

Moderne Theoretische Physik III

Statistische Physik

Sommersemester 2013

Vorwort

Das vorliegende Skriptum zur Vorlesung "Moderne Theoretische Physik III (Statistische Physik)" enthält den geplanten Stoff dieser letzten der theoretischen Kursvorlesungen. Das Ziel dieser Vorlesung soll sein, soviel wie möglich von dem theoretischen Werkzeug zu vermitteln, dessen Kenntnis man von ausgebildeten Physikern und Physikerinnen erwartet. Dabei denke ich als Beispiel an Kolloquien im Bereich der Festkörperphysik. Die Vortragenden sollen davon ausgehen können, dass ihre Zuhörer eine gewisse Grundausbildung und Allgemeinwissen besitzen, so dass sie mit den entsprechenden Schlagwörtern die physikalischen Probleme und Lösungsmethoden beschreiben können. Dies ist viel Stoff, zum Teil ist es auch eine subjektive Wahl. Dazu gehört sicher ein Vielteilchen-Hamilton-Operator für Elektronen und Phononen (Kap. 6), die Boltzmann-Transport Theorie (Kap. 7) und eine Einführung in die Theorie der Phasenübergänge (Kap. 9). Dazu gehören aber auch Eigenschaften des Rauschens und eine master Gleichung für die Besetzungsverhältnisse von Atomen im thermischen Strahlungsfeld mit Übergangsraten, die detailliertes Gleichgewicht erfüllen (Kap. 3), sowie der Kubo-Formalismus für die linearen Response-Funktionen (Kap. 8). Daneben soll diese Vorlesung aber auch systematisch die Grundlagen dieser Konzepte darstellen. Daher beginne ich mit einer Zusammenfassung der Thermodynamik (Kap. 1) und präsentiere eine detaillierte Herleitung der Konzepte der statistischen Physik in Kap. 4 mit den einfachen Anwendungen in Kap. 5.

Bei der Vorbereitung der Vorlesung habe ich eine Reihe von Büchern verwendet. Die wichtigsten sind unten angegeben. Dieses Skriptum ist kein Ersatz für ein Literaturstudium. Darüber hinaus wissen wir, dass wir ein echtes Verständnis nur erreichen, wenn wir uns selbst aktiv mit dem Stoff auseinandersetzen, zum Beispiel durch das Lösen von Übungsaufgaben. Ich hoffe aber, dass dieses Skriptum von Nutzen ist zur ersten Orientierung und als eine Zusammenfassung.

Schließlich will ich noch danken. Vor allem Albert Schmid, von dem ich die Statistische Physik gelernt habe, und dessen Skriptum auch hier eingeflossen ist. Meinen Mitarbeitern und ehemaligen Übungsgruppenleitern Christoph Bruder, Jared Cole, Jan von Delft, Matthias Eschrig, Jürgen König, Michael Marthaler, Andreas Poenicke, Herbert Schoeller, Frank Wilhelm und Ulrich Zülicke, die mit vielen Korrekturen und kritischen Bemerkungen zu diesem Skriptum beigetragen haben. Und Evmarie Schwartz, die mit viel Sorgfalt meine ursprünglich handschriftlichen Notizen in die erste druckbare Form umgesetzt hat.

Inhalt

Die mit * bezeichneten Kapitel wurden im SS 2013 aus Zeitgründen nicht behandelt.

1. Thermodynamik (Zusammenfassung)

- 1.0 Mathematische Vorbemerkungen
- 1.1 Definitionen, Begriffe, Zustandsgleichungen
- 1.2 Die Hauptsätze der Thermodynamik
- 1.3 Der Carnot'sche Kreisprozess
- 1.4 Die Entropie
- 1.5 Fundamentale Relation der Thermodynamik
- 1.6 Thermodynamische Potentiale
- 1.7 Response Funktionen
- 1.8 Kontaktvariablen und Stabilität
- 1.9* Mischungsentropie und Gibbs'sches Paradox

2. Wahrscheinlichkeitstheorie

- 2.1 Elementare Begriffe
- 2.2 Binomial-, Gauß- und Poisson-Verteilung
- 2.3 Random Walk und Diffusion
- 2.4 Zentraler Grenzwertsatz
- 2.5 Spektrale Dichte

3. Stochastische Prozesse

- 3.1 Begriffe, elementare Eigenschaften (Markov Prozesse, ...)
- 3.2 Master Gleichung
- 3.3 Detailliertes Gleichgewicht
- 3.4 Fokker-Planck Gleichung
- 3.5 Langevin Beschreibung (und äquivalente Fokker-Planck Gleichung)
- 3.6 Thermische Aktivierung
- 3.7 Modelle für Dissipation

4. Statistische Mechanik (klassisch und quantenmechanisch)

- 4.1 Gibbs-Ensemble, klassische Liouville-Gleichung und fundamentales Postulat der klassischen statistischen Mechanik
- 4.2 Dichtematrix, quantenmechanische Liouville-Gleichung und fundamentales Postulat der Quantenstatistik
- 4.3 Die Entropie
- 4.4 Thermodynamik des mikrokanonischen Ensembles
- 4.5 Gleichverteilungssatz
- 4.6 Das kanonische Ensemble
- 4.7 Das großkanonische Ensemble
- 4.8 Der dritte Hauptsatz

5. Ideale Systeme

- 5.1 Das (Maxwell-) Boltzmann-Gas
- 5.2 Identische Teilchen in der Quantenmechanik (Bosonen und Fermionen)
- 5.3 Das Bose (-Einstein)-Gas
- 5.4 Bose-Einstein Kondensation
- 5.5 Hohlraumstrahlung, Photonen
- 5.6 Phononen

- 5.7 Das ideale Fermi (-Dirac)-Gas
- 5.8 Elektronen im Festkörper, Bloch-Zustände und Bandstruktur
- 5.9 Das entartete Fermi-Gas, Sommerfeld-Entwicklung
- 5.10* Pauli Paramagnetismus

6. Systeme mit Wechselwirkung

- 6.1 Wechselwirkende Teilchen
- 6.2 Virialentwicklung (van der Waals-Gas)
- 6.3 Spin-Modelle mit Wechselwirkung
- 6.4 Das 1-dimensionale Ising-Modell
- 6.5* Cluster-Entwicklung
- 6.6* Variationsmethoden
- 6.7 Numerische Methoden: Monte Carlo
- 6.8* Feynman'sche Pfadintegrale und Quanten-Monte-Carlo
- 6.9 Wechselwirkungen in Festkörpern (Born-Oppenheimer)
- 6.10 2. Quantisierung
- 6.11 Stoßraten
- 6.12* Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung in Festkörpern
- 6.13 Quasiteilchen

7. Boltzmann Transport Theorie

- 7.1 Die BBGKY Hierarchie und Boltzmann-Gleichung
- 7.2 Elektron-Elektron Stöße
- 7.3* Störstellenstreuung, Elektron-Phonon Streuung
- 7.4* Elektrische Leitfähigkeit
- 7.5* Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrische Effekte
- 7.6* Onsager-Relationen
- 7.7* Boltzmann-Gleichung im magnetischen Feld
- 7.8* Wigner-Funktion

8. Linear Response, Kubo Formalismus

- 8.1 Schrödinger-, Heisenberg- und Wechselwirkungsbild
- 8.2 Linear Response
- 8.3 Fluktuations-Dissipationstheorem
- 8.4 Kramers-Kronig-Relationen
- 8.7 Die elektrische Leitfähigkeit

9. Phasenübergänge

- 9.1 Paramagnetismus
- 9.2 Molekularfeld-Näherung für das Ising-Modell
- 9.3 Landau freie Energie (Funktional, MFA, Korrelationsfunktion, Fluktuationen und Ginzburg-Kriterium, Phasenübergang 1. Ordnung)
- 9.4 Weitere Modelle
- 9.5 Kritische Exponenten und Universalitätsklassen

Empfohlene Literatur

L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, E. Arnold (Publishers) 1980, 1987

T. Fliessbach, *Statistische Physik*, BI 1993

H. Haug, *Statistische Physik*, 2. Auflage, Springer 2006

H. Römer und T. Filk, *Statistische Mechanik*, VCH Verlag 1994

F. Schwabl, *Statistische Mechanik*, 2. Auflage, Springer 2004

L.D. Landau und E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik V, Statistische Physik*, Akademie Verlag 1975

1 Thermodynamik (Zusammenfassung)

Ziel dieses Kapitels ist eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Konzepte der Thermodynamik. Diese ist eine phänomenologisch aufgestellte, am Experiment orientierte, in sich geschlossene Theorie. Als Grundlage genügen die Hauptsätze. Die Statistik, die wir in folgenden Kapiteln behandeln werden, erlaubt es, diese Theorie von mikroskopischen Modellen herzuleiten.

1.0 Mathematische Vorbemerkung

Gegeben sei eine Funktion $F(x_1, x_2, \dots)$ der Variablen x_1, x_2, \dots . Das Differential von F ist

$$dF = c_1(x_1, x_2, \dots) dx_1 + c_2(x_1, x_2, \dots) dx_2 + \dots$$

Es ist **vollständig**, wenn gilt

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1} c_2(x_1, x_2, \dots) \right)_{x_2, \dots} = \left(\frac{\partial}{\partial x_2} c_1(x_1, x_2, \dots) \right)_{x_1, \dots}, \dots$$

In dem Fall gilt $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots} dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1, \dots} dx_2 + \dots$

Konsequenzen:

Wenn dF ein vollständiges Differential ist, gelten die folgenden, äquivalenten Aussagen:

- Das Integral $F(A) - F(B) = \int_B^A dF$ ist unabhängig vom Weg. Nach Wahl einer festen Referenz, z.B. $B=0$ mit $F(0) = \text{const}$, hängt das Integral nur vom Endpunkt A ab.
- Das Integral längs eines geschlossenen Weges verschwindet, $\oint dF = 0$.

Wir werden es im Folgenden häufig mit vollständigen Differentialen zu tun haben. Dafür wählen wir die Notation: dF . Andere, nicht vollständige Differentiale bezeichnen wir mit δF . Für nicht-infinitesimale Änderungen verwenden wir ΔF .

Die Ableitung eines vollständigen Differentials nach einer Variable, z.B. x_1 , wobei die anderen x_2, \dots festgehalten werden, $c_1(x_1, x_2, \dots) = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots}$ und die Variable x_1 werden als **konjugierte** Variablen (bzgl. F) bezeichnet.

Wir betrachten drei Variablen, die eine Bedingung $F(x,y,z) = 0$ erfüllen. Dann hängt z von x und y ab, $z(x,y)$, und Funktionen dieser Variablen hängen nur von zwei der Variablen ab, z.B. $w = w(x,y)$. Es gilt

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \left(\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right)^{-1} & \text{(b)} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -1 \\ \text{(c)} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z & \text{(d)} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \end{aligned}$$

1.1 Definitionen, Begriffe, Zustandsgleichungen

- Thermodynamische Systeme sind makroskopisch, d.h. sie haben **sehr viele Freiheitsgrade**. (Die Teilchenzahl N ist z.B. von der Ordnung der Avogadro Zahl, $N \approx A = 6,022 \cdot 10^{23}$. Zur Erinnerung: In einem Mol einer Substanz sind A Einzelteilchen, Atome, Moleküle, ... Ein Mol von Kohlenstoff-12 (^{12}C) wiegt 12 Gramm.)
- Ein thermodynamischer Zustand wird beschrieben durch **wenige Zustandsgrößen**. Diese sind die Temperatur T , die Teilchenzahl N , die Entropie S , die innere Energie U , bei Gasen: das Volumen V und der Druck P , bei magnetischen Systemen: die Magnetisierung \mathbf{M} und das Magnetfeld \mathbf{H} . Daneben gibt es weitere "Zustandsfunktionen" oder "thermodynamische Potentiale" (s.u.).
- Zustandsgrößen sind **extensiv**, d.h. mengenartig ($X = N, V, \dots$) oder **intensiv**, d.h. Kontaktvariablen ($Y = P, T, \dots$).
- Differentiale von Zustandsgrößen sind **vollständig**. Z.B. für $U(S,V,N)$ gilt

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN$$

mit

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}\right)_V, \quad \dots$$

D.h. die innere Energie $U(S,V,N)$ hängt nur vom Zustand ab, nicht aber davon, auf welchem Weg der Zustand erreicht wurde. Gleichbedeutend damit ist $\oint dU = 0$.

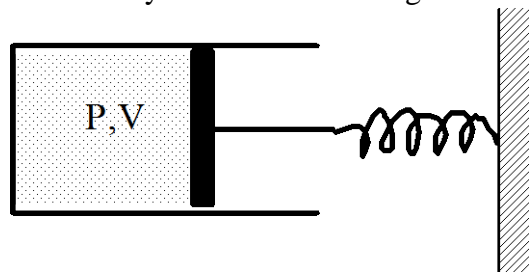
- Es gibt auch Größen in der Thermodynamik, die **keine** Zustandsgrößen sind, z.B. die Wärme δQ . Das bedeutet, dass in einem Kreisprozess i.a. $\oint dQ \neq 0$. Dies ist eine wichtige Eigenschaft des Carnot'schen Kreisprozesses (s.u.).

- Auch die vom System geleistete **Arbeit** δW ist keine thermodynamische Zustandsgröße.

Beispiele:

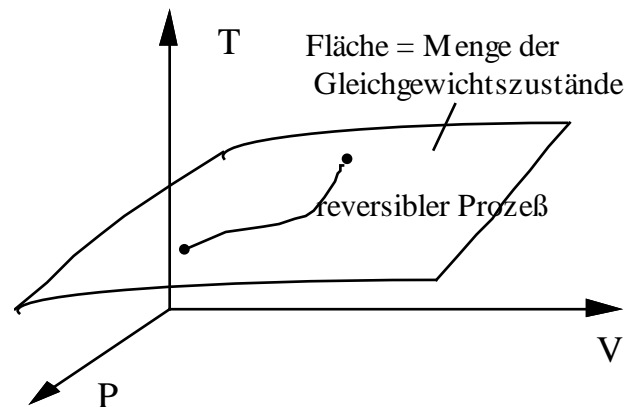
$$\delta W = P dV - \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} - \phi dQ \dots$$

$\uparrow \quad \uparrow$
 elektrisches Potenzial Ladung



- Im thermodynamischen **Gleichgewicht** erfüllen die Zustandsgrößen eine **Zustandsgleichung**.

Beispiel: Wir betrachten ein System mit fester Teilchenzahl N , aber Druck P , Volumen V und Temperatur T sind variabel. Dann gilt eine Zustandsgleichung $F(P, V, T) = 0$, die eine Hyperfläche im Phasenraum festlegt:



- Thermodynamische Prozesse können **reversibel** verlaufen, d.h. quasistatisch innerhalb der Menge der Gleichgewichtszustände. Oder sie können **irreversibel** sein. Z.B. eine Relaxation zum Gleichgewicht ist i.a. nicht als Kurve im Phasenraum darstellbar.
- Die Vorsilbe “**iso-**“ bedeutet, dass die entsprechende Größe konstant ist, z.B. isotherm bedeutet $T = \text{const.}$ “**Adiabatisch**“ bedeutet $\delta Q = 0$, d.h. keine Wärme wird zugeführt.

