

- Literatur:
1. P. Reineker, M. Schult & B.M. Schult, Theoret. Physik II
 2. M. Kardar, Statistical Physics of Particles
 3. K. Huang, Statistical Mechanics / Statistische Mechanik
 4. R. Becker, Theorie der Wärme / Theory of Heat
 5. W. Brünig, Statistische Theorie der Wärme
 6. F. Schwabl, Statistische Mechanik
 7. M. Plischke & B. Bergersen, Equilibrium Statistical Mechanics
 8. W. Weidlich, Thermodynamik & Statistische Mechanik
 9. D.A. McQuarrie, Statistical Mechanics
 10. T. Fliessbach, Statistische Physik

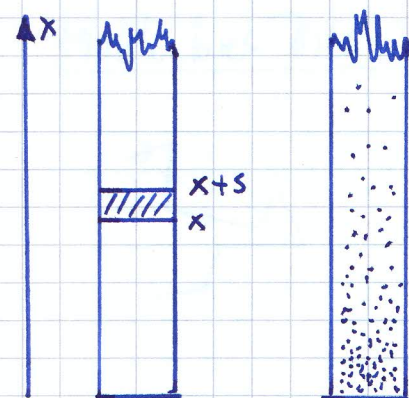
0. EINLEITUNG.

Die barometrische Höhenformel: Betrachte eine Luftsäule mit 1 cm^2 Querschnitt. Auf der ganzen Säule herrsche dieselbe Temperatur.

Schwerkraft auf Schicht der Dicke s :

$$\rho \cdot g \cdot s$$

ρ : Massendichte des Gases



$$[\rho \cdot g \cdot s] = \frac{\rho}{\text{cm}^3} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2} \cdot \text{cm} = \frac{\rho}{\text{cm} \cdot \text{sec}^2} = \left[\frac{F}{A} \right] \text{ Druckeinheit (Einheitsquerschnitt)}$$

Die Schicht wird getragen von den Nachborschichten $\Rightarrow$ Druckdifferenz zwischen x und $x+s$ entspricht der Schwerkraft / Querschnitt der Schicht:

$$\Rightarrow p(x) - p(x+s) = \rho g s$$

$$\Rightarrow \text{im Kontinuitätslimit } s \rightarrow 0: \frac{dp(x)}{dx} = -\rho g$$

Alternative Formulierung: Druck an der Stelle x der Luftsäule ist:

$$p(x) = \int_x^\infty \rho \cdot g(x) dx \Rightarrow \frac{dp(x)}{dx} = -\rho \cdot g$$

Ideales Gasgesetz: $pV = NRT$ oder $p = \rho \frac{R \cdot T}{M}$ $\therefore M$ ist Molekulargewicht

$$\text{Aus } \frac{dp}{dx} = -\frac{M \cdot g}{RT} p \Rightarrow \frac{d \log p(x)}{dx} = -\frac{Mg}{RT}$$

$$\Rightarrow \underline{p(x) = p_0 \exp\left(-\frac{Mg}{RT} \cdot x\right)} \therefore p_0 \text{ ist Druck am Boden}$$

Bsp.: Für Luft ist Wert auf $\frac{1}{2}$ in einer Höhe von 8.7 km.

In der barometrischen Höhenformel sehen wir einen Wettbewerb zwischen potentieller Energie $M \cdot g \cdot x$ und thermischer Energie RT . Mit der Avogadrozahl N_A können wir auch schreiben $\frac{Mg}{RT} x = \frac{mg N_A}{k_B T N_A} x = \frac{mg}{k_B T} x$, wobei $k_B T$ die molekulare thermische Energie darstellt.

Molekulares Bild:



Luftteilchen stoßen ständig gegeneinander und führen dabei sog. Brownsche Bewegung aus. Betrachte ein Volumen V der Schicht s . Der Teilchenstrom durch die Oberfläche S hängt mit der Konzentration $C(x, t)$ zusammen:

$$\frac{d}{dt} \int_V C(x, t) dV = - \int_S j(x, t) dS \stackrel{\substack{\uparrow \\ \text{Gauss Divergenztheorem}}}{=} - \int_V \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} dV$$

$$\Rightarrow \text{Kontinuitätsgleichung: } \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = 0.$$

Der Teilchenstrom $j(x, t)$ hat zwei Beiträge:

(i.) Driftstrom aufgrund einer äußeren Kraft $F_{\text{ext}}(x) = -V'(x)$, hier Schwerkraft:

$j_{\text{drift}} = C \cdot v$, wobei v die lokale Geschwindigkeit des Teilchens ist.

