Statistische Mechanik

Theoretische Physik IV Vorlesungs-Skriptum

Zweisprachige Ausgabe

Statistical Mechanics

Theoretical Physics IV Manuscript

Bilingual Edition

Franz Wegner
Institut für Theoretische Physik
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

©2006 Franz Wegner Universität Heidelberg

Kopieren für den privaten Gebrauch unter Angabe des Autors gestattet. Kommerzielle Verwertung verboten.

Copying for private purposes with reference to the author allowed. Commercial use forbidden.

Ich bin Karl Wunderle dankbar, dass er den Anstoß zu diesem Skriptum gegeben hat.

Im am grateful to Karl Wunderle who has given the impetus to this script.

Hinweise auf Druckfehler nehme ich gerne entgegen. Ich bin Markus Gabrysch, Christoph Schönherr, Jan Tomczak, Boris Schulze und Michael Schmidt dankbar, dass sie mich auf eine erhebliche Anzahl von Druckfehlern aufmerksam gemacht haben.

I appreciate being informed of misprints. I am indebted to Markus Gabrysch, Christoph Schönherr, Jan Tomczak, Boris Schulze, and Michael Schmidt who informed me on a substantial number of misprints.

Bücher:

W. Brenig, Statistische Theorie der Wärme: Gleichgewichtsphänomene, Springer
C. Kittel, H. Kroemer, Physik der Wärme, Oldenbourg
F. Reif, Physikalische Statistik und Physik der Wärme, de Gruyter
L. Landau, E. Lifschitz, Statistische Physik (Band 5)
K. Huang, Statistische Mechanik, Bibliographisches Institut

Books:

C. Kittel, H. Kroemer, Thermal Physic, Freeman and Company
F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, Mc Graw Hill
L. Landau, E. Lifshitz, Statistical Physics (Volume 5)
K. Huang, Statistical mechanics, John Wiley and Sons

0 Einleitung

Gegenstand der Thermodynamik und Statistischen Mechanik ist die Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften von Systemen mit sehr vielen Freiheitsgraden aus den mikroskopischen Gesetzen der Physik.

Eine vollständige Beschreibung ist in sehr großen Systemen nicht möglich. Die Zahl der Freiheitsgrade ist zu groß. Eine vollständige Messung ist nicht möglich und würde das System in den meisten Fällen auch in einen ganz anderen Zustand bringen. Stattdessen geht man zu einer unvollständigen Beschreibung über, wobei man nur einige wenige makroskopische Größen, zum Beispiel Energie, Volumen, Teilchenzahl angibt.

Ursprünglich wurden solche Systeme phänomenologisch im Rahmen der Thermodynamik beschrieben. Ausgangspunkt war die Irreversibilität ablaufender Prozesse (zweiter Hauptsatz), die es erlaubte neben der Temperatur auf eine Zustandsgröße Entropie zu schließen. Daraus konnte man thermodynamische Beziehungen ohne mikroskopische Begründung herleiten.

Ein modernerer Zugang, dem wir hier folgen werden, beruht auf einer statistischen mikroskopischen Begründung, die auf den Gesetzen der Mechanik, Quantenmechanik und Elektrodynamik aufbaut.

Im Rahmen dieser Theorie betrachtet man Gesamtheiten statt Einzelsystemen. Fragen, die dabei auftreten, sind: Wie sind diese Gesamtheiten oder Ensembles zu beschreiben? Sind ihre Mittelwerte repräsentativ? Es wird sich herausstellen, dass auf Grund des Gesetzes der großen Zahl die relativen Schwankungen in der Regel sehr klein werden. Eine weitere Frage ist: Wie steht es mit dem Übergang zum thermodynamischen Gleichgewicht?

Die Statistische Mechanik findet in der Physik der kondensierten Materie im weitesten Sinne ihre Anwendung. Dies gilt sowohl für Festkörper, wie auch für andere Phasenzustände bis zur Kern- und Elementarteilchenphysik hoher Energien und der Astrophysik.

0 Introduction

The subject of thermodynamics and statistical mechanics is the description of the macroscopic properties of systems with a large number of degrees of freedom on the basis of the microscopic laws of physics.

A complete description of very large systems is not possible. The number of degrees of freedom is too large. A complete measurement is not possible and in most cases it would bring the system into a completely different state. Instead one uses an incomplete description by only a small number of macroscopic quantities, as for example energy, volume, and particle number.

Originally such systems were described phanomenologically within the framework of thermodynamics. Starting point was the irreversibility of processes (second law of thermodynamics), which allowed to introduce the state variable entropy besides temperature. This allowed to derive thermodynamic relations without recourse to microscopic considerations.

A modern approach which we will follow here has a statistical microscopic basis, which is built upon the laws of mechanics, quantum mechanics, and electrodynamics.

Within this theory one considers ensembles instead of single systems. Questions, which arise, are: How are these ensembles to be described? Are the averages of the ensembles representative? It will turn out, that due to the law of large numbers the relative fluctuations will become very small. Another question is: How does the transition to equilibrium take place?

Statistical mechanics is applied in the physics of condensed matter in its broadest sense. This holds for the solid state, but also for other phases as well as in nuclear physics and elementary particle physics at high energies and in astrophysics.

