

4.1 Liouvillescher Satz

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

• Konsequenzen:

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

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

also: $\varrho(q, p, t) \rightarrow \varrho(q, -p, -t)$

umgekehrte Zeitentwicklung und
eine Lösung! kein Zeitpfeil

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

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

Beweis: Übung

(iii) Makroskopischer Zustand im Gleichgewicht:

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0! \stackrel{(4.7)}{\iff} \frac{\partial}{\partial t} \varrho_{eq} = 0 \iff \{ \varrho_{eq}, H \} = 0$$

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

vgl. Stat. Mech.:

1. mikroskopisches Ensemble: $E = H = \text{konstant}$

mit Postulat: alle Mikrozustände sind gleich wahrscheinlich

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

2. kanonisches Ensemble: $\varrho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$

4.2 Die Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon Hierarchie (BBGKY)

- $S(q, p, t)$ beinhaltet zu viel Information \rightarrow
 führe ein: s -Teilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte

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

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

bzw.: s -Teilchendichte:

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

$\underbrace{\hspace{10em}}$
Anzahl der geordneten s -Teilchengruppen

Bsp: $f_1(q_1, p_1, t) = N g_1(q_1, p_1, t) \quad (4.10)$
 ... Ein-Teilchen-Dichte

$$f_2(\dots) = N(N-1) g_2(\dots)$$

- Bewegungsgleichung für f_s bzw. S_s :

(i) Hamiltonoperator:

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

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

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

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

$$H_{N-s} = \sum_{i=s+1}^N \left[\dots \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=s+1 \\ i \neq j}}^N \dots$$

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

(ii) Bew. gln:

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

- ① _____
- ② _____
- ③ _____

$$\textcircled{1} = \left\{ \int \prod_{i=s+1}^N dV_i; \mathcal{G}_s, H_s \right\} = \{ \mathcal{G}_s, H_s \}$$

$$\textcircled{2} = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i; \{ \mathcal{G}_s, H_{N-s} \} = 0!$$

$$\sum_{j=s+1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{G}_s}{\partial q_j} \cdot \frac{p_j}{m} - \frac{\partial \mathcal{G}_s}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial H_{N-s}}{\partial q_j} \right)$$

keine q-Abh. keine p-Abh.

$$\int dq_n \frac{\partial \mathcal{G}_s}{\partial q_n} = \int_{-\infty}^{\infty} 0 = 0 \quad \text{Oberflächenterm} = 0$$

$$\textcircled{3} = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i; \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{G}_s}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial H'}{\partial p_j} - \frac{\partial \mathcal{G}_s}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial H'}{\partial q_j} \right) \quad \text{mit } H' = \sum_{n=1}^s \sum_{m=s+1}^N V(q_n - q_m)$$

$$- \sum_{j=1}^s \frac{\partial \mathcal{G}_s}{\partial p_j} \cdot \sum_{m=s+1}^N \frac{\partial V(q_j - q_m)}{\partial q_j} - \sum_{j=s+1}^N \frac{\partial \mathcal{G}_s}{\partial p_j} \cdot \sum_{n=1}^s \dots$$

$$\underbrace{\sum_{m=s+1}^N \frac{\partial V(q_j - q_m)}{\partial q_j}}_{N-s \frac{\partial V(q_j - q_{s+1})}{\partial q_j}} \quad \text{Oberflächenterm} = 0$$

$$[j \rightarrow n] = -(N-s) \sum_{n=1}^s \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial}{\partial p_n} \left[\int \prod_{i=s+2}^N dV_i; \mathcal{G}_s \right]$$

-(①+②+③)

Umkehr:
 $\{ \mathcal{G}_s, H_s \} = - \{ H_s, \mathcal{G}_s \}$

$$\frac{\partial \mathcal{F}_s}{\partial t} - \{ H_s, \mathcal{F}_s \} = (N-s) \sum_{n=1}^s \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial \mathcal{F}_{s+1}}{\partial p_n} \quad (4.11)$$

bzw. (4.11) $\frac{N!}{(N-s)!} \rightarrow \frac{N!}{(N-s)!} (N-s) = \frac{N!}{[N-(s+1)]!}$

$$\frac{\partial \mathcal{F}_s}{\partial t} - \{ H_s, \mathcal{F}_s \} = \sum_{n=1}^s \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial \mathcal{F}_{s+1}}{\partial p_n} \quad (4.12)$$

Strängsystem
 („Liouville“)

„System“
 der s Teile mit restliche N-s Teile
 → Hierarchie von Gln.

$$\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial t} \dots = \dots \mathcal{F}_2$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} \dots = \dots f_3$$

→ Zur Behandlung ist Abbruchbedingung nötig.

4.3 Die Boltzmann-Gleichung

4.3.1 „Herleitung“ bzw. Motivation

• Bewegl. für f_1 : (4.12) →

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} - \{H_1, f_1\} = \int dU_2 \frac{\partial V(q_1 - q_2)}{\partial q_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial p_1} \quad (4.13)$$

• Abbruchbedingung + „Vergroberung“:

$$f_2(q_1, p_1, q_2, p_2, t) \longrightarrow f_1(q, p_1, t) f_1(q, p_2, t) \quad (4.14)$$

Bem: (i) Annahme: Potential $V(q_1 - q_2)$ hat endliche Reichweite d
 → für $q_1 - q_2 \gg d$ keine 2-Teilchen-Korrelationen

≙ molekulares Chaos

[vor Stoß!]

(ii) Führe ein: Stoßpunkt q der Teilchen, Ausdehnung d

→ Vergroberung der Länge skala } Stoß wird räumlich /
 „ „ „ „ } zeitlich nicht aufgelöst
 ≙ Informations-Verlust

• Abkürzungen:

$$\left. \begin{aligned} (i) f_1(q, p_1, t) &= f(q, p, t) = f \\ f_1(q, p_i, t) &= f(q, p_i, t) = f_i, i \geq 2 \end{aligned} \right\} (4.15)$$

$$\left. \begin{aligned} (ii) \{H_1, f\} &= \frac{\partial H_1}{\partial q} \cdot \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{\partial H_1}{\partial p} \cdot \frac{\partial f}{\partial q}, \quad H_1 = \frac{p^2}{2m} + U(q) \\ &= -\underline{E} \cdot \nabla_p f - \frac{p}{m} \cdot \nabla_q f \quad \text{mit } \underline{E} = -\nabla_q U \dots \\ & \qquad \qquad \qquad \text{aufsteigende Kraft} \end{aligned} \right\} (4.16)$$

• Boltzmann-Gl.: (4.15), (4.16) in (4.13) [Form des Systems der Gl.]

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla_{\mathbf{q}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{Stoß}}$$

$$\text{mit } \left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{Stoß}} = \int d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 K(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) [f_3 f_4 - f f_2] \quad (4.17)$$

= $G \cdot V$... Boltzmann'scher Stoßzahlansatz

$\left. \begin{matrix} G \\ V \end{matrix} \right\} d^3 q d^3 p$... Zahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit
in $\left. \begin{matrix} \text{in } \{ \text{Volumen } d^3 q d^3 p \\ \text{aus} \} \end{matrix} \right\}$ hinein } gestreut werden