Im überdämpften Fall: $\gamma v = F_{\text{ext}} = -\frac{dV(x)}{dx}$
Reibung

$\Rightarrow j_{diff}(x,t) = - \frac{C(x,t)}{\gamma} \frac{dV(x)}{dx}$ Teilchen bewegen sich in Richtung von F 5

(ii) Thermisch angeregte Zufallsbewegung führt zu einem Konzentrationsausgleich
 $\Rightarrow j_{diff}(x,t) = -K \frac{\partial}{\partial x} C(x,t)$, d.h., aus einem Volumen mit höherer Konzentration strömen mehr Teilchen aus als ein. K ist die sog. Diffusionskonstante.

Alle Terme zusammen ergeben die Fokker-Planck-Smoluchowski-Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = - \frac{\partial}{\partial x} j(x,t) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{V'(x)}{\gamma} + K \frac{\partial}{\partial x} \right) C(x,t)$$

Schwerkraft: $V(x) = -mgx$; $\gamma = m\eta$ $\leftarrow$ Viskosität

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = \frac{\partial}{\partial x} \left(+ \frac{g}{\eta} + K \frac{\partial}{\partial x} \right) C(x,t)$$

Stationär: $\frac{\partial}{\partial t} C = 0 \Rightarrow \frac{g}{\eta} C_{st}(x) = -K \frac{d}{dx} C_{st}(x) \Rightarrow C_{st}(x) = N \exp\left(-\frac{g x}{K \eta}\right)$

Mit der Einstein-Relation $K = k_B T / (C m \eta)$ folgt genau die barometrische Höhenformel $C_{st}(x) = C_0 \exp(-mgx / (k_B T))$ in der Luftsäule mit Einheitsquerschnitt, da $g(x) \sim C_{st}(x)$.

In der Realität ist die Temperatur eine Funktion von x .

Was ist die Lösung der FPS-Gl. für konstantes Potential und $C_0(x) = C_0 \delta(x)$?

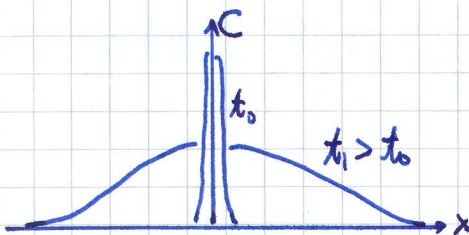
$$\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = K \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x,t) \quad \text{Diffusionsgleichung (aufgrund thermischer Bewegung)}$$

$\mathcal{L}: u \tilde{C}(x,u) = K \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tilde{C}(x,u) + C_0 \delta(x)$ nach Laplace-Transformation

$\mathcal{F}: u \tilde{C}^*(k,u) = -K k^2 \tilde{C}^*(k,u) + C_0$ nach Fourier-Transformation

$$\Rightarrow \tilde{C}^*(k,u) = \frac{C_0}{u + K k^2} \xrightarrow{\mathcal{L}^{-1}} \tilde{C}^*(k,t) = C_0 \exp(-K k^2 t) \xrightarrow{\mathcal{F}^{-1}} C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi K t}} e^{-\frac{x^2}{4 K t}}$$

Gaußfunktion



Die barometrische Höhenformel ist ein Beispiel für eine Gibbs-Zustandsverteilung⁷ im Gleichgewicht. Wie wir gesehen haben, entsteht sie aus einem Nichtgleichgewicht durch die mikroskopische Dynamik der Teilchen des Gases.

Gleichgewicht heisst, dass sich in einem Experiment die Systemgrössen (Druck, Konzentration...) zeitlich nicht ändern. Im Beispiel der FPS-Gleichung heisst Gleichgewicht mathematisch die Betrachtung des Limes $t \rightarrow \infty$ bzw. $t \gg (k\lambda^2)^{-1}$, wobei λ dann das Inverse einer typischen Längenskala ist. Praktisch heisst das, dass Gleichgewicht dann erreicht ist, wenn sich das System langsamer verändert als die Dauer des Experiments. Eine dimensionslose Zahl ist die Deborahzahl

$$\tau = \frac{\text{typ. Relaxationszeit des Systems}}{\text{Zeitskala des Experiments}}$$

Hier bedeutet Relaxation das Wiederverreichen des Ruhezustandes nach einer Störung. Beispiel: Pitch drop experiment: ein Tropfen ca. alle 10 Jahre.