A

Statistische Grundbegriffe

Basic Concepts in Statistics

©2006 Franz Wegner Universität Heidelberg

1 Beschreibung quantenmechanischer Gesamtheiten

1.a Statistischer Operator oder Dichtematrix

Haben wir über ein quantenmechanisches System nur unvollständige Information, so beschreiben wir es durch eine *statistische Gesamtheit* oder ein *statistisches Ensemble*. Das System möge mit der Wahrscheinlichkeit p_i im Zustand $|i\rangle$ sein, wobei für die Wahrscheinlichkeiten

$$p_i \geq 0 \quad \text{und} \quad \sum_i p_i = 1 \tag{1.1}$$

gilt. Die Zustände $|i\rangle$ müssen dabei weder orthogonal zu einander noch vollständig sein, aber sie seien normiert. Dann ist der Erwartungswert eines Operators A gegeben durch

$$\langle A\rangle = \sum_i p_i \langle i|A|i\rangle. \tag{1.2}$$

Wir schieben nun einen vollständigen Satz orthogonaler und normierter Zustände $|\nu\rangle$ ein,

$$\sum_\nu |\nu\rangle\langle\nu| = \mathbb{1}. \tag{1.3}$$

Dann erhalten wir für den Erwartungswert von A

$$\langle A\rangle = \sum_{i,\nu} p_i \langle i|A|\nu\rangle\langle\nu|i\rangle = \sum_{i,\nu} \langle\nu|i\rangle p_i \langle i|A|\nu\rangle = \sum_\nu \langle\nu|\rho A|\nu\rangle = \mathrm{Sp}(\rho A), \tag{1.4}$$

wobei

$$\rho = \sum_i |i\rangle p_i \langle i| \tag{1.5}$$

1 Description of quantum-mechanical ensembles

1.a Statistical operator or density matrix

If we have only incomplete information of a quantum system, then we describe it by a *statistical ensemble*. The system be with probability p_i in the state $|i\rangle$. The probabilities have to obey

$$p_i \geq 0 \quad \text{and} \quad \sum_i p_i = 1 \tag{1.1}$$

The states $|i\rangle$ need not be orthogonal to each other and nedd not be complete, but they are supposed to be normalized. Then the expectation value of an operator A is given by

$$\langle A\rangle = \sum_i p_i \langle i|A|i\rangle. \tag{1.2}$$

We now insert a complete set of orthogonal and normalized states $|\nu\rangle$,

$$\sum_\nu |\nu\rangle\langle\nu| = \mathbb{1}. \tag{1.3}$$

Then we obtain for the expectation value of A

$$\langle A\rangle = \sum_{i,\nu} p_i \langle i|A|\nu\rangle\langle\nu|i\rangle = \sum_{i,\nu} \langle\nu|i\rangle p_i \langle i|A|\nu\rangle = \sum_\nu \langle\nu|\rho A|\nu\rangle = \mathrm{Sp}(\rho A), \tag{1.4}$$

where

$$\rho = \sum_i |i\rangle p_i \langle i| \tag{1.5}$$

der statistische Operator oder die Dichtematrix ist, der die statistische Gesamtheit beschreibt. Im allgemeinen kann man aus ρ nicht mehr auf die Zustände $|i\rangle$ und die Wahrscheinlichkeiten p_i zurückschließen.

is the statistical operator or density matrix, which describes the statistical ensemble. In general it is not possible to determine the states $|i\rangle$ and their probabilities from ρ.

Wir betrachten nun einige Eigenschaften von ρ:
α) ρ ist hermitesch,

We consider some properties of ρ:
α) ρ is hermitean,

$$\rho^\dagger = \rho, \tag{1.6}$$

da die Wahrscheinlichkeiten p_i reell sind.
β) Die Spur von ρ ist eins,

since the probabilities p_i are real.
β) The trace of ρ equals unity,

$$\mathrm{Sp}(\rho) = \sum_{i,\nu} \langle \nu|i\rangle p_i \langle i|\nu\rangle = \sum_i p_i \underbrace{\sum_\nu \langle i|\nu\rangle\langle\nu|i\rangle}_{\langle i|i\rangle = 1} = \sum_i p_i = 1, \tag{1.7}$$

da die Summe der Wahrscheinlichkeiten eins ist.
γ) ρ ist positiv semi-definit. Das heißt für jeden Zustand $|a\rangle$ gilt

since the sum of the probabilities adds up to one.
γ) ρ is positive semi-definite, that is for each state $|a\rangle$ one has

$$\langle a|\rho|a\rangle = \sum_i \langle a|i\rangle p_i \langle i|a\rangle = \sum_i p_i |\langle a|i\rangle|^2 \geq 0, \tag{1.8}$$

da $p_i \geq 0$.

since $p_i \geq 0$.

Da ρ hermitesch ist, lässt es sich diagonalisieren, das heißt es gibt eine orthonormale Basis $\{|n\rangle\}$, für die

Since ρ is hermitean it can be diagonalized, that is there exists an orthonormal basis $\{|n\rangle\}$, for which

$$\rho = \sum_n |n\rangle \rho_n \langle n| \tag{1.9}$$

gilt, wobei aus β) $\sum_n \rho_n = 1$ und aus γ) $0 \leq \rho_n \leq 1$ folgt.

holds. From β) one concludes $\sum_n \rho_n = 1$ and from γ) that $0 \leq \rho_n \leq 1$ holds.

Besteht das Ensemble nur aus einem reinen Zustand, so gilt

If the system consists of a pure state only, then one has

$$\rho_n = \begin{cases} 1 & \text{für ein } n, \\ & \text{for one } n, \\ 0 & \text{für alle anderen } n. \\ & \text{for all other } n\text{s.} \end{cases} \tag{1.10}$$

Beispiel Das Ensemble bestehe aus Neutronen, deren Spins mit Wahrscheinlichkeit p_1 in $+z$-Richtung und mit Wahrscheinlichkeit p_2 in $+x$-Richtung ausgerichtet sind, $p_1 + p_2 = 1$. Mit

Example The ensemble consists of neutrons, the spins of which are oriented in $+z$-direction with probability p_1 and in $+x$-direction with probability p_2, $p_1 + p_2 = 1$. With