Das ideale Gas

Genügend verdünnte Gase verhalten sich “ideal”. D.h. sie erfüllen die

- thermische Zustandsgleichung (Ideale-Gas-Gleichung)

$$\boxed{P V = N k T}$$

$$= n R T$$

$$k = \text{Boltzmann Konstante} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$$

$$n = N/A, \quad R \equiv kA = \text{ideale Gaskonstante} = 8,314 \text{ Joule/K}$$

Die Zustandsgleichung definiert die “ideale-Gas-Temperatur” in Kelvin (K) gemessen vom absoluten Nullpunkt. In anderen Worten, ein ideales Gas kann als Thermometer dienen. Weiterhin erfüllen ideale Gase die

- kalorische Zustandsgleichung $\boxed{C_V = \frac{f}{2} N k .}$

C_V ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Je nach der Zahl der internen Freiheitsgrade pro Molekül ist $f = 3, 5, \dots$

Das **van der Waals Gas** (ein Modell für ein reales Gas mit Wechselwirkungen) erfüllt die Zustandsgleichung (mit Konstanten a und b)

$$\left(P + \frac{a N^2}{V^2}\right) (V - N b) = N k T .$$

1.2 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Als Grundlage der Thermodynamik genügen die Hauptsätze. Diese sind:

0. Hauptsatz: Konzept der Temperatur

Es gibt eine intensive Zustandsgröße "Temperatur", so dass Systeme, die miteinander im Gleichgewicht sind, denselben Wert der Temperatur haben.

1. Hauptsatz: Energiesatz, Äquivalenz von Arbeit und Wärme

Wir betrachten einen beliebigen thermodynamischen Prozess. Dabei werde die Wärme δQ zugeführt, vom System die Arbeit δW geleistet oder die Teilchenzahl geändert. Alle Prozesse ändern die innere Energie (denken Sie an die Äquivalenz von Wärme und Arbeit: $1 \text{ cal} = 4,19 \text{ Joule}$)

$$\boxed{dU = \delta Q - \delta W + \mu dN .}$$

Die innere Energie U ist eine Zustandsgröße, aber Q und W nicht!

2. Hauptsatz: (die Definition der Entropie folgt später)

- Die Entropie eines abgeschlossenen Systems nimmt nie ab

$$\boxed{dS \geq 0 .}$$

Für reversible Prozesse gilt $dS = 0$.

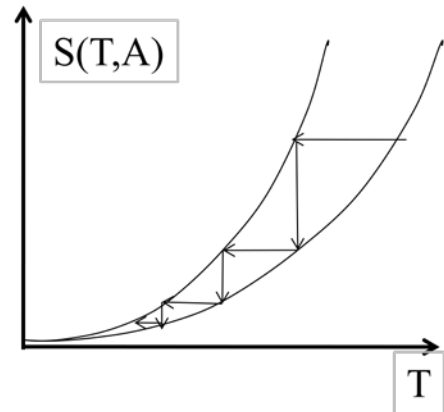
- Äquivalent dazu gilt: Wärme fließt spontan von der höheren zu der niedrigeren Temperatur.

3. Hauptsatz: (auch nach Nernst benannt)

$$\boxed{S(T=0) = 0}$$

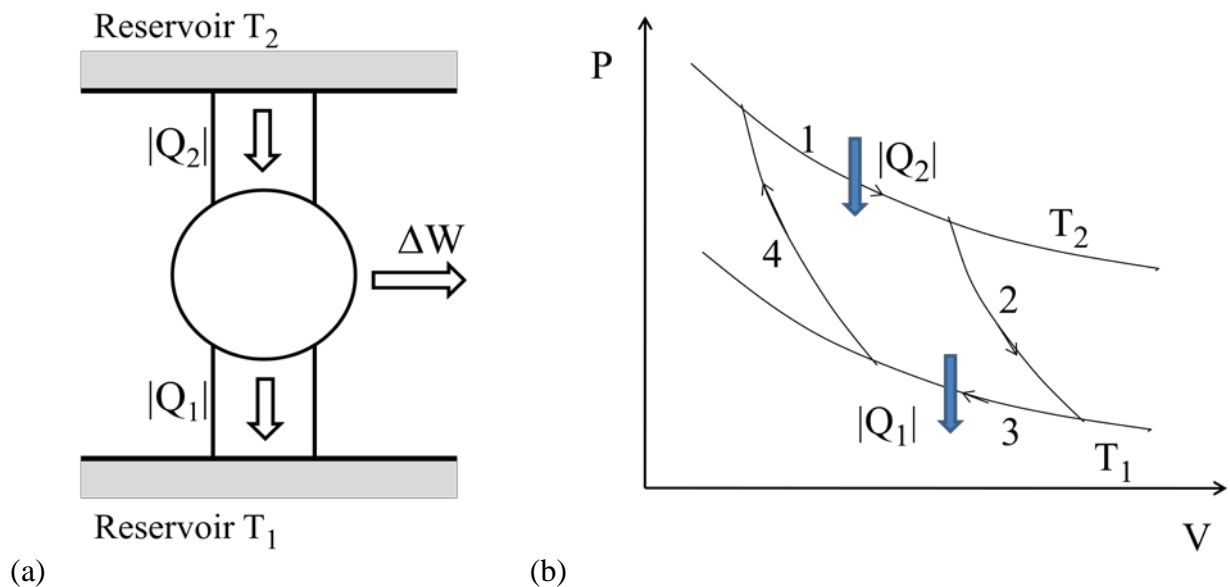
- Genauer gilt: Die Entropie eines Systems nimmt bei $T=0$ einen universalen Wert an (unabhängig von anderen Variablen) $S(T=0) = \text{const}$. Die Konstante kann zu 0 gesetzt werden.
- Äquivalent dazu gilt: Der Entropieunterschied zwischen Zuständen, die durch reversible Prozesse verbunden sind, verschwindet bei $T=0$.

Eine Konsequenz des 3. Hauptsatzes ist, dass der absolute Nullpunkt nicht in einer endlichen Zahl von reversiblen Prozessen erreicht werden kann. Eine mögliche Sequenz von adiabatischen und isothermen Prozessen (charakterisiert durch eine extensive Variable A) ist rechts illustriert.



1.3 Der Carnot'sche Kreisprozess

Wir betrachten ein System zwischen zwei Wärmereservoirien mit den Temperaturen $T_2 > T_1$. (Als konkretes Beispiel betrachten wir ein Gas mit Druck P und Volumen V .)



Carnot'scher Kreisprozess, a) symbolisch, b) im P-V-Diagramm für ein ideales Gas.

Der folgende **reversible** Kreisprozess wird durchlaufen:

1. Das System ist in thermischem Kontakt mit dem Reservoir T_2 . Bei einem isothermen Prozess (hier Expansion des Gases) fließt die Wärme Q_2 ins System hinein.
2. Das System wird thermisch isoliert. Während eines adiabatischen Prozesses (hier weitere Expansion) sinkt die Temperatur von T_2 nach T_1 .
3. Das System ist in thermischem Kontakt mit dem Reservoir T_1 . Bei einem isothermen Prozess (hier Kompression des Gases) fließt die Wärme Q_1 aus dem System heraus.
4. Das System wird thermisch isoliert. Während eines adiabatischen Prozesses (hier weitere Kompression) steigt die Temperatur von T_1 nach T_2 .

Entlang des Kreisprozesses gilt $\oint dU = 0$. Der 1. Hauptsatz sagt dann aus, dass während eines Kreisprozesses die Arbeit

$$\Delta W = \oint \delta Q = Q_2 + Q_1 = |Q_2| - |Q_1| \quad (\text{Für ein Gas ist } \Delta W = \oint PdV)$$

gewonnen wird. Es gilt die Konvention, den Wärmetransport von der Maschine aus zu messen, d.h. bei dem beschriebenen Kreisprozess ist $Q_2 > 0$ und $Q_1 < 0$. Das Verhältnis zwischen gewonnener Arbeit und hineingesteckter Wärme definiert den Wirkungsgrad

$$\eta := \frac{\Delta W}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} .$$

Wenn der Prozess in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen wird, arbeitet die Maschine als Wärmepumpe.

Carnot'sches Theorem:

Bei vorgegebenen Temperaturen T_2 und T_1 hat keine Maschine einen höheren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine.

Zum Beweis nehmen wir an, es gäbe eine Maschine mit einem Wirkungsgrad η , der größer ist als der einer Carnot Maschine. Dann können wir mit dieser eine Carnot Maschine als Wärmepumpe betreiben. Dies würde bedeuten, dass ohne Zufuhr äußerer Arbeit Wärme von der tieferen Temperatur T_1 zur höheren T_2 fließt. Dies steht aber im Widerspruch zum 2. Hauptsatz.

Eine Konsequenz des Theorems ist, dass der Wirkungsgrad der Carnot'schen Maschine eine universale Funktion der Temperaturen der Reservoirs ist $\eta_c = f(T_1, T_2)$. Dies eröffnet die Möglichkeit, durch einen Carnot'schen Kreisprozess die Temperatur zu definieren. Die so definierte Skala wird als **Kelvin-Skala** bezeichnet.

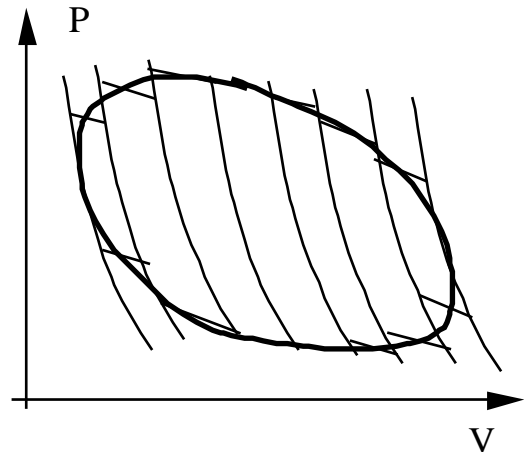
$$\frac{T_1}{T_2} := 1 - \eta_c = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} .$$

Es ist eine Übungsaufgabe zu zeigen, dass sie mit der idealen-Gas-Temperatur Skala übereinstimmt.

Für reversibel arbeitende Carnot-Maschinen gilt also $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$. Dies kann für beliebige reversible Kreisprozesse verallgemeinert werden, für die gilt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{für reversible Kreisprozesse.}$$

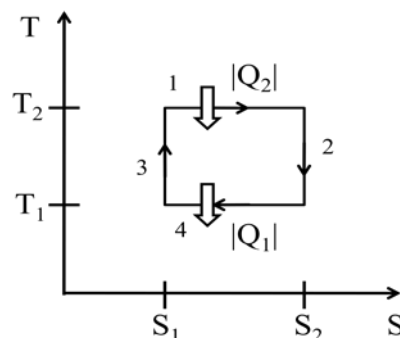
Dazu müssen wir uns nur klar machen, dass jeder reversible Kreisprozess als Summe von Carnot-Prozessen, gekoppelt an verschiedene Reservoirs mit verschiedenen Temperaturen, aufgebaut werden kann, wie in der Skizze rechts angedeutet.



Irreversible Maschinen haben einen schlechteren Wirkungsgrad (z.B. einen höheren Wärmeverlust; d.h. die ans kalte Reservoir abgeführte Wärme $|Q_1|$ wird größer). Dann gilt $1 - |Q_1|/|Q_2| = \eta \leq \eta_c = 1 - T_1/T_2$. Bei einem allgemeinen Kreisprozess gilt daher das Clausius'sche Theorem:

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0} \quad \text{für irreversible Kreisprozesse}$$

Carnot Prozess im S-T-Diagramm.



1.4 Die Entropie

Dies führt uns zur Definition der Entropie. Für reversible Prozesse definieren wir

$$\boxed{dS := \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{reversibel}}} \quad \text{oder} \quad S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{revers.}}$$

Für reversible Prozesse gilt $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$, d.h. $\oint dS = 0$. Damit ist die **Entropie eine Zustandsgröße**.

Dagegen gilt für irreversible Prozesse

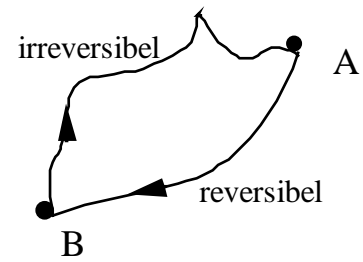
$$\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{irrever.}} \leq \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{revers.}}$$

Zum Beweis können wir den irreversiblen Weg $B \rightarrow A$ und den

reversiblen Weg $A \rightarrow B$, für den gilt $\int_B^A \frac{\delta Q}{T} = - \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$,

zu einem irreversiblen Kreisprozess mit $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ zusammensetzen. Im allgemeinen gilt also

$$\boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T}} \quad \text{für irreversible Prozesse.}$$



Für abgeschlossene Systeme ist $\delta Q = 0$, also gilt für alle Prozesse $dS \geq 0$, konsistent mit dem 2. Hauptsatz. Im Gleichgewicht gilt $dS = 0$. D.h.

Die Entropie S ist im Gleichgewicht maximal.

Beispiele: Expansion eines idealen Gases.

Bei einem idealen Gas gilt für die innere Energie (siehe Übungen): $U = U(T) = \frac{f}{2} N k T$

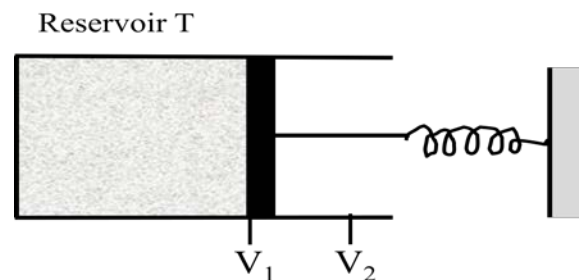
a) Zunächst betrachten wir eine reversible, isotherme Expansion $V_1 \rightarrow V_2$.

$$T = \text{const} \Rightarrow dU = 0 = \delta Q - P dV$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{Gas}} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} P dV = N k \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Die gesamte Entropie bleibt konstant $\Delta S_{\text{Gesamt}} = 0$.

Also gilt $\Delta S_{\text{Reservoir}} = -\Delta S_{\text{Gas}}$.



b) Als nächstes betrachten wir eine freie Expansion

$V_1 \rightarrow V_2$ nach einem plötzlichen Entfernen einer Trennwand (Joule'sches Experiment).

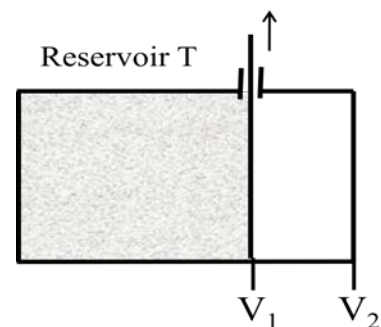
Hier gilt $\Delta Q = 0$ (plötzlicher Übergang)

und $\Delta W = 0$ (keine Arbeit geleistet)

$$\Rightarrow \Delta U = 0 \Leftrightarrow T = \text{const}$$

Der Endzustand ist derselbe wie bei a).

Da S eine Zustandsgröße ist, folgt $\Delta S_{\text{Gas}} = N k \ln \frac{V_2}{V_1}$.



Wegen $\Delta Q = 0$ gilt $\Delta S_{\text{Reservoir}} = 0$. D.h. die Gesamtentropie nimmt zu, $\Delta S_{\text{Gesamt}} > 0$.

c) Ein Beispiel für eine nichtideale Maschine bildet der folgende nichtreversible Kreisprozess.

Zwischen a und b wird die Maschine an das Reservoir mit der Temperatur T_2 nicht perfekt angekoppelt – d.h. $T \leq T_2$. Sie nimmt dabei die Wärme

$$Q_2 = \int_a^b T dS = (S_2 - S_1) \bar{T}_2, \text{ wobei } \bar{T}_2 \leq T_2$$

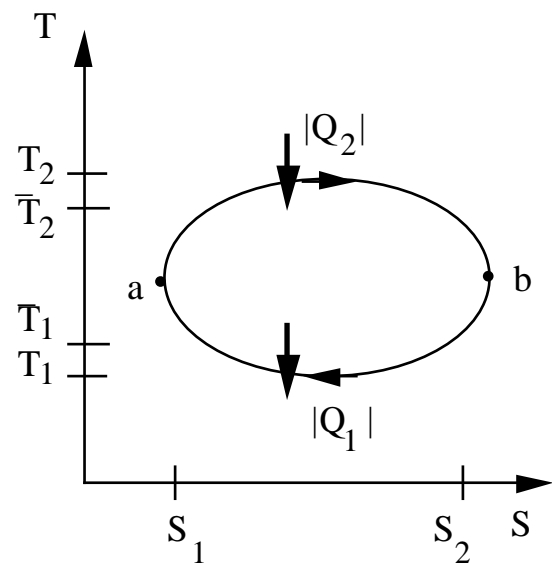
auf. Zwischen b und a, wenn die Maschine nicht perfekt an das Reservoir mit der Temperatur T_1 (also $T \geq T_1$) gekoppelt ist, gibt sie

$$Q_1 = \int_b^a T dS = (S_1 - S_2) \bar{T}_1, \text{ mit } \bar{T}_1 \geq T_1$$

ab. Der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 - \bar{T}_1 / \bar{T}_2 \leq 1 - T_1 / T_2 = \eta_C$$

ist also kleiner als der einer Carnot-Maschine zwischen Reservoiren mit Temperaturen T_1 und T_2 .