Statistische Physik: Hier betrachten wir Systeme, die i. d. R. von der Grössenordnung 10^{23} Teilchen enthalten. Wir werden für solche Systeme allgemeingültige Gesetze herleiten, obwohl wir den Zustand jedes einzelnen Teilchens nicht kennen. In der klassischen Mechanik kennen wir auch Aussagen für beliebig viele Teilchen, z. Bsp. den Impulssatz eines Systems von Massepunkten. Hingegen sind exakte Lösungen bereits für ein Dreikörperproblem i. allg. nicht möglich. Die statistische Physik beruht auf mathematisch-physikalischen Prinzipien und enthält die Aussagen der Thermodynamik, welche selbst eine axiomatische Struktur hat, welche aus experimentellen Beobachtungen heraus aufgestellt wurde.

Die klassische Mechanik ist vollständig reversibel. Dies widerspricht aber unserer Intuition thermodynamischer / makroskopischer Systeme. Auch dafür liefert die statistische Physik Begründungen.

1. Mikrozustand, Phasenraum und Liouvillegleichung.

Aus der klassischen Mechanik wissen wir, dass ein System mit f Freiheitsgrade einen $2f$ -dimensionalen Phasenraum aufspannt. Die generalisierten Koordinaten und Impulse sind dabei i. allg. eine Funktion der Zeit. Der Phasenraumvektor $\vec{\Gamma} = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ zu einem bestimmten Zeitpunkt bezeichnet einen Mikrozustand des Systems, in dem also die p_i und q_i aller Teilchen bestimmt sind. Der Makrozustand eines Systems hingegen wird durch wenige thermodynamische Zustandsgrößen (Druck p , Teilchenzahl N , Temperatur $T, \dots$) definiert. I. d. R. entsprechen viele verschiedene Mikrozustände einem gegebenen Makrozustand. Ein Ensemble von Mikrozuständen ist ein Kollektiv von Systemen, die alle einem gegebenen Makrozustand entsprechen, die mikroskopisch jedoch verschieden sein können.

Ein Ensemble kann im Phasenraum durch die Dichte seiner Mikrozustände beschrieben werden: dazu teilen wir den Phasenraum in kleine, endliche Volumina

$$\Delta \Gamma = \prod_{i=1}^f [\Delta q_i \Delta p_i]$$

auf. Jede Zelle wird durch einen Vektor $\vec{\Gamma}_n$ beschrieben. p_n ist die Wahrscheinlichkeit, einen best. Mikrozustand in Volumen $\vec{\Gamma}_n$ zu finden. Normierung: $\sum_n p_n = 1$.

Im Kontinuum: $\Delta \Gamma \rightarrow d\Gamma$ $\vec{\Gamma}_n \rightarrow \vec{\Gamma}$ $p_n \rightarrow dp(\vec{\Gamma})$

Wahrscheinlichkeitsdichte $g_0(\vec{\Gamma}) = \frac{dp(\vec{\Gamma})}{d\Gamma} \therefore \int g_0(\vec{\Gamma}) d\Gamma = 1$ des Ausgangszustandes.

In der klassischen Mechanik kennen wir den Zustand eines Systems genau, d. h. dort $g_0(\vec{\Gamma}) = \delta(\vec{\Gamma} - \vec{\Gamma}_0)$, wobei $\vec{\Gamma}_0$ der komplett definierte Mikrozustand ist.

Die Liouvillegleichung.

Der Ausgangszustand $g_0(\vec{\Gamma})$ wird sich mit der Zeit verändern. Was ist die Bewegungsgleichung für den Zustand $g(\vec{\Gamma}, t)$ mit dem Ausgangszustand $g(\vec{\Gamma}, t_0) = g_0(\vec{\Gamma})$?

Mikrozustände verändern sich zwar, sie können aber weder vernichtet noch erzeugt werden $\Rightarrow$ Erfüllen einer Kontinuitätsgleichung (S. 5.3):

$$\frac{\partial s(\vec{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{V}(\vec{r}) s(\vec{r}, t) = 0$$

mit der Divergenz $\operatorname{div} = \vec{\nabla}_{\vec{r}} = \left(\frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_f}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_f} \right)$

Geschwindigkeitsvektor $\vec{V}(\vec{r}) = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_f)$

Die Dynamik wird durch die kanonischen Gleichungen definiert: $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$, $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$

$\vec{V}(\vec{r}) s(\vec{r}, t)$ ist die lokale Stromdichte (Wahrscheinlichkeitsstrom).