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{1.11}$$

findet man aus $\sigma_z|+z\rangle = +|+z\rangle$ und $\sigma_x|+x\rangle = +|+x\rangle$

one obtains from $\sigma_z|+z\rangle = +|+z\rangle$ and $\sigma_x|+x\rangle = +|+x\rangle$

$$|+z\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \langle +z| = |+z\rangle^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad |+x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \langle +x| = |+x\rangle^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{1.12}$$

und damit

and therefore

$$\rho = p_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} + p_2 \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 + \frac{p_2}{2} & \frac{p_2}{2} \\ \frac{p_2}{2} & \frac{p_2}{2} \end{pmatrix}. \tag{1.13}$$

Wir beobachten

$$\mathrm{Sp}\rho = p_1 + p_2 = 1 \tag{1.14}$$

und finden die Eigenwerte

$$\rho_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{2}p_1 p_2}. \tag{1.15}$$

1.b Verkürzte Dichtematrix

Häufig hat man es mit einer Situation zu tun, in der ein System aus zwei Teilsystemen besteht, die durch vollständige orthonormierte Basen $|\nu_1\rangle$, $|\nu_2\rangle$ beschrieben werden. Dabei können die beiden Teilsysteme eines untersuchten Gesamtsystems sein oder das Teilsystem 1 wird untersucht, das mit dem Teilsystem 2 in Wechselwirkung stand oder steht. Die Hibertraum-Vektoren $|\nu_1, \nu_2\rangle$ (direktes Produkt) bilden dann eine vollständige orthonormierte Basis des Gesamtsystems. Es sei ρ die Dichtematrix des Gesamtsystems und A_1 ein Operator im ersten Untersystem. Dann ist

$$\langle A_1\rangle = \sum_{\nu_1,\nu_2} \langle \nu_1,\nu_2|\rho A_1|\nu_1,\nu_2\rangle = \sum_{\nu_1,\nu_2,\mu_1,\mu_2} \langle \nu_1,\nu_2|\rho|\mu_1,\mu_2\rangle\langle\mu_1,\mu_2|A_1|\nu_1,\nu_2\rangle. \tag{1.16}$$

Der Operator A_1 wirkt nur im Teilsystem 1; im Teilsystem 2 lässt er alles unverändert wirkt also wie der Eins-Operator $\mathbb{1}_2$,

$$\langle\mu_1,\mu_2|A_1|\nu_1,\nu_2\rangle = \langle\mu_1,\mu_2|A_1\mathbb{1}_2|\nu_1,\nu_2\rangle = \langle\mu_1|A_1|\nu_1\rangle\langle\mu_2|\mathbb{1}_2|\nu_2\rangle = \langle\mu_1|A_1|\nu_1\rangle\delta_{\mu_2,\nu_2}. \tag{1.17}$$

Daher können wir

$$\langle A_1\rangle = \sum_{\nu_1,\nu_2,\mu_1} \langle\mu_1|A_1|\nu_1\rangle\langle\nu_1,\nu_2|\rho|\mu_1,\nu_2\rangle = \sum_{\nu_1,\mu_1} \langle\nu_1|\rho_1|\mu_1\rangle\langle\mu_1|A_1|\nu_1\rangle = \mathrm{Sp}_1(\rho_1 A_1) \tag{1.18}$$

mit der reduzierten Dichtematrix ρ_1 schreiben, definiert durch

$$\langle\nu_1|\rho_1|\mu_1\rangle = \sum_{\nu_2}\langle\nu_1,\nu_2|\rho|\mu_1,\nu_2\rangle. \tag{1.19}$$

Man bildet also die Spur über das Teilsystem 2 und schreibt auch

$$\rho_1 = \mathrm{Sp}_2\rho = \sum_{\nu_1,\mu_1} |\nu_1\rangle \sum_{\nu_2}\langle\nu_1,\nu_2|\rho|\mu_1,\nu_2\rangle\langle\mu_1|. \tag{1.20}$$

Im allgemeinen ist ρ_1 auch dann ein Gemisch, wenn ρ einem reinen Zustand entspricht.

Beispiel: Zwei Elektronen haben Gesamtspin 0,

$$|\chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \tag{1.21}$$

$$\rho = |\chi\rangle\langle\chi| = \frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)(\langle\uparrow\downarrow| - \langle\downarrow\uparrow|), \tag{1.22}$$

$$\rho_1 = \frac{1}{2}|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + \frac{1}{2}|\downarrow\rangle\langle\downarrow|. \tag{1.23}$$

We observe

and find the eigenvalues

1.b Reduced density matrix

One often deals with the situation, that a system consists of two subsystems, which can be described by complete orthonormal bases $|\nu_1\rangle$, $|\nu_2\rangle$. It may be that both are subsystems of the system we are investigating or subsystem 2 was or still is in contact with subsystem 1. The vectors $|\nu_1,\nu_2\rangle$ (direct product) in Hilbert space constitute a complete orthonormal basis of the total system. Be ρ the density matrix of the total system and A_1 an operator acting only in the first subsystem. Then one has

The operator A_1 acts only in subsystem 1, it leaves subsystem 2 unchanged, thhus acts like the unit-operator $\mathbb{1}_2$,

Thus we may write

with the reduced density matrix ρ_1, defined by

Thus one takes the trace on subsystem 2 and writes

Even if ρ corresponds to a pure state, then in general ρ_1 will be a mixture.

Example. Two electrons have total spin 0,

Beide Eigenwerte von ρ_1 sind $1/2$; es handelt sich um ein Gemisch.

Both eigenvalues of ρ_1 are $1/2$; thus we deal with a mixture.