1.5 Fundamentale Relation der Thermodynamik

Die **innere Energie** U ist extensiv und hängt nur von extensiven Variablen ab, d.h. $U(S, V, N)$. Weiterhin gilt dU ist (bei reversiblen Prozessen) ein vollständiges Differential. Aus den Hauptsätzen und $\delta Q \leq T dS$ für irreversible Prozesse folgt

$$\boxed{dU \leq T dS - P dV + \mu dN} \quad \text{für irreversible Prozesse.}$$

U, S, V und N sind alle extensive Größen $\Rightarrow U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$. Diese Bedingung legt die Integrationskonstanten fest. Daher gilt

$$U = TS - PV + \mu N \quad \text{Euler Gleichung}$$

und für reversible Prozesse

$$0 = S dT - V dP + N d\mu \quad \text{Gibbs-Duhem Relation.}$$

Extremaleigenschaft: Im Gleichgewicht gilt $dU = 0$, aber im Allgemeinen gilt $dU \leq 0$. Daraus folgt, dass bei festem S, V, N im Gleichgewicht $U(S, V, N)$ minimal ist.

Die **konjugierten Variablen** bezüglich U sind

$$S \text{ und } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad V \text{ und } P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad N \text{ und chemisches Potential } \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}.$$

Da dU ein vollständiges Differential ist, folgen die **Maxwell-Relationen**

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}.$$

Was wir oben für die innere Energie formuliert haben, gilt analog für die Entropie S . Der Vollständigkeit halber sei es hier wiederholt:

Die Entropie S hängt nur von extensiven Variablen ab, d.h. $S(U,V,N)$, und dS ist (bei reversiblen Prozessen) ein vollständiges Differential. Aus den Hauptsätzen folgt

$$\boxed{dS \geq \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN} \quad \text{für } \begin{array}{l} \text{irreversible} \\ \text{reversible} \end{array} \text{ Prozesse}$$

Extremaleigenschaft: Im Gleichgewicht gilt $dS = 0$, aber im allgemeinen $dS \geq 0$. Daraus folgt, dass bei festem U, V, N im Gleichgewicht $S(U, V, N)$ maximal ist.

Die konjugierten Variablen bezgl. S sind

$$U \text{ und } \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}, \quad V \text{ und } \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}, \quad N \text{ und } \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{S,V}$$

1.6 Weitere thermodynamische Potenziale

1. Innere Energie: Die innere Energie ist das relevante thermodynamische Potenzial für abgeschlossene Systeme, wo Entropie, Volumen und Teilchenzahl fest sind. Im physikalischen Experiment sind oft andere Variablen kontrolliert. Dann ist es angebracht, durch Legendre-Transformationen andere thermodynamische Potenziale einzuführen.

2. Helmholtz freie Energie: Wenn Temperatur, Volumen und Teilchenzahl kontrolliert sind, ist es zweckmäßig, die Helmholtz freie Energie $F(T, V, N)$ zu betrachten

$$\boxed{F(T, V, N) \equiv U - T S = -P V + \mu N}$$

$$dF \leq -S dT - P dV + \mu dN.$$

Konjugierte Variablen bezüglich F sind

$$T \text{ und } S(T, V, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad V \text{ und } P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad N \text{ und } \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}.$$

Es gelten die Maxwell Relationen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$$

F ist minimal für ein System im Gleichgewicht mit festem T, V, N.

Weitere thermodynamische Potenziale mit analogen Maxwell-Relationen und Minimaleigenschaften sind

3. Enthalpie. Sie ist geeignet für Situationen, wo statt dem Volumen der Druck kontrolliert ist.

$$\begin{aligned} H(S,P,N) &\equiv U + P V = T S + \mu N \\ dH &\leq T dS + V dP + \mu dN. \end{aligned}$$

4. Gibbs freie Energie oder freie Enthalpie. Sie beschreibt typische Situation im Chemielabor, wo Druck, Temperatur und Teilchenzahl kontrolliert sind.

$$\begin{aligned} G(T,P,N) &\equiv F + P V = H - T S = \mu N \\ dG &\leq -S dT + V dP + \mu dN. \end{aligned}$$

5. Großkanonisches Potenzial. Dieses Potenzial beschreibt Situationen, wo nicht nur Wärme sondern auch Teilchen mit einem Reservoir ausgetauscht werden.

$$\begin{aligned} \Omega(T,V,\mu) &\equiv F - \mu N = -P V \\ d\Omega &\leq -S dT - P dV - N d\mu. \end{aligned}$$

Konjugierte Variablen bzgl. Ω sind

$$T \text{ und } S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad V \text{ und } P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad \mu \text{ und } N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

Die Maxwell Relationen sind

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

Ω ist minimal für ein System mit gegebenem T, V, μ .

1.7 Response-Funktionen (lineare Antwort)

Die **Wärmekapazität** verknüpft die zugeführte Wärmemenge δQ mit der Temperaturänderung dT . Zwei Relationen erscheinen möglich $C dT = \delta Q$ oder $C dT = T dS$. Eine sinnvolle Definition ist aber nur möglich für reversible Prozesse. Also lautet die **Definition**

$$\boxed{C_x := T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x,N}}, \quad x = V \text{ oder } P$$

Entweder kann das Volumen ($x = V$) oder der Druck ($x = P$) festgehalten werden.

$$\text{Für } V = \text{const gilt: } S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \Rightarrow C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}$$

$$\text{Für } P = \text{const gilt: } S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} \Rightarrow C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N}$$

Beachte: bei konstantem Volumen gilt auch $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$, aber bei konstantem Druck gilt die analoge Relation nicht, d.h. $C_P \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P,N}$.

Die **Kompressibilität** ist $\kappa_y \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{y,N}$, $y = T \text{ oder } S$.

Der **thermische Ausdehnung** ist $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}$.

Die verschiedenen Response-Funktionen hängen zusammen. Unter Verwendung der Relationen zwischen Ableitungen von Kap. 1.0 sowie einer Maxwell Relation finden wir (N ist fest):

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{d.h. } C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \frac{1}{(\partial V / \partial P)_T} = T V \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

Zum Beispiel gilt für ein ideales Gas: $\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/P$ und $C_P - C_V = N k$.

Eine weitere nützliche Relation verknüpft die Abhängigkeit der Teilchenzahl vom chemischen Potential und die isotherme Kompressibilität $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{N^2}{V} \kappa_T$.

Bew.: Die Ableitung erfüllt $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V}$. Mit Hilfe der Maxwell Relation

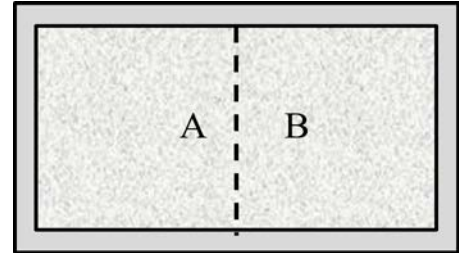
$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$ drücken wir den zweiten Term durch die mittlere Dichte $\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu} = n$ aus.

Den ersten Term schreiben wir mit $\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = -1$ um als $\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} = -n \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$.

Mit der Definition der isothermen Kompressibilität folgt $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = n^2 V \kappa_T$.

1.8 Kontaktvariablen und Stabilität

Kontaktvariablen : Wir betrachten 2 Teilsysteme A und B getrennt durch eine thermisch leitende, bewegliche, durchlässige Wand.



$$\begin{aligned} U &= U_A + U_B = \text{const} & \Rightarrow & \quad dU_A = -dU_B \\ V &= V_A + V_B = \text{const} & & \quad \dots \\ N &= N_A + N_B = \text{const} & & \quad \dots \\ S &= S_A + S_B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad dS &= \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A, N_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B, N_B} dU_B + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A}\right)_{U_A, N_A} dV_A + \dots \\ &= \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B}\right) dV_A - \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B}\right) dN_A \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht ist S maximal, $dS = 0$. D.h., es muss gelten

$$\begin{aligned} T_A &= T_B \Leftrightarrow \text{Bei Wärmeaustausch sind im Gleichgewicht die Temperaturen gleich.} \\ P_A &= P_B \Leftrightarrow \text{Bei Volumenaustausch sind im Gleichgewicht die Drücke gleich.} \\ \mu_A &= \mu_B \Leftrightarrow \text{Bei Teilchenaustausch sind im Gl. die chemischen Potentiale gleich.} \end{aligned}$$

Der Austausch einer extensiven Größe zwischen zwei Teilsystemen führt dazu, dass im Gleichgewicht die konjugierte (Kontakt-) Variable in beiden Teilsystemen angeglichen ist.

2. Ordnung: Bei Austausch von (nur) innerer Energie gilt in 2. Ordnung am Maximum

$$d^{(2)}S = \frac{1}{2} \sum_{i=A,B} \frac{\partial^2 S_i}{\partial U_i^2} (dU_i)^2 = -\frac{1}{2} \sum_{i=A,B} \frac{1}{T_i^2} \frac{\partial T_i}{\partial U_i} (dU_i)^2$$

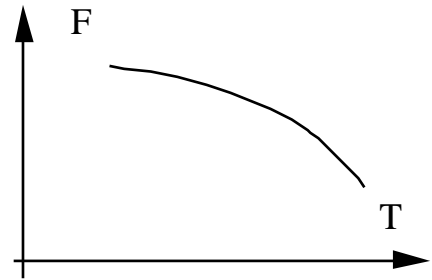
Da im Gleichgewicht S maximal ist, muss $d^{(2)}S \leq 0$ gelten. Dies erfordert:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \geq 0.$$

Konsequenz:

$$T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -C_V \leq 0$$

⇒ die innere Energie $F(T,V)$ ist eine **konkave** Funktion von T .



Analog folgt aus den Extremaleigenschaften von $F(T,V)$, dass die Helmholtz freie Energie eine

konvexe Funktion von V ist. D.h. $\kappa_T = \frac{1}{V} \frac{1}{(\partial^2 F / \partial V^2)_{T,N}} \geq 0$.

Ähnlich gilt $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T,N} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = -\kappa_T \leq 0$, d.h. $G(T,P)$ ist eine **konkave** Funktion von P .

Beispiel (siehe Übungen): Beim van der Waals Gas ist die freie Energie erst nach der **Maxwell-Konstruktion** eine konkave Funktion.

1.9 Mischungsentropie und Gibbs'sches Paradox

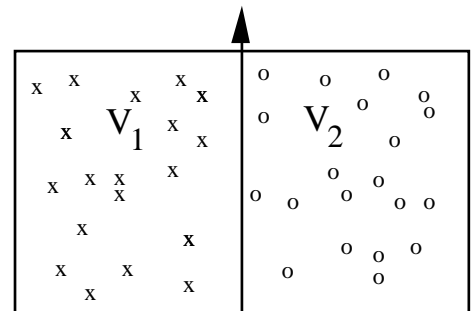
Die Entropie eines idealen Gases ist

$$S(U,V,N) = N s_0 + N k \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{U}{N} \right)^{f/2} \right].$$

Zum Beweis zeigen wir, dass dieser Ausdruck mit $(\partial S / \partial V)_{U,N} = P/T$ die thermische ideale-Gas Gleichung $PV = N k T$ liefert, während aus $(\partial S / \partial U)_{V,N} = 1/T$ die Relation $U = \frac{f}{2} N k T$ und schließlich die kalorische ideale-Gas Gleichung folgt. Offensichtlich ist die Entropie eine extensive Größe und erfüllt $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$. Bei einer Volumenänderung $V \rightarrow V'$ ändert sich die Entropie also um $\Delta S = N k \ln \frac{V'}{V}$.

Wir betrachten nun 2 verschiedene Gase N_1, N_2 . Am Anfang sind sie in getrennten Behältern V_1, V_2 . Nach Entfernen der Trennwand ist $V = V_1 + V_2$. Die Entropieänderung ist die **Mischungsentropie**

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V}{V_2} > 0$$



Wenn V_1 und V_2 nun aber dasselbe Gas (also ununterscheidbare Teilchen) enthalten, darf sich bei gleicher Ausgangstemperatur und -druck, d.h. $T_1 = T_2$ und $P_1 = P_2$, beim Entfernen der Wand nichts ändern. In der Tat finden wir mit oben angegebener Formel, dass die Mischungsentropie bei gleichen Teilchen verschwindet. Mit $N = N_1 + N_2$, $V = V_1 + V_2$, $U = U_1 + U_2$ und bei gleichgewähltem Anfangsbedingungen $V_1/N_1 = V_2/N_2 = V/N$, $U_1/N_1 = U_2/N_2 = U/N$ gilt

$$\Delta S = N s_0 + N \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{U}{N} \right)^{f/2} \right] - N_1 s_0 - N_1 \ln \left[\frac{V_1}{N_1} \left(\frac{U_1}{N_1} \right)^{f/2} \right] - N_2 s_0 - N_2 \ln \left[\frac{V_2}{N_2} \left(\frac{U_2}{N_2} \right)^{f/2} \right]$$

$$= 0 .$$

Gibbs hatte auf dieses **Paradox** hingewiesen. In der klassischen Physik darf es keinen Unterschied machen, ob wir unterscheidbare oder ununterscheidbare Teilchen betrachten. Erst in der Quantenmechanik lernen wir die Besonderheit ununterscheidbarer Teilchen kennen. Die $N!$ Zustände, die sich durch Permutation von N ununterscheidbaren Teilchen ergeben, sind (abgesehen von möglichen Vorzeichenwechseln der Vielteilchenwellenfunktion) gleich. Dies ist in dem oben angegebenen Ausdruck für S berücksichtigt.

(Bemerkung: In verschiedenen Textbüchern wird das Paradox aufbauend auf einem einfacheren Ausdruck für die Entropie angegeben, der aber nicht extensiv ist, diskutiert.)

2. Grundbegriffe der Statistik

2.1 Elementare Begriffe

Im Folgenden betrachten wir eine oder mehrere **stochastische Variablen** X oder auch stochastische Funktionen. Eine stochastische Variable kann entweder diskrete Werte $\{x_1, x_2, \dots\}$ annehmen (z.B. die Zahl der Punkte bei $3 \times$ Würfeln) oder kontinuierliche Werte $\{x\}$ (z.B. die Koordinate eines Teilchens). Die statistischen Eigenschaften von X sind vollständig beschrieben durch die **Wahrscheinlichkeitsverteilung** oder Verteilungsfunktion ρ . Sie erfüllt

	für diskrete Werte	kontinuierliche Werte von X
• Positivität	$\rho_i \geq 0$	$\rho(x) \geq 0$
• Norm	$\sum_i \rho_i = 1$	$\int dx \rho(x) = 1$.