In Komponenten: $\frac{\partial s}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (s \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (s \dot{p}_i) \right] = 0$

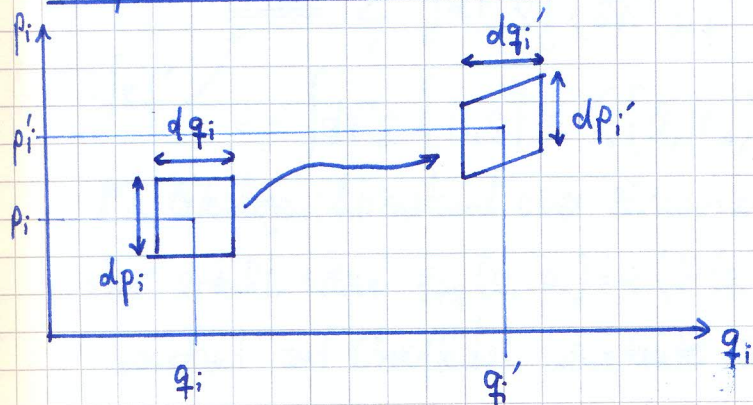
Mit $\frac{\partial}{\partial q_i} (s \dot{q}_i) = \frac{\partial}{\partial q_i} \left(s \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = \frac{\partial s}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} + s \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}$

und $\frac{\partial}{\partial p_i} (s \dot{p}_i) = -\frac{\partial}{\partial p_i} \left(s \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = -\frac{\partial s}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - s \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}$

$\Rightarrow \frac{\partial s}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial s}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial s}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] \equiv \frac{\partial s}{\partial t} + \{s, H\} = 0$ Poissonklammer

Wir erhalten die Liouvillegleichung $\frac{\partial s}{\partial t} = \{H, s\}$.

Interpretation im Phasenraum:



Das infinitesimale Phasenraumvolumen $d\Gamma$

bewegt sich in einem kleinen Zeitintervall δt .

Dabei wird es deformiert, und es ist danach am Punkt

$$q_i' = q_i + \dot{q}_i \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2), \quad p_i' = p_i + \dot{p}_i \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2)$$

gelegen.

Die auf q_i, p_i projizierten Kantenlängen des neuen Volumens sind

$$dq_i' = dq_i + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} dq_i \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2), \quad dp_i' = dp_i + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} dp_i \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2)$$

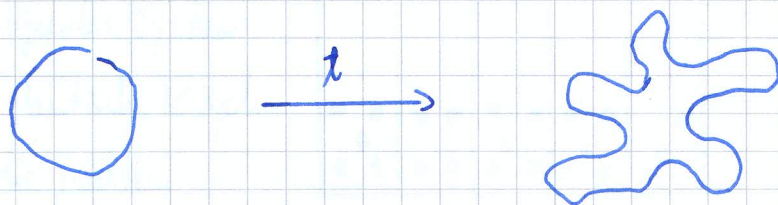
In erster Ordnung wird somit $d\Gamma' = \pi dp_i' dq_i' = \pi dp_i dq_i \left(1 + \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \right)$

Da aber $\frac{\partial q_i}{\partial q_i} = \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}$ und $\frac{\partial p_i}{\partial p_i} = \frac{\partial}{\partial p_i} \left(-\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = -\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}$

$\Rightarrow d\Gamma' = d\Gamma$ in erster Ordnung. Das Phasenraumvolumen bleibt also lokal erhalten $\Rightarrow$ Liouville-Theorem: Die Phasenraumdichte $g(\Gamma, t)$ verhält sich wie eine inkompressible Flüssigkeit.

NB: $\frac{\partial g}{\partial t} = \{H, g\}$ kann auch als $\frac{dg}{dt} = 0$ geschrieben werden. $\frac{d}{dt}$ ist die totale oder Materialableitung.

Bemerkungen: (1) Im Gegensatz zum infinitesimalen Element $d\Gamma$ kann ein endliches Phasenraumvolumen grosse Änderungen erfahren. Ein zusammenhängendes Volumen wird aber aufgrund der Kontinuität der Bewegungsgleichungen immer zusammenhängend bleiben.