1.c von-Neumann-Gleichung

Im allgemeinen ist ρ eine Funktion der Zeit t. Wir leiten nun die Bewegungsgleichung her. Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

1.c von Neumann equation

In general ρ is a function of time t. We derive the equation of motion. Starting from the time-dependent Schrödinger equation

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}|i\rangle}{\mathrm{d}t} = H|i\rangle \leftrightarrow \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_i(x,t)}{\partial t} = H\psi_i(x,t) \tag{1.24}$$

und ihrem hermitesch Adjungierten

and its hermitean adjoint

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\langle i|}{\mathrm{d}t} = \langle i|H. \tag{1.25}$$

erhalten wir

we obtain

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\hbar\sum_i p_i\frac{\mathrm{d}|i\rangle\langle i|}{\mathrm{d}t} = \sum_i p_i(H|i\rangle\langle i| - |i\rangle\langle i|H) = [H,\rho]. \tag{1.26}$$

Dies ist die von-Neumann-Gleichung.

This is the von-Neumann equation.

Stationäre Gesamtheiten Unter einer stationären Gesamtheit versteht man ein Ensemble, das zeitlich konstant ist, also der Bedingung

Stationary ensembles A stationary ensemble is an ensemble which does not change as a function of time. Thus it obeys the condition

$$\dot\rho = 0, \begin{matrix}\text{das heißt}\\ \text{id est}\end{matrix} [H,\rho] = 0 \tag{1.27}$$

genügt. In der Energie-Darstellung, das heißt in einer Basis von Zuständen, die Eigenzustände zum Hamilton-Operator sind, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, folgt aus

In the enrgy representation, that is in a basis of states, which are eigenstates of the Hamiltonian, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, one obtains from

$$\langle m|H\rho - \rho H|n\rangle = 0 \tag{1.28}$$

die Bedingung

the condition

$$(E_m - E_n)\rho_{m,n} = 0, \tag{1.29}$$

d.h. $\rho_{m,n}$ verschwindet, falls $E_m \neq E_n$. Falls keine Entartung vorliegt, kann man

that is $\rho_{m,n}$ vanishes , if $E_m \neq E_n$. If there is no degeneracy then one may write

$$\rho = \sum_n \rho(E_n)|n\rangle\langle n| \tag{1.30}$$

schreiben.

2 Gesamtheiten der klassischen Mechanik

2.a Verteilungsfunktion

In der klassischen Mechanik ist ein System definiert durch die Impuls- und Lagekoordinaten seiner N Teilchen,

$$(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ...\mathbf{x}_N). \tag{2.1}$$

Diese Koordinaten spannen den $6N$-dimensionalen Konfigurationsraum (Phasenraum, Γ-Raum) auf. Es sei nun

$$\rho(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, ...\mathbf{x}_N)\mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x \tag{2.2}$$

die Wahrscheinlichkeit, ein System im Volumenelement $\mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x$ um $(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$ anzutreffen. Der Erwartungswert einer Funktion $A(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$ ist dann gegeben durch

$$\langle A(\mathbf{p}, \mathbf{x})\rangle = \int \mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x\,\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x})A(\mathbf{p}, \mathbf{x}). \tag{2.3}$$

Die Verteilungsfunktion ρ hat die Eigenschaften

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \geq 0, \quad \int \mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x\,\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = 1. \tag{2.4}$$

2.b Liouville-Gleichung und Liouville-Satz

Die Verteilungs-Funktion ist eine Funktion der Zeit, $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}, t)$. Ein einzelnes System wird durch einen Punkt im Γ-Raum beschrieben, der seine Koordinaten als Funktion der Zeit verändert. Da die Anzahl der Systeme erhalten bleibt, gilt eine Kontinuitätsgleichung im Phasenraum. Kontinuitätsgleichungen haben die Form $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}\,(\rho \mathbf{v}) = 0$. Im Phasenraum sind sowohl die Zeitableitungen von $\mathbf{x}$ wie auch $\mathbf{p}$ "Geschwindigkeiten $\mathbf{v}$". Daher lautet die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i,\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{i\alpha}}(\rho \dot{x}_{i\alpha}) + \sum_{i,\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}}(\rho \dot{p}_{i\alpha}) = 0. \tag{2.5}$$

Dabei numeriert i die Teilchen und α die kartesischen Komponenten der Vektoren. Wir wollen nun die substantielle (=totale) Ableitung von ρ betrachten, das heißt, wir verfolgen, wie sich ρ verändert, wenn wir uns mit dem entsprechenden Punkt im Phasenraum bewegen,

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\rho(\mathbf{p}(t), \mathbf{x}(t), t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i,\alpha} \dot{x}_{i\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial x_{i\alpha}} + \sum_{i,\alpha} \dot{p}_{i\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial p_{i\alpha}}. \tag{2.6}$$

2 Ensembles of Classical Mechanics

2.a Distribution function

In classical mechanics a system is defined by the momentum and position coordinates of its N particles,

$$(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ...\mathbf{x}_N). \tag{2.1}$$

These coordinates span the $6N$-dimensional configuration space (phase space Γ-space).

$$\rho(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, ...\mathbf{x}_N)\mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x \tag{2.2}$$

be the probability for the system to be in the volume-element $\mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x$ at $(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$. The expectation value of a function $A(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$ is then given by

$$\langle A(\mathbf{p}, \mathbf{x})\rangle = \int \mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x\,\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x})A(\mathbf{p}, \mathbf{x}). \tag{2.3}$$

The distribution function ρ has the properties

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \geq 0, \quad \int \mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x\,\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = 1. \tag{2.4}$$

2.b Liouville equation and Liouville theorem

The distribution function is a function of time, $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}, t)$. A single system is described by a point in the Γ space, whose coordinates vary as a function of time. Since the number of systems is conserved, an equation of continuity holds in phase space. Equations of continuity have the form $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}\,(\rho \mathbf{v}) = 0$. In phase space both the time derivatives of $\mathbf{x}$ and of $\mathbf{p}$ are "velocities $\mathbf{v}$". Thus the equation of continuity reads