Damit finden wir:

• Mittelwert	$\langle X \rangle = \sum_i x_i \rho_i$	$= \int dx x \rho(x)$
• n-tes Moment	$\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n \rho_i$	$= \int dx x^n \rho(x)$
• Standardabweichung	$\sigma = [\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2]^{1/2}$ und Varianz = σ^2	

• Die **charakteristische Funktion** ist $\Phi(k) = \langle e^{ikX} \rangle = \int dx e^{ikx} \rho(x)$. Die Umkehrung lautet

$$\rho(x) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx} \Phi(k) .$$

Die charakteristische Funktion kann nach den Momenten entwickelt werden, $\Phi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle$, und so aus den Momenten die Verteilungsfunktion bestimmt werden. Umgekehrt lassen sich aus der charakteristischen Funktion die Momente bestimmen

$$\langle X^n \rangle = \frac{1}{i^n} \left. \frac{d^n \Phi(k)}{dk^n} \right|_{k=0} .$$

• Kumulanten-Entwicklung und Kumulanten-erzeugende Funktion

$$\Phi(k) = \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n(X) \right\} = e^S \quad \text{mit} \quad C_n(X) = \left. \frac{1}{i^n} \frac{d^n S}{dk^n} \right|_{k=0}$$

Der Vergleich (nach Entwickeln) liefert die Relation zwischen Kumulanten und Momenten

$$C_1(X) = \langle X \rangle ; \quad C_2(X) = \sigma^2 ; \quad C_3(X) = \langle X^3 \rangle - 3 \langle X \rangle \langle X^2 \rangle + 2 \langle X \rangle^3 ; \quad \dots$$

Die Kumulanten-Entwicklung konvergiert i.a. schneller als die Entwicklung nach Momenten.

Z.B. für eine Gauß-Verteilung $\rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(x - \langle x \rangle)^2}{\sigma^2}\right]$ gilt $C_n(X) = 0$ für $n \geq 3$.

Mehrere stochastische Variablen

Als Beispiel betrachten wir 2 kontinuierliche Variablen X mit möglichen Werten $\{x\}$ und Y mit den Werten $\{y\}$. Im Produktraum $X \times Y$ sind die möglichen Werte $\{(x,y)\}$. Es gilt

- Gemeinsame Verteilungsfunktion $\rho_{X \times Y}(x,y) \geq 0$, normiert $\int dx \int dy \rho_{X \times Y}(x,y) = 1$
- Momente $\langle X^n Y^m \rangle = \int dx \int dy x^n y^m \rho_{X \times Y}(x,y)$
- reduzierte Verteilungsfunktion $\rho_X(x) = \int dy \rho_{X \times Y}(x,y)$
- Kovarianz: $\text{cov}(X,Y) \equiv \langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle$
- Korrelation: $\text{cor}(X,Y) \equiv \frac{\text{cov}(X,Y)}{\sigma_x \sigma_y}$

Unabhängige Variablen

Wenn X und Y unabhängig sind, faktorisiert die gemeinsame Verteilungsfunktion,

$$\rho_{X \times Y}(x,y) = \rho_X(x) \rho_Y(y).$$

Stochastische Funktion

Als Beispiel betrachten wir eine stochastische zeitabhängig Funktion der Zeit $X(t)$. Hier interessiert die

- Autokorrelationsfunktion $f(t,t') = \langle (X(t) - \langle X \rangle)(X(t') - \langle X \rangle) \rangle$

2.2 Die Binomial-, Gauß- und Poisson-Verteilung

Wir betrachten N verschiedene Objekte. Dann ist die Zahl der **Permutationen** $N!$ (d.h. unter Berücksichtigung der Anordnung). Wenn wir R Objekte aus N herausgreifen, ist die Zahl der **Variationen** (mit Berücksichtigung der Anordnung) $\frac{N!}{(N-R)!}$. Dagegen ist die Zahl der **Kombinationen** (d.h. ohne Berücksichtigung der Anordnung) $\binom{N}{R} = \frac{N!}{(N-R)!R!}$.

Wir betrachten ein System, wo jede Messung eines von zwei möglichen Ergebnissen A oder B liefert mit den Wahrscheinlichkeiten p und $q = 1 - p$.

Beispiele: Münze: Ergebnis = Kopf (mit $p = \frac{1}{2}$) oder Ergebnis = Zahl (mit $q = \frac{1}{2}$)

Spin im Magnetfeld: \uparrow (p) oder \downarrow (q)

Teilchen in Teilvolumen V_1 ($p = V_1/V$) oder außerhalb ($q = \frac{V - V_1}{V}$)

radioaktiver Zerfall: Zerfallswahrscheinlichkeit in Zeiteinheit Δt ist $p \ll 1$.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass N Messungen n mal das Ergebnis A und entsprechend $N - n$ mal das Ergebnis B liefern, ist gegeben durch die

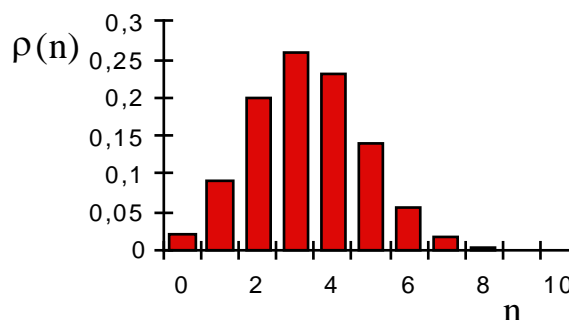
Binomial-Verteilung

$$\rho_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

$$\sum_{n=0}^N \rho_N(n) = (p+q)^N = 1$$

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n \rho_N(n) = p N$$

$$\sigma_N = \sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} = \sqrt{N p q}$$



Binomial-Verteilung für $N = 10$, $p = 1/3$

Für große N gilt $\sigma_N/\langle n \rangle \propto 1/\sqrt{N}$. D.h. die relative Breite verschwindet für große N .

Gauß-Verteilung

Für große N , pN und qN reduziert sich die Binomial-Verteilung auf eine Gauß-Verteilung um den Mittelwert $\langle n \rangle = pN$ mit der Varianz $\sigma^2 = N p q$, und n kann als kontinuierliche Variable betrachtet werden. Zum Beweis verwenden wir die Stirling-Formel, die sagt, dass für große m gilt:

$$m! \xrightarrow{m \rightarrow \infty} \sqrt{2\pi m} \left(\frac{m}{e}\right)^m. \text{ Damit gilt}$$

$$\rho(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left[-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2 \sigma^2}\right] \quad \text{mit} \quad \int_{-\infty}^{\infty} dn \rho(n) = 1$$

Poisson-Verteilung

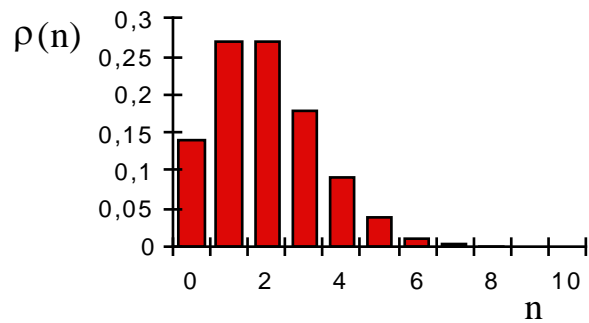
Für $N \rightarrow \infty$ und gleichzeitig $p \rightarrow 0$, so dass $a = Np$ endlich bleibt, reduziert sich die Binomial-Verteilung auf eine Poisson-Verteilung (z.B. radioaktiver Zerfall)

$$\rho(n) = \frac{a^n e^{-a}}{n!}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \rho(n) = 1$$

$$\langle n \rangle = a$$

$$\sigma = \sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} = \sqrt{\langle n \rangle}$$

Poisson-Verteilung für $a = 2$

Gauß-Verteilung für mehrere Variablen $x_1 \dots x_M$

Als nächstes betrachten wir mehrere stochastische Variablen x_i , die charakterisiert sind durch eine gemeinsame (normierte) Gauß-Verteilung

$$\rho(x_1, \dots, x_M) = \frac{\sqrt{\det(\mathbf{A})}}{(2\pi)^{M/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M (x_i - a_i) \mathbf{A}_{ij} (x_j - a_j) \right]$$

$$= \frac{\sqrt{\det(\mathbf{A})}}{(2\pi)^{M/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \xi_i \mathbf{A}_{ij} \xi_j \right]$$

wobei $\xi_i = x_i - a_i$, und \mathbf{A} ist eine M -dimensionale, symmetrische, positiv definite Matrix. Dann gilt für Mittelwert, Kovarianz und die höheren Momente

$$\langle x_n \rangle = a_n, \quad \langle \xi_i \xi_j \rangle = \mathbf{A}_{ij}^{-1}, \quad \langle \xi_i \xi_j \xi_k \xi_m \rangle = \mathbf{A}_{ij}^{-1} \mathbf{A}_{km}^{-1} + \mathbf{A}_{ik}^{-1} \mathbf{A}_{jm}^{-1} + \mathbf{A}_{im}^{-1} \mathbf{A}_{jk}^{-1}, \text{ usw.}$$

Zur Herleitung beweisen wir zunächst die Relation

$$\frac{\sqrt{\det(\mathbf{A})}}{(2\pi)^{M/2}} \int d^M \xi \exp \left[-\frac{1}{2} \xi^T \mathbf{A} \xi + \mathbf{b}^T \xi \right] = \exp \left[\frac{1}{2} \mathbf{b}^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{b} \right]. \quad (*)$$

Dazu „vervollständigen wir das Quadrat“ im Exponenten der linken Seite durch den der rechten Seite

$$-\frac{1}{2} \xi^T \mathbf{A} \xi + \mathbf{b}^T \xi - \frac{1}{2} \mathbf{b}^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{b} = -\frac{1}{2} \mathbf{y}^T \mathbf{A} \mathbf{y} \quad \text{mit } \mathbf{y} = \xi - \mathbf{A}^{-1} \mathbf{b}.$$

Weiter diagonalisieren wir die Matrix \mathbf{A} durch eine orthogonale Transformation $\mathbf{B} = \mathbf{O}^T \mathbf{A} \mathbf{O}$. Mit $\mathbf{z} = \mathbf{O}^{-1} \mathbf{y}$ erhalten wir $-\frac{1}{2} \mathbf{y}^T \mathbf{A} \mathbf{y} = -\frac{1}{2} \mathbf{z}^T \mathbf{B} \mathbf{z}$. Damit reduziert sich das M -dimensionale Integral

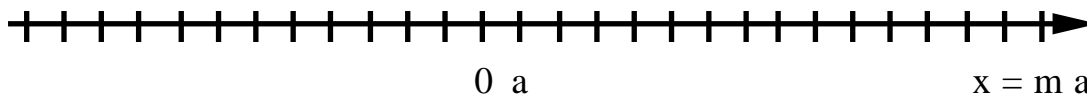
(unter Verwendung bekannter Eigenschaften wie $\det \mathbf{O} = 1$; $\det \mathbf{A} = \det \mathbf{B}$) auf ein Produkt von M ein-dimensionalen Gauß'schen Integralen

$$\begin{aligned} \int d^M \xi \exp\left[-\frac{1}{2} \xi^T \mathbf{A} \xi + \mathbf{b}^T \xi - \frac{1}{2} \mathbf{b}^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{b}\right] &= \int d^M \mathbf{y} \exp\left[-\frac{1}{2} \mathbf{y}^T \mathbf{A} \mathbf{y}\right] = \int d^M \mathbf{z} \exp\left[-\frac{1}{2} \mathbf{z}^T \mathbf{B} \mathbf{z}\right] \\ &= \int d^M \mathbf{z} \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_i z_i \mathbf{B}_{ii} z_i\right] = \prod_i \int dz_i \exp\left[-\frac{1}{2} z_i \mathbf{B}_{ii} z_i\right] = \frac{(2\pi)^{M/2}}{\sqrt{\prod_i \mathbf{B}_{ii}}} = \frac{(2\pi)^{M/2}}{\sqrt{\det(\mathbf{A})}} \end{aligned}$$

Für $\mathbf{b}=0$ sehen wir, dass die angegebene Verteilungsfunktion korrekt normiert ist. Den Ausdruck für die Kovarianz erhalten wir dann, indem wir die Relation (*) nach b_i und b_j ableiten und anschließend $\mathbf{b}=0$ setzen. Analog können wir die Ausdrücke für die höheren Momente ableiten.

2.3 Random Walk und Diffusion

Wir betrachten den Weg eines Betrunkenen in einer Dimension ($d=1$). Die Wahrscheinlichkeit für einen Schritt der Weite a nach vorne oder zurück ist $p = q = \frac{1}{2}$. Nach N Schritten, n nach vorne und $N-n$ zurück, ist der Abstand vom Anfangspunkt (in Einheiten von a) gleich $m = n - (N-n) = 2n - N$.

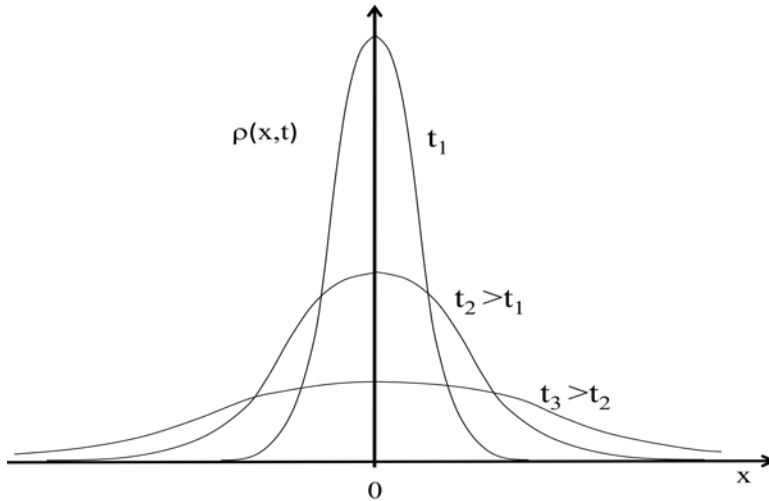


Die Wahrscheinlichkeit, nach N Schritten bei m zu sein, ist gegeben durch die Binomial-Verteilung

$$\rho_N(m) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left\{-\frac{m^2}{2N}\right\}$$

D. h. der Mittelwert ist $\langle m \rangle = 0$ und die Varianz $\langle m^2 \rangle = N$. Beachte, dass für gerade (ungerade) N auch m gerade (ungerade) ist, und die Verteilung bei anderen Werten verschwindet. Für einen Übergang zu einer Kontinuumsbeschreibung definieren wir $x = m a$ und $\rho_N(x) = \rho_N(m)/2a$. (Der Faktor $1/2$ ist nötig, weil wir in der Kontinuumsbeschreibung nicht mehr zwischen geraden und ungeraden m unterscheiden.) Wir führen eine Zeit proportional zur Zahl der Schritte $t = N \Delta t$ ein und definieren eine Diffusionskonstante $D = a^2/(2\Delta t)$. Dann gilt

$$\Rightarrow \rho(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) ; \text{ mit } \int dx \rho(x) = 1, \quad \langle x \rangle = 0, \quad \langle x^2 \rangle = 2 D t$$



D.h. $\rho(x,t)$ erfüllt eine Diffusionsgleichung $\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x,t)$. Diese lässt sich auf 3 Dimensionen auch unter Berücksichtigung von Rand- und Anfangsbedingungen verallgemeinern

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r},t) = D \nabla^2 \rho(\mathbf{r},t) .$$

2.4 Zentraler Grenzwertsatz

Es werden N Messungen derselben stochastischen Variablen durchgeführt (d.h. das Experiment wird N -mal durchgeführt). Die einzelne Messung ist charakterisiert durch eine beliebige Verteilungsfunktion $\rho_X(x)$ mit Mittelwert $\langle x \rangle$ und Breite $\sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sigma_x$. Wir bezeichnen den Wert der stochastische Variable bei der i -ten Messung mit x_i und den durch die Summe aller N Messungen gebildeten Mittelwert mit $y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$.