(2) Das Ensemblemittel $\langle O \rangle = \int d\Gamma g(p_i, q_i, t) O(p_i, q_i)$ eines physikalischen Observablen O erfüllt die Bewegungsgleichung $\frac{d\langle O \rangle}{dt} = \langle \{O, H\} \rangle$

Denn $\frac{d\langle O \rangle}{dt} = \int d\Gamma \frac{\partial g}{\partial t} O(q_i, p_i) = \sum_i \int d\Gamma O(q_i, p_i) \left(\frac{\partial g}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial g}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right)$

P.I. $\sum_i \int d\Gamma g \left[\left(\frac{\partial O}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial O}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + O \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \right) \right]$

$\int \{O, H\} g = - \int d\Gamma g \{H, O\} = \langle \{O, H\} \rangle$

(3) Ein Gleichgewichtszustand eines Ensembles entspricht der Bedingung $\frac{\partial g}{\partial t} = 0$. Dies ist aber erfüllt, wenn $g_{eq}(q_i, p_i) = g(H(q_i, p_i)) \Rightarrow \{g_{eq}(H), H\} = 0$. $\Rightarrow$ Phasenraumdichte ist konstant auf Oberflächen konstanter Energie H .

2. Erwartungswerte und Ergodentheorem.

Beispiele für Observablen sind $O = O(p_i, q_i) = O(\vec{r}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}$ die kinetische Energie oder $O = g(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{q}_i)$ die Dichte im Raum von Punktteilchen.

Neben solchen Ensemblemittelwerten (Scharmittel) können wir auch Zeitmittelwerte definieren.

$$\bar{O}(t, t_M) = \frac{1}{t_M} \int_t^{t+t_M} O(\vec{r}) d\tau$$

Diese Grösse fluktuiert von Messung zu Messung. Man erwartet, dass diese Fluktuationen abnehmen, wenn die Messzeit t_M wächst. Dann konvergiert das Zeitmittel zum Wert

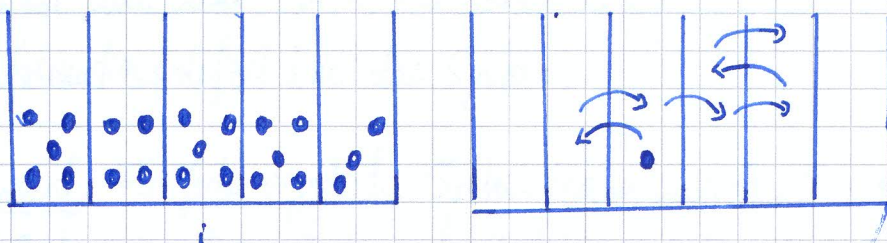
$$\bar{O}_\infty = \lim_{t_M \rightarrow \infty} \frac{1}{t_M} \int_t^{t+t_M} O(\vec{r}) d\tau$$

Das Ensemblemittel bei $\langle O \rangle$ wird dann durch das Zeitmittel immer besser angenähert. Voraussetzung ist aber, dass das Prozess selbstmittelnd ist, d.h., dass in der immer länger werdenden Messzeit der gesamte Phasenraum exploriert wird und so alle Mikrozustände erreichtbar sind. Dies ist nicht immer der Fall, wie wir unten sehen werden.

Ergodentheorem.

Betrachte folgendes System:

Verteile N identische Kugeln zufällig in die Kästen i .



$\Rightarrow$ Ensemblewahrscheinlichkeit,

eine bestimmte Kugel in Kasten i zu finden: $\langle p_i \rangle = \frac{N_i}{N}$. Alternativ betrachte eine einzige Kugel, die zufällig nach links und rechts springt. Die Zeitgemittelte Wahrscheinlichkeit, die Kugel in Kasten i zu finden, wird $\bar{p}_i = \frac{t_i}{t}$.

Wir erwarten, dass $\lim_{N \rightarrow \infty} \langle p_i \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{p}_i$.

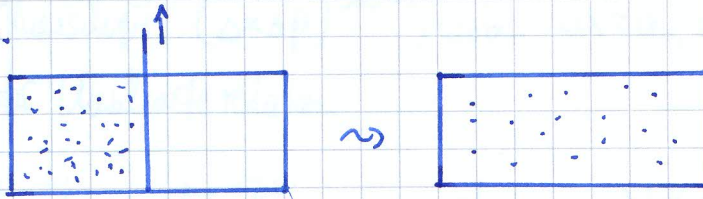
Kommt die Phasenraumtrajektorie eines Systems jedem Punkt des zugänglichen Phasenraums des Ensembles beliebig nahe, so ist das System ergodisch, und wir haben für eine allgemeine Observable, dass

$$\lim_{t_M \rightarrow \infty} \frac{1}{t_M} \int_t^{t+t_M} O(\vec{r}) d\tau = \int O(q, p) \rho(q, p, t) d\vec{r} \quad \text{Ergodentheorem.}$$

Ein mathematischer Beweis ist nur für ausgewählte Systeme möglich.