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i,\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{i\alpha}}(\rho \dot{x}_{i\alpha}) + \sum_{i,\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}}(\rho \dot{p}_{i\alpha}) = 0. \tag{2.5}$$

The particles are numbered by the index i and the cartesian components by α. We consider now the substantial (=total) derivative of ρ, that is, we follow how ρ changes, as we move with the corresponding point in phase space,

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\rho(\mathbf{p}(t), \mathbf{x}(t), t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i,\alpha} \dot{x}_{i\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial x_{i\alpha}} + \sum_{i,\alpha} \dot{p}_{i\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial p_{i\alpha}}. \tag{2.6}$$

Drücken wir die partielle Ableitung $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ durch die Kontinuitätsgleichung aus, so bleibt

If we express the partial derivative $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ by the equation of continuity, then we are left with

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} + \sum_{i,\alpha} \left(\frac{\partial \dot{x}_{i\alpha}}{\partial x_{i\alpha}} + \frac{\partial \dot{p}_{i\alpha}}{\partial p_{i\alpha}} \right) \rho = 0. \tag{2.7}$$

Nun ist

Now we have

$$\dot{x}_{i\alpha} = \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}, \quad \dot{p}_{i\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}. \tag{2.8}$$

Daraus folgt

From this we obtain

$$\frac{\partial \dot{x}_{i\alpha}}{\partial x_{i\alpha}} + \frac{\partial \dot{p}_{i\alpha}}{\partial p_{i\alpha}} = \frac{\partial^2 H}{\partial x_{i\alpha} \partial p_{i\alpha}} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_{i\alpha} \partial x_{i\alpha}} = 0 \tag{2.9}$$

und damit der Liouville-Satz

and thus Liouville's theorem

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0. \tag{2.10}$$

Folgerung Ein System $\mathbf{p}_0$, $\mathbf{x}_0$ zur Zeit t_0 gehe in das System $\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$ zur Zeit t über. Da die Dichte im Phasenraum erhalten bleibt, bleibt auch das Volumenelement erhalten,

Consequence A system $\mathbf{p}_0$, $\mathbf{x}_0$ at time t_0 changes into the system $\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$ at time t. Since the density in phase-space is conserved, the volume element will stay constant,

$$\frac{\partial(\mathbf{p}, \mathbf{x})}{\partial(\mathbf{p}_0, \mathbf{x}_0)} = 1. \tag{2.11}$$

Wir bestimmen noch die partielle Ableitung von ρ,

We finally determine the partial derivative of ρ,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} - \sum_{i\alpha} \dot{x}_{i\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial x_{i\alpha}} - \sum_{i\alpha} \dot{p}_{i\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial p_{i\alpha}} = -\sum_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \frac{\partial \rho}{\partial x_{i\alpha}} + \sum_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}} \frac{\partial \rho}{\partial p_{i\alpha}} = -\{\rho, H\}, \tag{2.12}$$

wobei $\{\rho, H\}$ die Poisson-Klammer von ρ mit H ist.

where $\{\rho, H\}$ is the Poisson-bracket between ρ and H.

Stationäre Gesamtheit Für diese gilt auch wieder $\dot{\rho} = 0$. Falls ρ nur von Erhaltungsgrößen abhängt, ist es stationär, $\rho = \rho(H, \mathbf{P}, \mathbf{L}, N)$. Da sich das System in der Regel (in nicht drehsymmetrischen) Gefäßen befindet, sind $\mathbf{P}$ und $\mathbf{L}$ in der Regel keine Erhaltungsgrößen, $\rho = \rho(H, N)$.

Stationary Ensembles For them $\dot{\rho} = 0$ holds again. If ρ depends only on conserved quantities, then it is stationary, $\rho = \rho(H, \mathbf{P}, \mathbf{L}, N)$. Since normally the system is not in rotational invariant vessels, $\mathbf{P}$ and $\mathbf{L}$ are normally no conserved quantities, $\rho = \rho(H, N)$.

3 Wahrscheinlichkeiten, Korrelationen und Schwankungen

3.a Wahrscheinlichkeit und Schwankung

Neben dem Erwartungswert einer Observablen A interessiert auch deren Schwankungsquadrat

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \tag{3.1}$$

Die Größe ΔA gibt an, wie sehr ein Messwert a von A für ein System vom Mittelwert $\langle A \rangle$ abweicht, $a = \langle A \rangle \pm \Delta A$. Dieses ΔA wird auch als Standard-Abweichung bezeichnet. Ist ΔA vernachlässigbar klein, so gibt $\langle A \rangle$ den zu erwartenden Messwert an.

Wir definieren nun eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für A,

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle = \mathrm{Sp}(\rho \delta(a - A)). \tag{3.2}$$

Dabei ist die Operator-wertige Funktion eines Operators folgendermassen zu verstehen: Es sei A ausgedrückt durch seine Eigenzustände $|i\rangle$

$$A = \sum_i |i\rangle a_i \langle i|. \tag{3.3}$$

Dann ist eine Funktion $f(A)$ definiert als

$$f(A) = \sum_i |i\rangle f(a_i) \langle i|. \tag{3.4}$$

Man überzeugt sich, dass diese Definition in Übereinstimmung mit den vier Grundrechenarten und der Taylor- und Laurent-Entwicklung ist. Die obige Definition stellt eine Erweiterung dar, wenn eine solche Entwicklung nicht möglich ist. Für die δ-Funktion schreiben wir dann dementsprechend

$$\delta(a - A) = \sum_i |i\rangle \delta(a - a_i) \langle i|. \tag{3.5}$$

Die Wahrscheinlichkeits-Verteilung ergibt sich dann zu

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle = \mathrm{Sp}(\rho \sum_i |i\rangle \delta(a - a_i) \langle i|) = \sum_i \langle i|\rho|i\rangle \delta(a - a_i). \tag{3.6}$$