Satz: Der so gebildete Mittelwert von N Messungen erfüllt $\langle y \rangle = \langle x \rangle$. Die Abweichungen sind beschrieben durch eine Gauß-Verteilung mit Breite $\sigma_y = \sigma_x / \sqrt{N}$, die also mit zunehmendem N abnimmt,

$$\rho_Y(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{N}}{\sigma_x} \exp\left[-\frac{N}{2\sigma_x^2} (y - \langle x \rangle)^2\right]$$

Beweis: Die Verteilungsfunktion für den Mittelwert y ist $\rho_Y(y) = \int dx_1 \dots \int dx_N \delta(y - \frac{1}{N} \sum_i x_i) \rho_{X_1 \dots X_N}(x_1, \dots, x_N)$. Da die Messungen unabhängig sind, faktorisiert die gemeinsame Verteilung und es gilt $\rho_Y(y) = \int dx_1 \dots \int dx_N \delta(y - \frac{1}{N} \sum_i x_i) \rho_X(x_1) \dots \rho_X(x_N)$. Die charakteristische Funktion der Einzelmessungen ist $\Phi_X(k) = \int dx e^{ikx} \rho_X(x)$, die der Summe ist $\Phi_Y(k) = \int dy e^{iky} \rho_Y(y)$, also

$$\begin{aligned}\Phi_Y(k) &= \int dy e^{iky} \int dx_1 \dots \int dx_N \delta(y - \frac{1}{N} \sum_i x_i) \rho_X(x_1) \dots \rho_X(x_N) \\ &= \prod_i \int dx_i \exp[i \frac{k}{N} x_i] \rho_X(x_i) \\ &= e^{ik\langle x \rangle} \prod_i \int dx_i \exp[i \frac{k}{N} (x_i - \langle x \rangle)] \rho_X(x_i) = e^{ik\langle x \rangle} \left[\tilde{\Phi}_X \left(\frac{k}{N} \right) \right]^N\end{aligned}$$

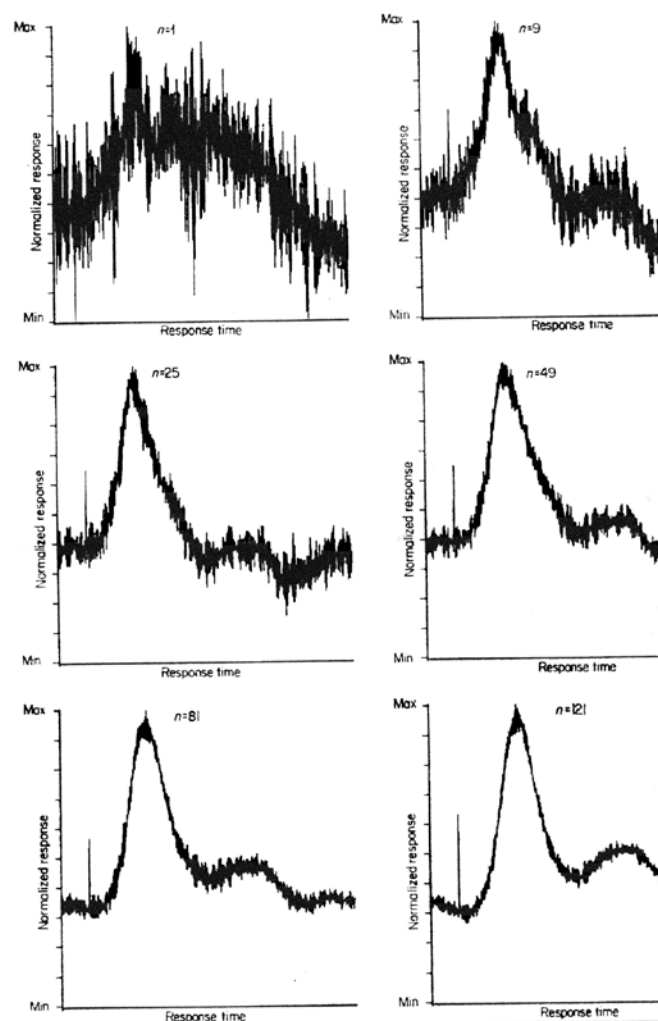
Für große N kann $\tilde{\Phi}_X \left(\frac{k}{N} \right) = \int dx \exp[i \frac{k}{N} (x - \langle x \rangle)] \rho_X(x)$ in Potenzen von $\frac{k}{N} (x - \langle x \rangle)$ entwickelt werden (unabhängig von der detaillierten Form von $\rho_X(x)$)

$$\tilde{\Phi}_X \left(\frac{k}{N} \right) = 1 - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle + \dots = 1 - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \sigma_x^2 + \dots$$

$$\Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \Phi_Y(k) = e^{ik\langle x \rangle} \lim_{N \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \sigma_x^2 \right]^N = \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{k^2}{N} \sigma_x^2 + ik\langle x \rangle\right]$$

$$\Rightarrow \rho_Y(y) = \int \frac{dk}{2\pi} \exp[-ik y + ik\langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N} \sigma_x^2] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{N}}{\sigma_x} \exp\left[-\frac{N}{2\sigma_x^2} (y - \langle x \rangle)^2\right] \quad \text{q.e.d.}$$

Die Serie von Abbildungen verdeutlicht, wie Mitteln über wiederholte Messungen das Rauschen unterdrückt. Dabei ist N die Anzahl der Messungen. Das Rauschen nimmt wie $1/\sqrt{N}$ ab. (In dem Beispiel wird eine Diode immer wieder im selben Anfangszustand präpariert und dann der elektrische Strom als Funktion der Zeit gemessen.)



2.5 Rauschspektrum

Im Folgenden untersuchen wir stochastische Prozesse, z.B. eine Größe $X(t) = \langle X \rangle + \delta X(t)$, die durch einen Mittelwert und zeitabhängig Fluktuationen charakterisiert ist. Ein Beispiel ist der Strom in einem elektrischen Stromkreis. Bei genügender Auflösung im Experiment stellt man fest, dass es Abweichungen des Stromes vom Mittelwert gibt. Die Fluktuationen erfüllen stets $\langle \delta X(t) \rangle = 0$. Wichtige Größen zur Charakterisierung der Fluktuationen sind deren Verteilungsfunktion (z.B. eine Gauß'sche Verteilung) und die Autokorrelationsfunktion $\langle \delta X(t) \delta X(t') \rangle$. Diese hängt mit der spektralen Dichte (power spectrum) zusammen, die wir nun definieren:

Wir betrachten die Fourier-Transformierte $\delta X(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \delta X(t)$ und

$$\langle \delta X(\omega) \delta X(\omega') \rangle = \int dt \int dt' e^{-i\omega t - i\omega' t'} \langle \delta X(t) \delta X(t') \rangle.$$

Bei stationären Prozessen hängt $\langle \delta X(t) \delta X(t') \rangle$ nur von $\tau = t - t'$ ab, und wir können über $\bar{t} = (t + t')/2$ integrieren,

$$\langle \delta X(\omega) \delta X(\omega') \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{t} e^{-i(\omega+\omega')\bar{t}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\frac{\omega-\omega'}{2}\tau} \langle \delta X(\tau) \delta X(0) \rangle = \pi \delta(\omega+\omega') S(\omega)$$

Auf der rechten Seite führen wir die spektrale Dichte $S(\omega)$ ein. Sie ist (bis auf einen historisch bedingten Faktor 2) die Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion

$$S(\omega) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle \delta X(t) \delta X(0) \rangle$$

Die Stärke und das Frequenzspektrum des Rauschens werden durch eine solche spektrale Dichte charakterisiert. Der Zusammenhang zwischen der spektralen Dichte (die auch in anderer Weise eingeführt werden kann) und der Korrelationsfunktion ist auch unter dem Namen **Wiener-Khintchine** (oder Wiener-Chintschin) „**Theorem**“ bekannt. (Der hier nicht logische erscheinende Faktor 2 rührt von diesem Zugang.)

Beispiele sind

- **thermisches, weißes Rauschen:**

Im klassischen Grenzfall (hohe Temperatur, ...) haben die Fluktuationen des Stromes $I(t) = \langle I \rangle + \delta I(t)$ durch einen Widerstand R die folgenden Eigenschaften (Nyquist Rauschen)

$$\langle \delta I(t) \rangle = 0$$

$$\langle \delta I(t) \delta I(t') \rangle = 2 \frac{kT}{R} \delta(t-t') \Rightarrow S_I(\omega) = 4 \frac{kT}{R} .$$

Die Korrelationsfunktion ist δ -korreliert, d.h. es gibt keine Korrelationen zwischen den Werten des Rauschstroms zu verschiedenen Zeiten. Im Fourier-Spektrum bedeutet dies, dass die spektrale Dichte frequenzunabhängig ist, d.h. das Rauschen ist „weiß“. Meist kann angenommen werden, dass die Fluktuationen, die herrühren von sehr vielen einzelnen Prozessen, konsistent mit dem Zentralen Grenzwertsatz Gauß'sch verteilt sind. Die Stärke des Rauschens ist proportional zur Stärke der Dissipation $1/R$. Dies wird in folgenden Kapiteln begründet.

- **Quantenrauschen eines Widerstands R (Johnson-Nyquist Rauschen)**

Allgemeiner gilt für das Stromrauschen eines Widerstands

$$S_I(\omega) = 2 \frac{\hbar\omega}{R} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}$$

Diese Form kann in quantenmechanischen Modellen hergeleitet werden. Wir bemerken, dass sie sich für $\hbar\omega \ll kT$ auf das klassische, weiße Rauschen reduziert. Unterschiede gibt es bei tiefen Temperaturen bzw. hohen Frequenzen. Für $\hbar\omega \gg kT$ findet man $S_I(\omega) = 2 \hbar |\omega| / R$. Dazu ein Zahlenbeispiel: mit $\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-27}$ erg sec und $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/K entspricht eine Temperatur von $T = 1\text{K}$ einer Kreisfrequenz $\omega = 1,308 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ bzw. einer Frequenz $f = \omega/2\pi \approx 21 \text{ GHz}$.

- **Schrotrauschen** ist assoziiert mit diskreten stochastischen Prozessen z.B. Elektronentunneln. Dafür gilt (siehe Übungen)

$$\langle \delta I(t) \delta I(t') \rangle = \frac{eV}{R} \coth \frac{eV}{2kT} \delta(t-t') \Rightarrow S_I(\omega) = 2 \frac{eV}{R} \coth \frac{eV}{2kT} \xrightarrow{eV \gg kT} 2eI$$

Auch hierzu ein Zahlenbeispiel: mit $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C und $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Joule/K entspricht eine Temperatur von $T = 1\text{K}$ einer Energie $eV \approx 1 \cdot 10^{-4}$ [eV] ([eV] ist hier die Energieeinheit Elektronvolt) und entsprechenden Werten der Spannung.

- **1/f - Rauschen**

Hier ist die Frequenzabhängigkeit des Rauschspektrums

$$S(\omega) \propto 1/\omega$$

1/f - Rauschen wird in vielen Systemen bei niederen Frequenzen ($\omega = 2\pi f$) beobachtet, wo es stärker wird als das weiße thermische Rauschen. In manchen physikalischen Systemen findet man dafür physikalische Erklärungen. Überraschend findet man 1/f - Rauschen aber auch in ganz anderen Fällen, z.B. bei der Analyse der Schwankungen des Wasserstandes des Nils im Altertum, bei klassischer Musik, beim Vogelgesang und so weiter. Eine universelle Erklärung dafür wurde noch nicht gefunden.

3. Stochastische Prozesse

3.1 Elementare Begriffe und Eigenschaften

Definition: Wir betrachten eine stochastische, zeitabhängige kontinuierliche [oder diskrete] Variable $X(t)$ mit Werten $\{x\}$ [bzw. $\{x_1, x_2, \dots\}$] und definieren

- eine Wahrscheinlichkeitsdichte [bzw. Wahrscheinlichkeit]

$$\rho(x_1, t_1) \equiv \rho_1(x_1, t_1) = \langle \delta(X(t_1) - x_1) \rangle \quad [\langle \delta_{X(t_1), x_1} \rangle]$$

$\rho_1(x_1, t_1) dx_1$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass $X(t)$ zur Zeit t_1 Werte im Intervall $x_1 \leq X(t_1) \leq x_1 + dx_1$ annimmt.

- gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_2(x_1, t_1; x_2, t_2) = \langle \delta(X(t_1) - x_1) \delta(X(t_2) - x_2) \rangle \quad [\langle \delta_{X(t_1), x_1} \delta_{X(t_2), x_2} \rangle]$$

⋮

$$\rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \langle \delta(X(t_1) - x_1) \dots \delta(X(t_n) - x_n) \rangle \quad [\langle \delta_{X(t_1), x_1} \dots \delta_{X(t_n), x_n} \rangle]$$

- bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \langle \delta(X(t_2) - x_2) \rangle \Big|_{X(t_1)=x_1} = \frac{\rho_2(x_1, t_1; x_2, t_2)}{\rho_1(x_1, t_1)}$$

⋮

$$\rho_{k|n}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_{k+n}, t_{k+n})$$

$$= \langle \delta(X(t_{k+1}) - x_{k+1}) \dots \delta(X(t_{k+n}) - x_{k+n}) \rangle \Big|_{X(t_1)=x_1, X(t_2)=x_2, \dots, X(t_k)=x_k}$$

$$= \frac{\rho_{k+n}(x_1, t_1; \dots; x_{k+n}, t_{k+n})}{\rho_k(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k)} .$$

- Analog gilt für mehrere stochastische Variablen $X^{(1)}, X^{(2)}, \dots$

$$\rho_1(x_1^{(1)}, x_1^{(2)}, \dots, x_1^{(n)}, t_1) = \langle \delta(X^{(1)}(t_1) - x_1^{(1)}) \dots \delta(X^{(n)}(t_1) - x_1^{(n)}) \rangle$$

⋮

Eigenschaften

Positivität $\rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) \geq 0$

Norm $\int dx_1 \rho_1(x_1, t_1) = 1$

Reduktion $\int dx_n \rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \rho_{n-1}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1})$

Also gilt $\int dx_2 \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) = 1$

und $\int dx_1 \rho_1(x_1, t_1) \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \rho_1(x_2, t_2)$

Bei gleichen Zeiten $\rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_1) = \delta(x_1 - x_2)$.

Zeitabhängige Momente beschreiben Korrelationen zu verschiedenen Zeiten

$$\langle X(t_1) \dots X(t_n) \rangle = \int dx_1 \dots \int dx_n x_1 \dots x_n \rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n).$$

Stationäre Prozesse

Für stationäre Prozesse gilt: $\rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \rho_n(x_1, t_1 + \tau; \dots; x_n, t_n + \tau)$

$$\Rightarrow \begin{aligned} \rho_1(x_1, t_1) &= \rho_1(x_1) \\ \rho_2(x_1, t_1; x_2, t_2) &= \rho_2(x_1, t_1 - t_2; x_2, 0). \end{aligned}$$

Klassifizierung von Prozessen: $t_1 < t_2 < \dots < t_n$

a) rein zufälliger Prozess (Beispiel: weißes Rauschen, kein Gedächtnis)

Die bedingte Wahrscheinlichkeit für einen Wert x_n zur Zeit t_n hängt nicht von den Werten zu früheren Zeiten ab

$$\rho_{n-1|1}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n) = \rho_1(x_n, t_n)$$

$$\Leftrightarrow \rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \rho_1(x_1, t_1) \rho_1(x_2, t_2) \dots \rho_1(x_n, t_n).$$

b) Markov-Prozess (kurzes Gedächtnis: ein Schritt lang)

Die bedingte Wahrscheinlichkeit für x_n zur Zeit t_n hängt nur von x_{n-1} zur Zeit t_{n-1} ab, aber nicht von früheren Werten

$$\rho_{n-1|1}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n) = \rho_{1|1}(x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n).$$

In diesem Fall hängt $\rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2)$ mit der Übergangswahrscheinlichkeit zusammen (s.u.)

Einerseits gilt nun

$$\begin{aligned}\rho_3(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3) &= \rho_2(x_1, t_1; x_2, t_2) \rho_{2|1}(x_1, t_1; x_2, t_2 | x_3, t_3) \\ &= \rho_1(x_1, t_1) \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rho_{1|1}(x_2, t_2 | x_3, t_3)\end{aligned}$$

$$\int dx_2 \dots \Rightarrow \rho_2(x_1, t_1; x_3, t_3) = \rho_1(x_1, t_1) \int dx_2 \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rho_{1|1}(x_2, t_2 | x_3, t_3).$$

Andererseits gilt $\rho_2(x_1, t_1; x_3, t_3) = \rho_1(x_1, t_1) \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_3, t_3)$.