Irreversibilität. Jedes Hamiltonsche System ist invariant unter Zeitumkehr, es ist reversibel. Makroskopische Systeme hingegen sind aufgrund unserer Erfahrung nicht reversibel. Ein makroskopischer Gleichgewichtszustand stellt sich ~~schon~~ meist

relativ unabhängig vom genauen Anfangszustand $s_0(\vec{r})$ mit den gleichen Werten ein.



Ein expandiertes Gas wird z.Bsp. nicht wieder in den komprimierten Zustand zurück kommen.

(1.) Theoretisch könnten wir alle Teilchen durch Umkehr aller Impulse zu einem Zeitpunkt nach $s_0(\vec{r})$ zurück führen. Praktisch ist das nicht präzise genug möglich $\Rightarrow$ praktische Irreversibilität.

(2.) Praktisch ist das System nie frei von Wechselwirkung mit seiner Umgebung $\Rightarrow$ Isolationsbedingung verletzt und somit auch Reversibilität. $\Rightarrow$ konstant zunehmendes Informationsdefizit über das System.

Poincaré'scher Wiederkehrerwand. Für jedes ergodische System kann man den Poincaré'schen Satz beweisen: Ein ergodisches System erreicht nach hinreichend langer Zeit wieder einen Punkt im Phasenraum, der sich in einer beliebig kleinen Entfernung zu seinem Ausgangszustand befindet.

Die Rückkehrzeit ist aber oft extrem lang. Praktische Bedeutung hat der Poincaré'sche Satz nur bedingt, wegen des konstant zunehmenden Informationsverlustes aufgrund der Nichtisoliertheit des Systems.

Poincaré'sche Wiederkehrzeit für ideales Gas. N nicht-wechselwirkende Gasteilchen in Volumen V . Energieerhaltung $\leadsto E = \sum \vec{p}_i^2 / (2m) \leadsto$ im Impulsraum auf Oberfläche einer $3N$ -dim. Kugel vom Radius $R = \sqrt{2mE}$.

Kugeloberfläche:
$$A = \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} R^{3N-1} = \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2mE)^{(3N-1)/2}$$

Ohne Reflexion von Gasteilchen an Wänden ist die Bahngeschwindigkeit des Systems

$$|\vec{V}|^2 = \frac{1}{m^2} \sum \vec{p}_i^2 = \frac{2E}{m}$$

Wir stellen uns einen Schlauch mit der Phasenbahntrajektorie vor. Der Schlauch hat den Querschnitt $(\Delta x \Delta p)^{3N-1}$, wobei $\Delta x \approx a_0$, der Teilchenradius und $\Delta x \Delta p \approx \hbar$ aufgrund der Unschärferelation.

→ Schlauch überstricht Phasenraumvolumen $\delta V(t) \approx |\vec{V}|/t (\Delta x \Delta p)^{3N-1} \approx |\vec{V}|/t \hbar^{3N-1}$.

Schlauch ist Zylinder mit Grundfläche einer $(3N-1)$ -dim Kugel im Impuls- & Ortsraum, mit Höhe $|\vec{V}|/t$. Rückkehr zum Grundzustand, wenn gesamter Phasenraum überstrichen: Rekurrenzzeit τ definiert durch

$$|\vec{V}|/t \hbar^{3N-1} \approx V^N \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2mE)^{(3N-1)/2}; V^N: \text{reduziertes Phasenraumvolumen der konst. Energie } E$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{2(\pi m)^{1/2} V^{1/3}}{\sqrt{2} E \Gamma(3N/2)} \left(\frac{V^{1/3} \sqrt{2\pi m E}}{2\pi \hbar} \right)^{3N-1}$$

$\frac{2(\pi m)^{1/2} V^{1/3}}{\sqrt{2} E}$ ist Zeitskala. Wir nehmen an: 1 sec.