Daraus folgt dann

$$\langle f(A) \rangle \quad = \quad \sum_i f(a_i) \langle |i\rangle \langle i| \rangle = \sum_i f(a_i) \mathrm{Sp}(\rho |i\rangle \langle i|) = \sum_i f(a_i) \langle i|\rho|i\rangle$$

3 Probabilities, Correlations and Variances

3.a Probability and variance

Apart from the expectation value of an observable A one is also interested in its variance

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \tag{3.1}$$

The quantity ΔA indicates, how strongly the measured a of A may deviate from the average $\langle A \rangle$ for a system, $a = \langle A \rangle \pm \Delta A$. This variance ΔA is also called standard deviation. If ΔA is negligible small, then $\langle A \rangle$ is the expected outcome of the measurement.

We now define the probability distribution for A,

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle = \mathrm{Sp}(\rho \delta(a - A)). \tag{3.2}$$

The operator-valued function of an operator is understood in the following way: A be expressed in terms of its eigenstates $|i\rangle$

$$A = \sum_i |i\rangle a_i \langle i|. \tag{3.3}$$

Then the function $f(A)$ is defined as

$$f(A) = \sum_i |i\rangle f(a_i) \langle i|. \tag{3.4}$$

One may convince oneself that the definition is in agreement with the four basic arithmetical operations and the Taylor- and Laurent-expansion. This definition is a generalization, if such an expansion is not possible.

$$\delta(a - A) = \sum_i |i\rangle \delta(a - a_i) \langle i|. \tag{3.5}$$

The probability distribution is then given by

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle = \mathrm{Sp}(\rho \sum_i |i\rangle \delta(a - a_i) \langle i|) = \sum_i \langle i|\rho|i\rangle \delta(a - a_i). \tag{3.6}$$

From this one obtains

$$\langle f(A) \rangle \quad = \quad \sum_i f(a_i) \langle |i\rangle \langle i| \rangle = \sum_i f(a_i) \mathrm{Sp}(\rho |i\rangle \langle i|) = \sum_i f(a_i) \langle i|\rho|i\rangle$$

$$= \int \mathrm{d}a f(a) \sum_i \delta(a - a_i) \langle i|\rho|i\rangle = \int \mathrm{d}a f(a) w_A(a). \tag{3.7}$$

Hieraus ergibt sich dann unmittelbar

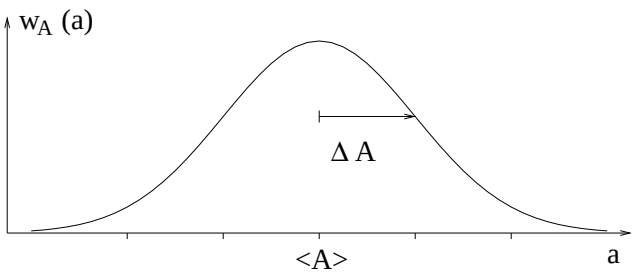
This yields immediately

$$\int \mathrm{d}a\, w_A(a) = 1, \tag{3.8}$$

$$\int \mathrm{d}a\, a w_A(a) = \langle A\rangle, \tag{3.9}$$

$$\int \mathrm{d}a\, (a - \langle A\rangle)^2 w_A(a) = (\Delta A)^2. \tag{3.10}$$

Die halbe Breite der Verteilung ist etwa ΔA.
Beispiel: Gauss-Verteilung



Half the width of the distribution equals approximately ΔA.
Example: Gauss distribution

Falls das Spektrum von A diskret ist, ersetzt man zweckmässigerweise die Distribution $\delta(a-A)$ durch das Kronecker-Delta

If the spectrum of A is discrete, then it is useful to replace the distribution $\delta(a - A)$ by the Kronecker-Delta

$$\delta_{a,A} = \sum_i \delta_{a,a_i} |i\rangle\langle i| \tag{3.11}$$

und das Integral durch die Summe

and the integral by the sum

$$w_A(a) = \mathrm{Sp}(\rho \delta_{a,A}) = \sum_i \delta_{a,a_i} \langle i|\rho|i\rangle, \tag{3.12}$$

$$\langle f(A)\rangle = \sum_a w_A(a) f(a). \tag{3.13}$$

Für die klassische statistische Mechanik gilt entsprechend

For classical statistical mechanics one has correspondingly

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A)\rangle = \int \mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x\, \rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \delta(a - A(\mathbf{p}, \mathbf{x})). \tag{3.14}$$

Dies entspricht der Integration auf der Schale, auf der $a = A(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ ist.

This corresponds to the integration on the shell given by $a = A(\mathbf{p}, \mathbf{x})$.

3.b Korrelationen

Neben den Schwankungen einer Größe A interessieren oft Korrelationen zwischen mehreren Messgrößen A und B. Falls A und B kommutieren, ist ihre Korrelation definiert als

3.b Correlations

Apart from the fluctuations of one quantity A one is often interested in correlations of several observables A and B. If A and B commutate, then the correltion is defined by

$$K_{A,B} = \langle (A - \langle A\rangle)(B - \langle B\rangle)\rangle = \langle AB\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle. \tag{3.15}$$

Falls $K_{A,B} \neq 0$, nennt man A und B korreliert.

If $K_{A,B} \neq 0$, then one says, that A and B are correlated.