Der Vergleich liefert die **Chapman-Kolmogorov-Gleichung**

$$\rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_3, t_3) = \int dx_2 \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rho_{1|1}(x_2, t_2 | x_3, t_3).$$

Die bedingte Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen x_1 zur Zeit t_1 und x_3 zur Zeit t_3 kann zerlegt werden in einen Übergang zwischen x_1 und allen möglichen x_2 , gefolgt von einem Übergang zwischen x_2 und x_3 .

c) allgemeine Prozesse (längeres Gedächtnis)

Hier können wir nichts weiter sagen, ohne den Prozess weiter zu spezifizieren.

3.2 Die master-Gleichung

Markov-Prozesse (kurzes Gedächtnis) sind durch $\rho_1(x, t) \equiv \rho(x, t)$ und $\rho_{1|1}(x, t | x', t')$ charakterisiert. Wir betrachten daher

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\rho(x, t + \Delta t) - \rho(x, t)}{\Delta t} \\ &= \int dx_1 \rho(x_1, t) \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} [\rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \Delta t) - \rho_{1|1}(x_1, t | x, t)]\end{aligned}$$

Die zweite Zeile haben wir mit $\rho(x, t + \Delta t) = \int dx_1 \rho(x_1, t) \rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \Delta t)$ umgeschrieben. Als nächstes entwickeln wir $\rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \Delta t)$ in Δt . Diese Entwicklung muss aber sicherstellen, dass die Norm erhalten bleibt, $\int dx \rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \tau) = 1$. Dies ist garantiert, wenn wir schreiben

$$\rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \Delta t) = \delta(x_1 - x) \left[1 - \Delta t \int dx_2 W_t(x_1, x_2) \right] + \Delta t W_t(x_1, x).$$

Der so eingeführte Entwicklungskoeffizient $W_t(x_1, x_2)$ hat die Bedeutung einer **Übergangsrate** (Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit) von x_1 nach x_2 . Einsetzen liefert

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = \int dx_1 \rho(x_1,t) [W_t(x_1, x) - \int dx_2 W_t(x_1, x_2) \delta(x_1 - x)]$$

Damit wird

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = \int dx' [\rho(x',t) W_t(x',x) - \rho(x,t) W_t(x,x')] .$$

Die Gleichung, die die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeit aufgrund der Übergänge beschreibt, wird als **master Gleichung** bezeichnet. Die oben gegebene Form bezieht sich auf kontinuierlich variierende, stochastische Variablen. Für diskrete Variablen gilt analog

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x_i,t) = \sum_j [\rho(x_j,t) W_t(x_j, x_i) - \rho(x_i,t) W_t(x_i, x_j)] .$$

1. Beispiel: Hüpfen auf einem Gitter

Wir betrachten ein Teilchen, das in einem 1-dim. Gitter (Gitterplätze $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) mit den Raten Γ_l bzw. Γ_r nach links bzw. rechts hüpfen kann, d.h. $W_t(j, j') = \Gamma_l \delta_{j', j-1} + \Gamma_r \delta_{j', j+1}$. Anfangs sei das Teilchen am Ursprung, $\rho(j,0) = \delta_{j,0}$. Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit $\rho(j,t)$, es zur Zeit t am Ort j zu finden, sowie die verschiedenen Momente. Die zugehörige master-Gleichung lautet

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(j,t) = \Gamma_r \rho(j-1,t) + \Gamma_l \rho(j+1,t) - (\Gamma_l + \Gamma_r) \rho(j,t) .$$

Zur Lösung der Gleichung hilft es, die charakteristische Funktion $\Phi(k,t) = \sum_j \rho(j,t) e^{ikj}$ zu bestimmen. Für sie gilt $\frac{\partial}{\partial t} \Phi(k,t) = [\Gamma_r (e^{ik} - 1) + \Gamma_l (e^{-ik} - 1)] \Phi(k,t)$ mit der Anfangsbedingung $\Phi(k,0) = 1$. Die Lösung lautet $\Phi(k,t) = \exp\{[\Gamma_r (e^{ik} - 1) + \Gamma_l (e^{-ik} - 1)] t\}$. Durch Ableiten erhalten wir

$$\langle j^n \rangle = \frac{1}{i^n} \frac{d^n}{dk^n} \Phi(k,t) \Big|_{k=0} \quad \text{also z.B.} \quad \langle j(t) \rangle = (\Gamma_r - \Gamma_l) t \quad \text{und} \quad \langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2 = (\Gamma_l + \Gamma_r) t$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist $\rho(j,t) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikj} \Phi(k,t)$. (Die Beschränkung des k -

Integrationsbereichs ergibt sich, weil wir eine Fourier-Reihe betrachten.) Zur einfacheren Auswertung betrachten wir den Sonderfall $\Gamma_l = \Gamma_r = \Gamma$. Dann gilt $\Phi(k,t) = \exp[2 \Gamma t (\cos k - 1)]$.

Für lange Zeiten, $\Gamma t \gg 1$, können wir entwickeln $\Phi(k,t) \approx \exp(-\Gamma t k^2)$ und erhalten für $\rho(j,t)$ eine Gauß-Verteilung

$$\rho(j,t) \approx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-\Gamma t k^2 - i k j} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\Gamma t}} \exp\left(-\frac{j^2}{4\Gamma t}\right).$$

Für kurze Zeiten, $\Gamma t \ll 1$, gilt dagegen das plausible Ergebnis

$$\rho(j,t) \approx \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} [1 + 2\Gamma t (\cos k - 1)] e^{-i k j} = (1 - 2\Gamma t) \delta_{j,0} + \Gamma t \delta_{j,1} + \Gamma t \delta_{j,-1}.$$

2. Beispiel: Geburt und Tod

Wir betrachten eine Population von n Bakterien zur Zeit t mit Sterberate (pro Bakterium) μ und Geburtsrate λ . Dann entwickelt sich die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t gerade n Bakterien zu finden, entsprechend

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(n,t) = \lambda(n-1) \rho(n-1,t) + \mu(n+1) \rho(n+1,t) - (\lambda n + \mu n) \rho(n,t).$$

Die Lösung (wieder über die charakteristische Funktion) findet man in dem Buch von Reichl (Kap. 6.F): $\langle n(t) \rangle = n(t=0) \cdot e^{(\lambda - \mu)t}$.

3. Beispiel: Atome im klassischen Strahlungsfeld

Wir betrachten ein Ensemble wechselwirkungsfreier Atome $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$, mit Eigenzuständen $|n\rangle$ und Energieniveaus E_n . Wir bezeichnen mit $\rho(n,t)$ die Wahrscheinlichkeit, ein Atom zur Zeit im Zustand $|n\rangle$ zu finden. Wir betrachten zunächst Übergänge, die durch ein extern angelegtes, klassisches Feld induziert werden (eine oder viele Frequenzen)

$$\Rightarrow H = H_0 + H_1, \quad H_1 = 2 V_\omega \cos(\omega t) \quad \text{oder} \quad H_1 = 2 \int d\omega V(\omega) \cos(\omega t).$$

Die Störung H_1 führt zu Übergängen zwischen den Zuständen n und n' . Aus der **Goldenen Regel** (zeitabhängige Störungstheorie) folgt die Emissions- bzw. Absorptionsrate

$$W_{n \rightarrow n'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n'| V(\omega) |n\rangle|^2 \delta(E_{n'} - E_n \pm \hbar \omega).$$

Damit lautet die Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeit, ein Atom im Zustand n zu finden,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(n,t) = \sum_{n'} [\rho(n',t) W_{n' \rightarrow n} - \rho(n,t) W_{n \rightarrow n'}].$$

3.3 Detailliertes Gleichgewicht

Im Gleichgewicht gilt $\frac{\partial}{\partial t} \rho^{\text{eq}}(n,t) = 0$, was erfüllt ist, wenn $W_{n' \rightarrow n} \rho^{\text{eq}}(n') = W_{n \rightarrow n'} \rho^{\text{eq}}(n)$. Für Systeme, die durch eine Energie charakterisiert sind, gilt weiterhin $\rho^{\text{eq}}(n) \propto \exp[-E(n)/kT]$ (s. später). Daraus folgt die Bedingung des **detaillierten Gleichgewichts**: das Verhältnis der Übergangsraten ist durch den Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand festgelegt

$$\boxed{\frac{W_{n' \rightarrow n}}{W_{n \rightarrow n'}} = \exp\left[-\frac{E(n) - E(n')}{kT}\right]}$$

Atom und Strahlungsfeld im thermischen Gleichgewicht

Für ein Atom im angelegten klassischen Feld (siehe voriges Kapitel), also nicht im Gleichgewicht, gilt die Relation des detaillierten Gleichgewichts nicht. Sie muss aber gelten, wenn Atom und Strahlungsfeld im thermischen Gleichgewicht sind. Dies können wir explizit zeigen. Dazu müssen wir aber den Quantencharakter des Strahlungsfeldes und die Übergänge darin explizit berücksichtigen. Der ungestörte Hamilton-Operator ist daher

$$H_0 = H_{\text{atom}} + H_{\text{em}} \quad \text{mit} \quad H_{\text{atom}}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad \text{und} \quad H_{\text{em}} = \sum_{\omega} \hbar\omega (a_{\omega}^{\dagger} a_{\omega} + \frac{1}{2}).$$

Der Hamilton-Operator des Strahlungsfeldes, H_{em} wird ausgedrückt durch Erzeuger und Vernichter, a_{ω}^{\dagger} und a_{ω} der ω -Moden (Photonen) des elektromagnetischen Feldes. Die Eigenzustände sind charakterisiert durch die Besetzungszahlen $N_{\omega} = 0, 1, 2 \dots$ der verschiedenen ω -Moden. Die Eigenzustände von H_0 sind daher charakterisiert durch die Quantenzahl des Atoms n und die Besetzungszahlen $|n, \{N_{\omega}\}\rangle$. Für die Kopplung von Atom und Strahlungsfeld genügt es hier anzunehmen, dass

$$H_1 = \sum_{\omega} B a_{\omega}^{\dagger} + B^{\dagger} a_{\omega} .$$

Die Operatoren B, B^{\dagger} beschreiben die Kopplung des Feldes an das Atom und erzeugen Übergänge zwischen den Atomzuständen – mehr brauchen wir im Moment nicht zu wissen. Wichtig ist, dass die Übergänge gleichzeitig im Atom und im Strahlungsfeld stattfinden. D.h. Anfangs- und Endzustände sind $|i\rangle = |n_i, \{N_{\omega}\}_i\rangle$ und $|f\rangle = |n_f, \{N_{\omega}\}_f\rangle$. Die Matrixelemente in der Goldenen Regel sind nun

$$\langle f|H_1|i\rangle = \begin{cases} \langle n_f|B|n_i\rangle \langle N_f|a_{\omega}^{\dagger}|N_i\rangle & \text{für Emission eines Photons} \\ \langle n_f|B^{\dagger}|n_i\rangle \langle N_f|a_{\omega}|N_i\rangle & \text{für Absorption} \end{cases} .$$

Wegen der Energieerhaltung brauchen wir nur die Besetzungszahlen N_ω des elektromagnetischen Feldes bei der relevanten Frequenz mit $\pm \hbar \omega = E_{n_f} - E_{n_i}$ betrachten (und schreiben daher den Index ω nicht mehr aus). In die Übergangsraten für die Emission bzw. Absorption gehen also die verschiedenen Ausdrücke $|\langle N_f | a_\omega^\dagger | N_i \rangle|^2$ bzw. $|\langle N_f | a_\omega | N_i \rangle|^2$ ein. Dagegen sind die Beträge der Matrixelemente der Atomoperatoren B, B^+ sind gleich.

Wenn wir uns nur für die Zustände des Atoms interessieren, können wir nun die Information über das Strahlungsfeld eliminieren. Dies geschieht in zwei Schritten: 1.) Wir summieren über alle möglichen Endzustände N_f des Strahlungsfeldes (wovon ohnehin nur der passende mit einem Photon mehr oder weniger beiträgt) und erhalten

$$\begin{aligned} \sum_{N_f} |\langle N_f | a_\omega^\dagger | N_i \rangle|^2 &= \sum_{N_f} \langle N_i | a_\omega | N_f \rangle \langle N_f | a_\omega^\dagger | N_i \rangle = \langle N_i | a_\omega a_\omega^\dagger | N_i \rangle = 1 + N_i && \text{für Emission} \\ \sum_{N_f} |\langle N_f | a_\omega | N_i \rangle|^2 &= \sum_{N_f} \langle N_i | a_\omega^\dagger | N_f \rangle \langle N_f | a_\omega | N_i \rangle = \langle N_i | a_\omega^\dagger a_\omega | N_i \rangle = N_i && \text{für Absorption.} \end{aligned}$$

D.h. die Absorptionsrate ist proportional zu N_i , die Emissionsrate proportional zu $1 + N_i$. Letztere erfolgt aufgrund der **spontanen** ($\propto 1$) oder **stimulierten Emission** ($\propto N_i$).

2.) Wenn wir das System im thermischen Gleichgewicht betrachten, ersetzen wir N_i durch den thermischen Erwartungswert $N_i \rightarrow N(\omega)$, d.h. durch die **Bose-Funktion** (siehe später)

$$N(\omega) = [\exp(\hbar \omega / kT) - 1]^{-1} .$$

Im thermischen Gleichgewicht erfüllt das Verhältnis der so berechneten Übergangsraten also $W_{n \rightarrow n'} / W_{n' \rightarrow n} = N(\omega) / [1 + N(\omega)]$. Nach Einsetzen der Bose-Funktion finden wir, dass detailliertes Gleichgewicht gilt

$$W_{n \rightarrow n'} / W_{n' \rightarrow n} = \exp(-\hbar \omega / kT) \quad , \quad \text{mit } \hbar \omega = E_{n'} - E_n .$$

Im Gegensatz dazu sind bei einem **klassischen** Feld die Absorptions- und Emissionsraten gleich $W_{n \rightarrow n'} = W_{n' \rightarrow n}$. Dies hat zur Folge, dass mehr und mehr Energie in das System der Atome gepumpt wird. Es gibt also keinen stationären Zustand. Um dies zu zeigen, können wir den einfachen Sonderfall $W_{n \rightarrow n'} = \text{const}$ annehmen. Dann ist der betrachtete Prozess äquivalent zum "Hüpfen auf dem Gitter" allerdings mit der Nebenbedingung $n \geq 0$. Es ist leicht zu zeigen, dass in diesem Fall die mittlere Energie $\langle E(t) \rangle = \sum_n E_n \rho(n,t)$ mit der Zeit ständig zunimmt. Dies kann in getriebenen Systemen (für nicht zu lange Zeiten) physikalisch korrekt sein z.B. beim Pumpen mit einem Laser. Das klassische Feld ist dem oben beschriebenen Fall als Grenzfall enthalten, wenn wir annehmen, dass das Bose-System eine unendlich hohe Temperatur $T \rightarrow \infty$ hat.

