kanonischen Variablen $\underline{p}, \underline{q}$, also $\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$, $\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}$

→ dargestellt z.B. durch eine quadratische Matrix in einem speziellen Vektorraum (Hilbert-Raum)

(ii) Poisson-Klammer $\{F, G\}$

$$\leftrightarrow \quad \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{G}] \quad \text{Kommutator}$$

(iii) klassische Bewegungsgleichung im Hamilton-Formalismus

Bewegungsgleichung für Operatoren im Heisenberg-Bild der QM

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t} \quad \leftrightarrow \quad \frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] + \frac{\partial \hat{F}}{\partial t},$$

mit der Hamilton-Funktion $H(\underline{p}, \underline{q}, t)$

mit dem Hamilton-Operator $\hat{H} = H(\underline{\hat{p}}, \underline{\hat{q}}, t)$.

Beispiele: $\frac{d\hat{q}_k}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{q}_k, \hat{H}]$, $\frac{d\hat{p}_k}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{p}_k, \hat{H}]$

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

$$\{F, G\} := \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} \right), \text{ dann } \{F, G\} \rightarrow \frac{i}{\hbar} [\hat{F}, \hat{G}] \text{ statt } \{F, G\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{G}].$$

Bemerkung (vgl. z.B. Nolting, Bd 2, S. 117): Im kommenden Semester werden sehen, dass die Eigenschaften (i)–(vi) für die Poisson-Klammern $\{F, G\}$ der Phasenraumfunktionen F und G auch für die Kommutatoren $[\hat{F}, \hat{G}]$ der linearen hermiteschen Operatoren gelten. In diesem Sinne sind $\{\dots, \dots\}$ und $[\dots, \dots]$ unterschiedliche Realisierungen der gleichen, durch (i) – (vi) gegebenen mathematischen Struktur.

■ Beispiel: Ableitung der Bewegungsgleichungen für den eindimensionalen harmonischen Oszillator mit ohne Bezug auf die spezielle Realisierung der Klammer zu nehmen:

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}q^2$$

Da H nicht explizit zeitabhängig ist, folgt

$$\begin{aligned} \dot{p} &= \{p, H\} = \frac{1}{2m} \{p, p^2\} + \frac{m\omega^2}{2} \{p, q^2\} = \\ &= \frac{1}{2m} (p \{p, p\} + \{p, p\} p) + \frac{m\omega^2}{2} (q \{p, q\} + \{p, q\} q) = -m\omega^2 q . \end{aligned}$$

Analog finden wir $\dot{q} = \{q, H\} = \frac{p}{m}$.

Das sind genau die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen $\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$, $\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}$, ohne

dass an irgendeiner Stelle die Definition der Poisson-Klammern explizit verwendet wurde.

Folglich müssen $\dot{\hat{p}} = -m\omega^2 \hat{q}$, und $\dot{\hat{q}} = \frac{\hat{p}}{m}$ auch in der QM gelten wenn man \hat{p} und \hat{q} nach

den Vorschriften der QM als Operatoren interpretiert werden.