Man kann auch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung angeben,

One can define a probability distribution

$$w_{A,B}(a,b) = \langle \delta(a-A)\delta(b-B)\rangle = \mathrm{Sp}(\rho\delta(a-A)\delta(b-B)) = \sum_i \langle i|\rho|i\rangle \delta(a-a_i)\delta(b-b_i) \tag{3.16}$$

für Eigenzustände $|i\rangle$ zu A und B. Damit folgt dann

for eigenstates $|i\rangle$ of A and B. Then one obtains

$$\langle f(A,B)\rangle = \int \mathrm{d}a\,\mathrm{d}b\, w_{A,B}(a,b) f(a,b), \tag{3.17}$$

z.B.

e.g.

$$\langle AB\rangle = \int \mathrm{d}a\,\mathrm{d}b\, w_{A,B}(a,b) ab. \tag{3.18}$$

Es gilt

One finds

$$\int \mathrm{d}b\, w_{A,B}(a,b) = w_A(a). \tag{3.19}$$

Falls $w_{A,B}(a,b) = w_A(a)w_B(b)$, heißen A und B statistisch unabhängig. Dann ist

If $w_{A,B}(a,b) = w_A(a)w_B(b)$, then A and B are called statistically independent. Then one has

$$\langle AB\rangle = \int \mathrm{d}a\,\mathrm{d}b\, ab w_{A,B}(a,b) = \int \mathrm{d}a\, w_A(a) \int \mathrm{d}b\, w_B(b) = \langle A\rangle\langle B\rangle, \tag{3.20}$$

also $K_{A,B} = 0$. Jedoch folgt aus $K_{A,B} = 0$ nicht notwendig die statistische Unabhängigkeit.
Für klassische Systeme führt man analog die Wahrscheinlichkeitsverteilung

thus $K_{A,B} = 0$. However, from $K_{A,B} = 0$ one cannot conclude statistical independence.
For classical systems one introduces analogously the probability distribution

$$w_{A,B}(a,b) = \int \mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x\,\rho(\mathbf{p},\mathbf{x})\delta(a-A(\mathbf{p},\mathbf{x}))\delta(b-B(\mathbf{p},\mathbf{x})) \tag{3.21}$$

ein.

.

3.c Schwankungen im thermodynamischen Limes

3.c Fluctuations in the thermodynamic limit

Häufig hat man es in der statistischen Mechanik mit Dichten und deren Volumenintegral zu tun,

One often deals in statisitical mechanics with densities and volume-integrals of densities

$$A = \int \mathrm{d}^3 r \hat{a}(r), \tag{3.22}$$

z.B. Teilchendichte, Energiedichte, Magnetisierung etc. Das Schwankungsquadrat dieser Größen ist

as e.g. the particle density, energy density, magnetization etc. The variance of these quantities is

$$\begin{aligned}(\Delta A)^2 &= \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' (\langle \hat{a}(r)\hat{a}(r')\rangle - \langle \hat{a}(r)\rangle\langle \hat{a}(r')\rangle) \\ &= \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' \langle (\hat{a}(r) - \langle \hat{a}(r)\rangle)(\hat{a}(r') - \langle \hat{a}(r')\rangle)\rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' K_{\hat{a}(r),\hat{a}(r')} = \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' K_{\hat{a}\hat{a}}(r,r'). \end{aligned} \tag{3.23}$$

Für makroskopische Größen haben diese Korrelationen meist eine endliche Reichweite. Messungen an weit von einander entfernten Orten sind dann statistisch unabhängig. Die Reichweite der Korrelation ist häufig von der Größenordnung der mikroskopischen Wechselwirkung (Ausnahmen: Kontinuierliche Phasenübergänge, langreichweitige Ordnung bei gebrochener Symmetrie). Dann ist $(\Delta A)^2$ von der Größenordnung des Volumens, wenn wir verwenden, dass K vielfach nur vom Abstand abhängt, $K_{\hat{a},\hat{a}}(r,r') = K_{\hat{a},\hat{a}}(r-r',0)$.

The correlations of macroscopic quantities have often a finite range. Measurements at loci far apart are statistically independent. The range of the correlations is often of the same order as the range of the microscopic interaction. (Exceptions: Continuous phase transitions, long-range order at broken symmetries). Then $(\Delta A)^2$ is of the order of the volume if we use that K often depends only on the distance, $K_{\hat{a},\hat{a}}(r,r') = K_{\hat{a},\hat{a}}(r-r',0)$.

$$(\Delta A)^2 = \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' K_{\hat{a},\hat{a}}(r-r',0) = V \int \mathrm{d}^3 r K_{\hat{a},\hat{a}}(r,0). \tag{3.24}$$

Da $\langle A\rangle$ als Volumenintegral ebenfalls proportional zum Volumen V ist, folgt

Since $\langle A\rangle$ is a volume integral and thus proportional to the volume V one has

$$\frac{\Delta A}{\langle A\rangle} \propto \frac{\sqrt{V}}{V} = \frac{1}{\sqrt{V}}. \tag{3.25}$$

Für große Systeme werden damit die Fluktuationen vernachlässigbar klein und $\langle A\rangle$ stimmt mit dem gemessenen praktisch immer überein.

For large systems the fluctuations become negligibly small and $\langle A\rangle$ agrees practically always the measured one.