3.4 Die Fokker-Planck-Gleichung

Wir betrachten nun eine kontinuierliche stochastische Variable X , die sich nur in kleinen Schritten ändert. Dies erlaubt es, eine Differentialgleichung in x zu formulieren. Die Übergangsrates $W_t(x',x)$ und Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(x',t)$ werden nach $x'-x$ entwickelt. Wir schreiben um

$$W_t(x',x) \equiv W_t(x';\xi), \quad \xi = x-x'$$

$$\Rightarrow \rho(x',t) W_t(x',x) = \rho(x-\xi,t) W_t(x-\xi; \xi)$$

Einsetzen in die master-Gleichung liefert

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = \int d\xi \rho(x-\xi,t) W_t(x-\xi; \xi) - \int d\xi \rho(x,t) W_t(x; -\xi) .$$

Im 2. Term können wir wegen $\int d\xi W_t(x; -\xi) = \int d\xi W_t(x; \xi)$ ein Vorzeichen ändern. Danach entwickeln wir die Differenz der beiden Terme in ξ mit dem Ergebnis

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = - \int d\xi \xi \frac{\partial}{\partial x} [\rho(x,t) W_t(x; \xi)] + \frac{1}{2} \int d\xi \xi^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\rho(x,t) W_t(x; \xi)] + ..$$

Wir vernachlässigen höhere Terme und definieren die Momente der Übergangsrates

$$\begin{aligned} \alpha^{(n)}(x,t) &\equiv \int d\xi \xi^n W_t(x; \xi) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int d\xi \xi^n \rho_{1|1}(x,t | x+\xi, t + \Delta t) \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [X(t + \Delta t) - X(t)]^n \rangle \Big|_{X(t) = x} \end{aligned}$$

Dann erhalten wir die **Fokker-Planck-Gleichung** (oder auch Smoluchowskii-Gleichung).

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = - \frac{\partial}{\partial x} [\alpha^{(1)}(x,t) \rho(x,t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\alpha^{(2)}(x,t) \rho(x,t)] .$$

Wir können sie verallgemeinern auf mehr Dimensionen und mehr Komponenten (x_1, x_2, \dots, x_N), z.B. 3-dimensionale Probleme (x, y, z) oder Ort und Geschwindigkeit (x, v)

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(\{x\},t) = - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} [\alpha_i^{(1)}(\{x\},t) \rho(\{x\},t)] + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} [\alpha_{ij}^{(2)}(\{x\},t) \rho(\{x\},t)] .}$$

Die Momente bezeichnet man als Driftvektor,

$$\alpha_i^{(1)}(\{x\},t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle X_i(t + \Delta t) - X_i(t) \rangle \Big|_{\{X_k(t) = x_k\}} ,$$

und Diffusionsmatrix,

$$\frac{1}{2} \alpha_{ij}^{(2)}(\{x\}, t) = \frac{1}{2} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [X_i(t + \Delta t) - X_i(t)] [X_j(t + \Delta t) - X_j(t)] \rangle \Big|_{\{X_k(t) = x_k\}}.$$

Wir definieren eine Wahrscheinlichkeitsflussdichte

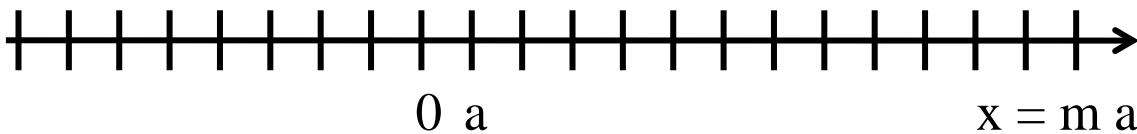
$$J_i(\{x\}, t) \equiv \alpha_i^{(1)}(\{x\}, t) \rho(\{x\}, t) - \frac{1}{2} \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} [\alpha_{ij}^{(2)}(\{x\}, t) \rho(\{x\}, t)].$$

Dann nimmt die Fokker-Planck-Gleichung die Form einer Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeit an,

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} J_i = 0.}$$

Zur Formulierung der Fokker-Planck-Gleichung müssen wir die Momente bestimmen. Dies wird im folgenden einfachen Beispiel illustriert. Weitere Beispiele ergeben sich aus den Langevin-Gleichungen, die im folgenden Paragraphen vorgestellt werden.

Beispiel: Random Walk in einem externem Feld



Pro Zeiteinheit Δt sei die Wahrscheinlichkeit für einen Schritt nach rechts q , und für einen Schritt nach links $1-q$. Dann definieren die Momente

$$\alpha^{(1)} = \frac{1}{\Delta t} \langle X(t+\Delta t) - X(t) \rangle \Big|_{X(t)=x} = \frac{a}{\Delta t} [q \cdot 1 + (1-q) \cdot (-1)] = \frac{a}{\Delta t} (2q-1) \equiv \bar{v}$$

$$\frac{1}{2} \alpha^{(2)} = \frac{1}{2\Delta t} \langle [X(t+\Delta t) - X(t)]^2 \rangle \Big|_{X(t)=x} = \frac{a^2}{2\Delta t} [q \cdot 1 + (1-q) \cdot 1] = \frac{a^2}{2\Delta t} \equiv D$$

eine mittlere Driftgeschwindigkeit \bar{v} und Diffusionskonstante D . Damit gilt

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = -\bar{v} \frac{\partial}{\partial x} \rho(x,t) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x,t).$$

Die Fokker-Planck-Gleichung reduziert sich hier auf eine Diffusionsgleichung. Deren Lösung lässt sich nach Fourier-Transformation $\rho(x,t) = \int \frac{dk}{2\pi} \rho(k,t) e^{ikx}$ einfach finden. Es gilt

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(k,t) = -(ik\bar{v} + Dk^2) \rho(k,t) \Rightarrow \rho(k,t) = A \exp[-(Dk^2 + ik\bar{v}) t]$$

$$\Rightarrow \rho(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x - \bar{v}t)^2}{4Dt}\right].$$

Die Konstante A ist durch die Normierung ($\int dx \rho=1$) und Anfangsbedingung ($x(0) = 0$) bestimmt. Die Momente von $\rho(x,t)$ erfüllen $\langle x(t) \rangle = \bar{v} t$ und $\langle x(t)^2 \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = 2 D t$.

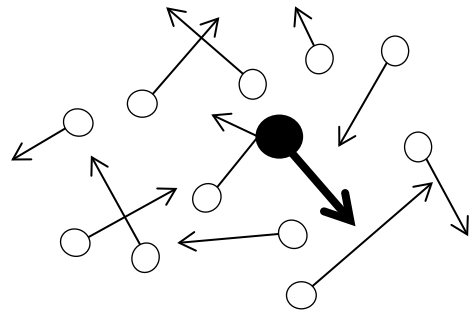
3.5 Die Langevin-Gleichung

Eine weitere Beschreibung stochastischer Prozesse ist die Langevin-Gleichung. Beispiele sind:

3.5.1 Brown'sche Bewegung ohne Felder

Die Brown'sche Bewegung beschreibt ein Teilchen, das sich in der Umgebung vieler kleiner Teilchen bewegt, die verantwortlich sind für die Dämpfung mit Konstante γ und entsprechendem Rauschen. Die Geschwindigkeit $v = \dot{x}$ erfüllt die Langevin Gleichung

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} = \xi(t) .$$



Sie enthält $\xi(t)$, eine (rein zufällige) stochastische Kraft, das 'Rauschen', das im Mittel verschwindet, verursacht durch Stöße mit den anderen Teilchen. Bei der Brown'schen Bewegung nimmt man meist an, dass das Rauschen δ -korreliert ist,

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad , \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = q \delta(t - t') .$$

D.h. die Spektraldichte, definiert durch

$$S(\omega) \equiv 2 \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2 q \quad ,$$

ist unabhängig von der Frequenz. Dies bezeichnet man als "**weißes Rauschen**". Darüber hinaus wird gewöhnlich angenommen, dass $\xi(t)$ **Gauß-verteilt** ist. Das heißt, die Verteilungsfunktion für die Funktionen $\xi(t)$ ist

$$\rho(\{\xi(t)\}) \propto \exp\left[-\frac{1}{2q} \int dt \xi^2(t)\right] .$$

(Zur Interpretation siehe Übungsblatt und unten.) Die höheren Momente erfüllen dann

$$\langle \xi(t_1)\xi(t_2)\xi(t_3) \rangle = 0$$

$$\langle \xi(t_1)\xi(t_2)\xi(t_3)\xi(t_4) \rangle = q^2 [\delta(t_1-t_2)\delta(t_3-t_4) + \delta(t_1-t_3)\delta(t_2-t_4) + \delta(t_1-t_4)\delta(t_2-t_3)] .$$

I.A. können bei der Gauß-Verteilung auch Korrelationen zu verschiedenen Zeiten bestehen,

$$\rho(\{\xi(t)\}) \propto \exp\left[-\frac{1}{2} \int dt \int dt' \xi(t) g^{-1}(t-t') \xi(t')\right] .$$

Dann gilt $\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = g(t-t')$.

Zur Erläuterung der Begriffe betrachten wir eine diskrete Version. Wir wählen diskrete Zeiten t_1, t_2, \dots mit Zeitintervallen $t_i - t_{i-1} = \Delta t$, die klein sind im Vergleich zur Reichweite der Korrelationen $g(t-t')$. D.h. $\xi(t) = \xi_i$ ist ungefähr konstant im Intervall $t_i - \Delta t/2 \dots t_i + \Delta t/2$, und es gilt

$$\rho(\{\xi_i\}) \propto \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{ij} \xi_i A_{ij} \xi_j\right] . \quad \text{mit } A_{ij} = \Delta t^2 g^{-1}(t_i - t_j)$$

In dieser diskretisierten Form sieht man leicht, dass $\langle \xi_i \rangle = 0$ und $\langle \xi_i \xi_j \rangle = A_{ij}^{-1}$.

Die Langevin-Gleichung hat die Lösung (d.h. allgemeine Lösung der homogenen Gleichung plus partikuläre Lösung der inhomogenen Gleichung mit Hilfe der Green'schen Funktion)

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \xi(t') .$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle v(t_1) v(t_2) \rangle &= v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{m^2} \int_{t_1}^{t_1} dt'_1 \int_{t_2}^{t_2} dt'_2 e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)} \delta(t'_1 - t'_2) \\ &= v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{2\gamma m^2} (e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}) . \end{aligned}$$

Für lange Zeiten $t_1, t_2 \gg \gamma^{-1}$ hängt die Korrelationsfunktion nicht von den Anfangsbedingungen ab, d.h.

$$\langle v(t_1) v(t_2) \rangle = \frac{q}{2\gamma m^2} e^{-\gamma|t_1-t_2|} \quad \text{und} \quad \frac{m}{2} \langle v(t)^2 \rangle = \frac{mq}{4\gamma m^2} .$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt der Gleichverteilungssatz $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{m}{2} \langle v(t)^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$ (s. später). Der Vergleich zeigt

$$\boxed{q = 2 m \gamma k T .}$$

D.h. die Stärke der Fluktuationen (q) und der Dissipation (γ) hängen zusammen. Dies ist die Aussage des allgemein gültigen **Fluktuations-Dissipations-Theorems** (siehe Kap. 8).

Als nächstes bestimmen wir $x(t) = x_0 + \int_0^t dt' v(t')$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \langle [x(t) - x_0]^2 \rangle &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle v(t') v(t'') \rangle \\ &= (v_0^2 - \frac{q}{2\gamma m^2}) \frac{(1 - e^{-\gamma t})^2}{\gamma^2} + \frac{q}{\gamma^2 m^2} t - \frac{q}{\gamma^3 m^2} (1 - e^{-\gamma t}) \quad \underset{t \rightarrow \infty}{=} \frac{q}{\gamma^2 m^2} t. \end{aligned}$$

Der Vergleich mit dem Diffusionsproblem, $\langle [x(t) - x_0]^2 \rangle = 2 D t$, liefert die **Einstein-Relation** für die Diffusionskonstante

$$\boxed{D = \frac{q}{2\gamma^2 m^2} = \frac{kT}{m\gamma}.}$$

Die Langevin-Gleichung ist äquivalent zu einer Fokker-Planck Gleichung mit stochastischer Variable v . Für die Momente erhalten wir (am einfachsten durch direkte Integration der Langevin Gleichung über die kurze Zeit Δt)

$$\begin{aligned} \alpha^{(1)} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\langle \frac{V(t+\Delta t) - V(t)}{\Delta t} \right\rangle \Big|_{V(t)=v} = -\gamma v \\ \frac{1}{2} \alpha^{(2)} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \langle [V(t+\Delta t) - V(t)]^2 \rangle \Big|_{V(t)=v} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \langle [-\gamma v \Delta t + \int_t^{t+\Delta t} dt' \frac{\xi(t')}{m}]^2 \rangle \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \left(\int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \frac{1}{m^2} \langle \xi(t') \xi(t'') \rangle + O(\Delta t^2) \right) = \frac{q}{2m^2} = D\gamma^2 = \frac{\gamma}{m} kT \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(v,t) = \gamma \frac{\partial}{\partial v} [v \rho(v,t)] + \frac{\gamma}{m} kT \frac{\partial^2}{\partial v^2} \rho(v,t).}$$

Eine stationäre Lösung ist $\rho^{\text{eq}}(v) \propto \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$, konsistent mit dem Gleichverteilungssatz.

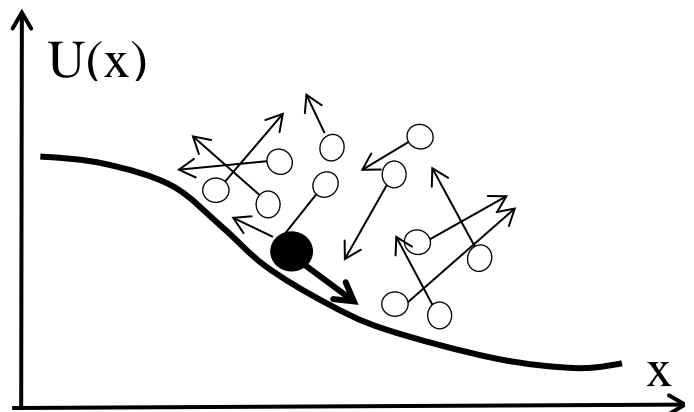
3.5.2 Brown'sche Bewegung in einem Potenzial $U(x)$

Hier kommt die Kraft hinzu, die vom Potenzial herrührt. D.h. die Langevin-Gleichung ist

$$\boxed{m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + U'(x) = \xi(t)}$$

Wir nehmen an, dass das Rauschen unabhängig vom Potenzial und Gauß'sch verteilt ist

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2m\gamma kT \delta(t-t').$$



Das Problem hängt nun von **zwei** Variablen x und v ab

$$\dot{v} = -\gamma v - \frac{U'(x)}{m} + \frac{\xi}{m} \quad \text{und} \quad \dot{x} = v \quad .$$

Für die äquivalente Fokker-Planck Gleichung mit mehreren Variablen benötigen wir

$$\alpha_x^{(1)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\langle \frac{X(t+\Delta t) - X(t)}{\Delta t} \right\rangle \Big|_{X(t)=x; V(t)=v} = v \quad ,$$

$$\alpha_v^{(1)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\langle \frac{V(t+\Delta t) - V(t)}{\Delta t} \right\rangle \Big|_{X(t)=x; V(t)=v} = -\gamma v - U'(x)/m$$

Weiterhin kann man zeigen, dass

$$\alpha_{xx}^{(2)} = 0 \quad , \quad \alpha_{xv}^{(2)} = 0 \quad , \quad \frac{1}{2} \alpha_{vv}^{(2)} = D\gamma^2 = \frac{\gamma}{m} kT$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,v,t) = \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{\partial}{\partial v} \left[\gamma v + \frac{U'(x)}{m} \right] + \frac{\gamma}{m} kT \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right\} \rho(x,v,t) .}$$

Diese Gleichung wird als **Kramers oder Klein-Kramers** Gleichung bezeichnet. Eine stationäre

Lösung ist $\rho^{\text{eq}}(x,v) \propto \exp \left\{ - \left[\frac{mv^2}{2} + U(x) \right] / kT \right\}$.