$$\Gamma(x) \approx x^x e^{-x}$$

und $E = N\varepsilon$, $V = \frac{4\pi}{3} N a_0^3 \phi^{-1}$ ∴ ε mittl. Energie pro Teilchen, ϕ Volumenanteil der Gasteilchen am Gesamtvolumen

$$\Rightarrow \tau \approx \left(\frac{3N}{2} \right)^{-3N/2} e^{3N/2} \left(\frac{\left[\frac{4\pi}{3} N a_0^3 \phi^{-1} \right]^{1/3} \sqrt{2\pi N m \varepsilon}}{2\pi \hbar} \right)^{3N-1} \text{ sec}$$

$$\approx N^N e^{3N/2} \left(\frac{\left(\frac{4\pi}{3} a_0^3 \phi^{-1} \right)^{1/3} \sqrt{\pi m \varepsilon}}{3\pi \hbar} \right)^{3N} \text{ sec}$$

Es ist aber egal, ob Teilchen A wieder am Ursprungsplatz von Teilchen A ist oder sich die Teilchenplätze vertauschen (Nichtunterscheidbarkeit des Teilchen) $\Rightarrow$ Teilen durch $N!$

$$\Rightarrow \tau \approx e^{5N/2} \left(\frac{\left(\frac{4\pi}{3} a_0^3 \phi^{-1} \right)^{1/3} \sqrt{\pi m \varepsilon}}{3\pi \hbar} \right)^{3N} \text{ sec}$$

Für 1M Helium unter Normalbedingungen findet sich

$$\tau \approx 10^{10^{24}} \text{ sec.}$$

3. Quante systeme. Zeitliche Entwicklung eines Systems wird durch den QM-Zustand $|\psi\rangle$ bestimmt. Im Ortsraum dementsprechend durch die Wellenfkt. ψ

Mit Ortsvektor aller Koordinaten $\vec{Q}(t) = \begin{pmatrix} q_1(t) \\ \vdots \\ q_f(t) \end{pmatrix}$ ist $\psi = \psi(\vec{Q}, t)$.

QM Messgrößen sind Eigenwerte einer Observable $\hat{A}$:

$\hat{A}|n\rangle = A_n|n\rangle$ wenn $|n\rangle$ Eigenzustand von $\hat{A}$ mit Eigenwert A_n

Für allgemeinen Zustand $|\psi\rangle$ wird A_n mit der Wahrscheinlichkeit W_n gemessen:

$$W_n = |\langle n|\psi\rangle|^2 = \langle n|\psi\rangle\langle\psi|n\rangle$$

Es gilt die Normierung $\sum_n W_n = 1$.

Was ist die Wahrscheinlichkeit W_n in einem beliebigen System des Ensembles den Eigenwert A_n zu messen? W_n ist eine bedingte Wahrsch. $\Rightarrow$

$$P_n^{(i)} = W_n^{(i)} p^{(i)} = \langle n|\psi^{(i)}\rangle p^{(i)} \langle\psi^{(i)}|n\rangle$$

$p^{(i)}$ Wahrsch., ein best. System des Ensembles im Zustand $\psi^{(i)}$ zu finden

$$\Rightarrow W_n = \sum_i \langle n|\psi^{(i)}\rangle p^{(i)} \langle\psi^{(i)}|n\rangle = \langle n| \left[\sum_i |\psi^{(i)}\rangle p^{(i)} \langle\psi^{(i)}| \right] |n\rangle \quad (*)$$

$$\text{Normierung: } \sum_n W_n = \sum_{i,n} W_n^{(i)} p^{(i)} = \sum_i \underbrace{\sum_n W_n^{(i)}}_{=1} p^{(i)} = \sum_i p^{(i)} = 1.$$

Dabei wird der Ausdruck ~~$\sum_i$~~ $\hat{\rho} = \sum_i |\psi^{(i)}\rangle p^{(i)} \langle\psi^{(i)}|$ als Dichtoperator bez.

Er ist analog zur klassischen Wahrscheinlichkeitsdichte & charakterisiert das System vollst.

Eigenschaften des Dichtoperators.

$$\text{Norm: aus } (*) \text{ folgt } \sum_n W_n = \sum_n \langle n|\hat{\rho}|n\rangle = 1 \Rightarrow \text{Sp } \hat{\rho} = 1.$$

Die Spur ist aber unabhängig von der Wahl des Basissystems, $\{|n\rangle\}$, die Normierung ist also allgemein erfüllt.