3.d Beispiel: Magnetische Momente

3.d Example: Magnetic Moments

Wir betrachten N magnetische Momente μ_i, die statistisch unabhängig sind. Es sei $\mu_i = +\mu$ mit Wahrscheinlichkeit p_1, $\mu_i = -\mu$ mit Wahrscheinlichkeit p_2, $p_1 + p_2 = 1$. Dann folgt für das Gesamtmoment

We consider N magnetic moments μ_i, which are statistically independent. The probability that the moment assumes $\mu_i = +\mu$ be p_1, and that it assumes $\mu_i = -\mu$ be p_2, $p_1 + p_2 = 1$. Then one obtains the total magnetic moment

$$\langle M\rangle = \sum_{i=1} \langle \mu_i\rangle = \sum_i (p_1 - p_2)\mu = N(p_1 - p_2)\mu. \tag{3.26}$$

und für das Schwankungsquadrat

and the variance

$$(\Delta M)^2 = \langle (M - \langle M\rangle)(M - \langle M\rangle)\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \langle (\mu_i - \langle \mu_i\rangle)(\mu_j - \langle \mu_j\rangle)\rangle. \tag{3.27}$$

Berücksichtigt man nun, dass die Momente statistisch unabhängig voneinander ausgerichtet sind, dann verschwinden in der Summe alle Beiträge für $i \neq j$ und es bleibt

Considering that the moments are statistically independent directed all contributions with $i \neq j$ vanish in the sum and one is left with

$$(\Delta M)^2 = \sum_{i=1}^{N} \langle (\mu_i - \langle \mu_i\rangle)^2\rangle = \sum_{i=1}^{N} (\langle \mu_i^2\rangle - \langle \mu_i\rangle^2) = \sum_i (\mu^2 - \mu^2 (p_1 - p_2)^2) = 4N\mu^2 p_1 p_2, \tag{3.28}$$

da $(p_1 - p_2)^2 = (p_1 + p_2)^2 - 4p_1p_2 = 1 - 4p_1p_2$. Damit folgt dann auch

since $(p_1 - p_2)^2 = (p_1 + p_2)^2 - 4p_1p_2 = 1 - 4p_1p_2$. Then one obtains

$$\frac{\Delta M}{\langle M\rangle} = \frac{2\sqrt{p_1 p_2}}{\sqrt{N}(p_1 - p_2)}. \tag{3.29}$$

Wahrscheinlichkeitsverteilung Wir betrachten noch die Wahrscheinlichkeitsverteilung. Es sei $w_{N_\uparrow}(n)$ die Wahrscheinlichkeit, dass genau n der insgesamt N Momente nach oben ausgerichtet sind,

Probability distribution We now consider the probability distribution. $w_{N_\uparrow}(n)$ be the probability that precisely n of the total N moments are directed upward,

$$w(n) = p_1^n p_2^{N-n} W. \tag{3.30}$$

Dabei gibt W an, wieviele Mengen von n Momenten man aus N Momenten herausgreifen kann,

Here W is the number of sets of n moments out of N moments,

$$W = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{3.31}$$

Für große N kann man die Stirling-Formel (A.5) für n Fakultät $n! \approx (n/e)^n\sqrt{2\pi n}$ verwenden. Dann folgt

For large N one can apply the Stirling formula (A.5) for n factorial $n! \approx (n/e)^n\sqrt{2\pi n}$. Then one obtains

$$w(n) = \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \left(\frac{p_1 N}{n}\right)^n \left(\frac{p_2 N}{N-n}\right)^{N-n}. \tag{3.32}$$

Uns interessiert $w(n)$ in der Nähe des Maximums. Wir entwickeln daher n um seinen Mittelwert $p_1 N$ und setzen $n = p_1 N + \nu$, $N - n = p_2 N - \nu$

We are interested in $w(n)$ close to its maximum. Thus expand n around its average $p_1 N$ and put $n = p_1 N + \nu$, $N - n = p_2 N - \nu$

$$w(n) = \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \underbrace{\left(1 + \frac{\nu}{p_1 N}\right)^{-p_1 N - \nu} \left(1 - \frac{\nu}{p_2 N}\right)^{-p_2 N + \nu}}_{g}. \tag{3.33}$$

und entwickeln $\ln g$ nach ν. Wir finden

and expand $\ln g$ in ν. We obtain

$$\begin{aligned}
\ln g &= (-p_1 N - \nu)\ln(1 + \frac{\nu}{p_1 N}) + (-p_2 N + \nu)\ln(1 - \frac{\nu}{p_2 N}) \\
&= (-p_1 N - \nu)\left(\frac{\nu}{p_1 N} - \frac{\nu^2}{2p_1^2 N^2} + \frac{\nu^3}{3p_1^3 N^3} - ...\right) \\
&+ (-p_2 N + \nu)\left(-\frac{\nu}{p_2 N} - \frac{\nu^2}{2p_2^2 N^2} - \frac{\nu^3}{3p_2^3 N^3} - ...\right) \qquad (3.34) \\
&= 0 \cdot \nu - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{p_1 N} + \frac{1}{p_2 N}\right)\nu^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{1}{p_1^2 N^2} - \frac{1}{p_2^2 N^2}\right)\nu^3 + ... + \frac{...\nu^k}{N^{k-1}} + ... \qquad (3.35)
\end{aligned}$$

Falls $\nu = O(N^{1/2})$, dann ist der ν^2/N Beitrag von der Ordnung $O(N^0)$. Der nächste $\nu^3/N^2 = O(N^{-1/2})$ und die höheren $\nu^k/N^{k-1} = O(N^{1-k/2})$ mit $k \geq 4$. Diese werden für große N vernachlässigbar klein und man erhält in diesem Limes die Gauss-verteilung

If $\nu = O(N^{1/2})$ then the contribution ν^2/N is of order $O(N^0)$. The next one is $\nu^3/N^2 = O(N^{-1/2})$ and the higher ones $\nu^k/N^{k-1} = O(N^{1-k/2})$ with $k \geq 4$. These become negligibly small for large N and one obtains the Gaussian distribution in this limit

$$w(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi p_1 p_2 N}} \exp\left(-\frac{\nu^2}{2p_1 p_2 N}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi p_1 p_2 N}} \exp\left(-\frac{(n - N p_1)^2}{2p_1 p_2 N}\right). \tag{3.36}$$