3.5.3 Starke Dämpfung

Für starke Dämpfung gilt $\boxed{m\gamma\dot{x} + U'(x) = \xi(t)}$. D.h. wir betrachten nur x und seine Momente

$$\alpha^{(1)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\langle \frac{X(t+\Delta t) - X(t)}{\Delta t} \right\rangle \Big|_{X(t)=x} = -\frac{U'(x)}{m\gamma} \quad ;$$

$$\frac{1}{2} \alpha^{(2)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \left\langle [X(t+\Delta t) - X(t)]^2 \right\rangle \Big|_{X(t)=x}$$

$$= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \frac{1}{(m\gamma)^2} \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle \xi(t') \xi(t'') \rangle + O(\Delta t) = \frac{kT}{m\gamma}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = \frac{1}{m\gamma} \left[\frac{\partial}{\partial x} U'(x) + kT \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \rho(x,t) .}$$

Diese Gleichung wird als **Smoluchowskii** Gleichung bezeichnet. Eine stationäre Lösung ist

$$\rho^{\text{eq}}(x) \propto \exp \left[- U(x)/kT \right] .$$

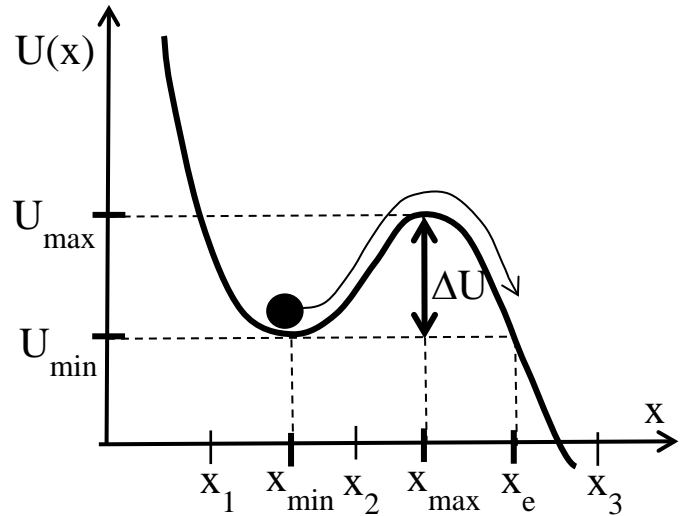
3.6 Thermische Aktivierung (Kramers' escape rate)

Wir betrachten ein Teilchen, das sich anfangs in einem metastabilen Minimum eines Potentials $U(x)$ befindet. Die Frage ist, was ist die Rate dafür, dass das Teilchen die Barriere thermisch aktiviert überquert.

Wir nehmen hier den Fall starker Dämpfung an, beschrieben durch die Smoluchowskii-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x,t)$$

$$J(x,t) = -\frac{1}{m\gamma} \left[U'(x) + kT \frac{\partial}{\partial x} \right] \rho(x,t) = -\frac{kT}{m\gamma} e^{-U(x)/kT} \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{U(x)/kT} \rho(x,t) \right].$$



Wir suchen eine Lösung mit konstantem, zeitunabhängigem Wahrscheinlichkeitsstrom $J(x,t) = J$. Dieser sei klein, so dass $\rho(x \approx x_{\min})$ durch die Übergänge wenig beeinflusst ist und stationär bleibt. Durch Integration über x von x_{\min} , der Lage des Minimums, bis x_3 , einem Punkt weit weg von x_{\min} , so dass $\rho(x_3) \approx 0$, erhalten wir

$$J \int_{x_{\min}}^{x_3} dx e^{U(x)/kT} = -\frac{kT}{m\gamma} \left[e^{U(x_3)/kT} \rho(x_3) - e^{U(x_{\min})/kT} \rho(x_{\min}) \right] \approx \frac{kT}{m\gamma} e^{U(x_{\min})/kT} \rho(x_{\min}).$$

Weiterhin gilt in der Nähe des Minimums $\rho(x \approx x_{\min}) = \rho(x_{\min}) e^{-[U(x)-U(x_{\min})]/kT}$. D.h. die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen nahe x_{\min} (im Bereich $x_1 \leq x \leq x_2$) zu finden, ist

$$\rho = \int_{x_1}^{x_2} dx \rho(x,t) = \rho(x_{\min},t) e^{U(x_{\min})/kT} \int_{x_1}^{x_2} dx e^{-U(x)/kT}.$$

Wenn x_1 und x_2 genügend weit weg von x_{\min} sind, hängt das Integral auf der rechten Seite nicht von x_1 und x_2 ab.

Das Verhältnis von J und ρ definiert die Übergangsrate $\Gamma = J/\rho$. Eingesetzt erhalten wir dafür

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{\rho}{J} = \frac{m\gamma}{kT} \int_{x_1}^{x_2} dx e^{-U(x)/kT} \int_{x_{\min}}^{x_3} dx' e^{U(x')/kT}$$

Die Rate kann also ausgedrückt werden durch zwei Integrale. Der Hauptbeitrag

des 1. Integrals kommt von $x \approx x_{\min}$: $U(x) \approx U_{\min} + \frac{1}{2} m \omega_{\min}^2 (x - x_{\min})^2 + \dots$

das 2. Integral von $x \approx x_{\max}$: $U(x) \approx U_{\max} - \frac{1}{2} m \omega_{\max}^2 (x - x_{\max})^2 + \dots$

Dies bedeutet beide Integrale sind Gauß'sch und hängen nur schwach von den Grenzen ab. D.h.

$$\Gamma(T) = \frac{\omega_{\min} \omega_{\max}}{2\pi\gamma} e^{-\Delta U/kT} .$$

Die **thermisch aktivierte Übergangsrate** hängt exponentiell von der Barrierenhöhe und der Temperatur ab. Der Vorfaktor ist spezifisch für den betrachteten Grenzfall starker Dämpfung, der Exponent ist dagegen allgemein gültig. Für allgemeine Stärke der Dämpfung findet man von der Klein-Kramers Gleichung [siehe H.A. Kramers, Physica **7**, 284 (1940)]

$$\Gamma(T) = \frac{(\gamma^2/4 + \omega_{\max}^2)^{1/2} - \gamma/2}{\omega_{\max}} \frac{\omega_{\min}}{2\pi} e^{-\Delta U/kT} .$$

Bei tiefen Temperaturen verschwindet die thermische Übergangsrate exponentiell. Bei quantenmechanischen Problemen erwarten wir aber, dass das Teilchen auch durch die Barriere tunneln kann. Auch die Rate für das **Quantentunneln** hängt exponentiell von der Barrierenhöhe ab. In WKB Näherung gilt

$$\Gamma_0 \propto \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_{\min}}^{x_e} dx \sqrt{2m[U(x) - U_{\min}]}\right\} = \exp\left[-\frac{7,2\Delta U}{\hbar \omega_{\min}}\right] .$$

Den numerischen Faktor 7,2 findet man, wenn das Potenzial gegeben ist durch ein Polynom dritten Grades, $U(x) = a x^2 - b x^3$, mit Koeffizienten a und b, die durch ω_{\min} und ΔU gegeben sind.

3.7 Modell für Dissipation

Bisher haben wir die Langevin-Gleichung nur als Modell postuliert und gezeigt, dass sehr allgemeine Begriffe des thermischen Gleichgewichts wesentliche Einschränkungen liefern. Es ist bemerkenswert und demonstriert die Stärke der statistischen Konzepte, wie viel aus so allgemeinen Bedingungen hergeleitet werden kann. Andererseits bleiben verschiedene Verallgemeinerungen und Fragen, z.B. wie das Konzept der Dissipation auf die Quantenmechanik übertragen werden kann, dabei offen. Ziel dieses Kapitels ist daher zu zeigen, wie die Langevin-Gleichung mit

Dämpfung und Rauschen aus einem mikroskopischen Modell hergeleitet werden kann. Die Langevin-Gleichung lautet

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + U'(x) = \xi(t)$$

mit $\langle \xi(t) \rangle = 0$, $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2m\gamma kT \delta(t-t')$, und $\xi(t)$ sei Gauß-verteilt.

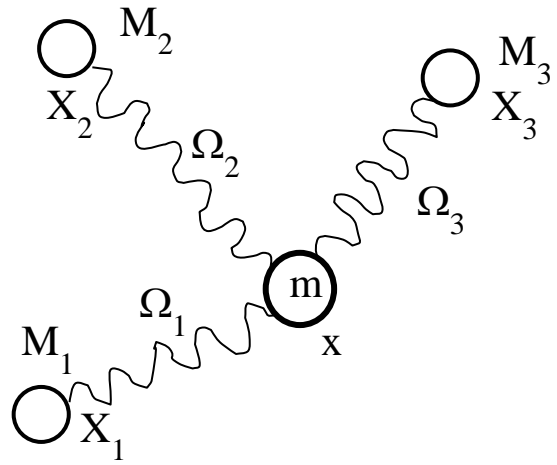
Als Modell bietet sich die Brown'sche Bewegung an: das herausgegriffene Teilchen mit der Koordinate x wechselwirkt (stößt) mit vielen anderen kleineren Teilchen. Konzeptionell ist dieses Modell ansprechend, aber es ist nicht bequem durchformulierbar.

Ein anderes und rechnerisch bequemeres Modell besteht darin, das Teilchen (bi-)linear an ein geeignetes Bad harmonischer Oszillatoren anzukoppeln. Das Modell ist beschrieben durch die Hamilton-Funktion

$$H = H_0 + H_{\text{Bad}}$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + U(x)$$

$$H_{\text{Bad}} = \sum_{j=1}^N \left[\frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{M_j}{2} \Omega_j^2 \left(X_j - \frac{c_j}{2M_j\Omega_j} x \right)^2 \right].$$



Die Verteilung der Frequenzen Ω_j ($0 \leq \Omega_j \leq \Omega_c$) und die Kopplungsstärken c_j definieren eine ‚Spektralfunktion‘

$$J(\omega) \equiv \frac{\pi}{2} \sum_j \frac{c_j^2}{M_j\Omega_j} \delta(\omega - \Omega_j).$$

Behauptung:

- Im Folgenden betrachten wir den Fall, dass N sehr groß ist, $N \rightarrow \infty$, und die Badfrequenzen Ω_j dicht liegen (d.h. $J(\omega)$ ist eine kontinuierliche Funktion). In diesem Fall beschreibt das Bad-Modell eine allgemeine lineare Dissipation und zugehöriges Rauschen, konsistent mit dem Fluktations-Dissipations-Theorem.
- Für die spezielle Wahl der spektralen Dichte, $J(\omega) = m\gamma\omega$ für $0 \leq \omega \leq \infty$ (d.h. linear in ω und die maximale Frequenz des Bades Ω_c ist unendlich) reduziert sich das Modell auf eine Langevin-Gleichung mit Geschwindigkeits-proportionaler Dämpfung $m\gamma\dot{x}$ und δ -korreliertem Rauschen.

Beweis:

a) Die Bewegungsgleichungen für das Teilchen und die N Oszillatoren sind

$$m \ddot{x} + U'(x) - \sum_j c_j \left(X_j - \frac{c_j}{M_j \Omega_j^2} x \right) = 0$$

$$M_j \ddot{X}_j + M_j \Omega_j^2 \left(X_j - \frac{c_j}{M_j \Omega_j^2} x \right) = 0 \quad j = 1, \dots, N .$$

Die Lösungen der Bewegungsgleichungen für die Badkoordinaten (getriebene harmonische Oszillatoren) sind

$$X_j(t) = \frac{c_j}{M_j \Omega_j} \int_{t_0}^t dt' \sin [\Omega_j (t-t')] x(t') + X_j^{(0)}(t) .$$

Die Lösungen der homogenen Gleichung $X_j^{(0)}(t) = X_j(t_0) \cos \Omega_j(t-t_0) + \frac{\dot{X}_j(t_0)}{\Omega_j} \sin \Omega_j(t-t_0)$ hängen von den Anfangsbedingungen des Bades zur Zeit t_0 ab. Eingesetzt ergibt dies

$$m \ddot{x} + U'(x) + \sum_j \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \left\{ x(t) - \Omega_j \int_{t_0}^t dt' \sin [\Omega_j (t-t')] x(t') \right\} = \xi(t)$$

mit

$$\xi(t) = \sum_j c_j X_j^{(0)}(t) .$$

Nach einer partiellen Integration, mit $x(t_0) = 0$, finden wir für die geschweifte Klammer

$$\{ \dots \} = \int_{t_0}^t dt' \cos [\Omega_j (t-t')] \dot{x}(t') .$$

Wir verwenden nun

$$\sum_j \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \{ \dots \} = \int_0^\infty d\omega \sum_j \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \delta(\omega - \Omega_j) \{ \dots \} = \int_0^\infty d\omega \frac{2}{\pi} \frac{J(\omega)}{\omega} \int_{t_0}^t dt' \cos [\omega (t-t')] \dot{x}(t')$$

und vertauschen die Reihenfolge der Integrationen $\int d\omega \int dt' \dots$. Dann gilt

$$m \ddot{x} + m \int_{-\infty}^\infty dt' \Gamma(t-t') \dot{x}(t') + U'(x) = \xi(t)$$

mit

$$\Gamma(t-t') = \frac{1}{m} \int_0^\infty d\omega \frac{2}{\pi} \frac{J(\omega)}{\omega} \cos [\omega(t-t')] \theta(t-t') .$$

Hier haben wir $t_0 \rightarrow -\infty$ gehen lassen. Durch die Wahl der Funktion $J(\omega)$ (für $N \rightarrow \infty$) können wir eine beliebig frequenzabhängige, aber lineare Dämpfung, charakterisiert durch eine allgemeine Response Funktion $\Gamma(t-t')$ produzieren. Dies wird deutlich im Fourier-Raum, wo gilt

$$-m \omega^2 x(\omega) + i m \omega \Gamma(\omega) x(\omega) + \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} U'(x) = \xi(\omega).$$

Der Term auf der rechten Seite ist ein **Rauschterm**, da er von den Anfangsbedingungen abhängt, von denen wir annehmen, dass sie zufällig gewählt werden. Es ist sinnvoll anzunehmen, dass

$$\langle X_j(t_0) \rangle = \langle \dot{X}_j(t_0) \rangle = 0$$

$$\langle X_i(t_0) X_j(t_0) \rangle \propto \delta_{ij}; \quad \langle X_i(t_0) \dot{X}_j(t_0) \rangle = 0, \dots$$

Aus dem klassischen Gleichverteilungssatz, bzw. der quantenmechanischen Verallgemeinerung (siehe später) folgt

$$\begin{aligned} \frac{M_j}{2} \Omega_j^2 \langle X_j^2(t_0) \rangle &= \frac{M_j}{2} \langle \dot{X}_j^2(t_0) \rangle \\ &= \frac{\hbar \Omega_j}{4} \coth \frac{\hbar \Omega_j}{2kT} = \begin{cases} \frac{1}{2} kT, & \text{klassisch für } kT \gg \hbar \Omega_j \\ \frac{1}{4} \hbar \Omega_j, & \text{quantenmechanisch im Grundzustand} \end{cases} \end{aligned}$$

Damit gilt

$$\begin{aligned} \langle \xi(t) \rangle &= 0 \\ \langle \xi(t) \xi(t') \rangle &= \sum_j c_j^2 \left[\langle X_j^2(t_0) \rangle \cos \Omega_j(t-t_0) \cos \Omega_j(t'-t_0) + \frac{\langle \dot{X}_j^2(t_0) \rangle}{\Omega_j^2} \sin \Omega_j(t-t_0) \sin \Omega_j(t'-t_0) \right] \\ &= \sum_j \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \frac{\hbar \Omega_j}{2} \coth \frac{\hbar \Omega_j}{2kT} \cos \Omega_j(t-t') \\ &= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) J(\omega) \cos[\omega(t-t')]. \end{aligned}$$

Die Spektralfunktion des Rauschens ist also

$$S(\omega) = 2 \int dt \langle \xi(t) \xi(0) \rangle e^{-i\omega t} = 2 \hbar \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) J(\omega) \quad \text{für } \omega > 0.$$

Dieser Zusammenhang zwischen der Spektralfunktion des Rauschens $S(\omega)$ und der Responsefunktion $J(\omega)$ entspricht dem allgemeinen Fluktuations-Dissipations-Theorem.

b) Wenn wir nun für $J(\omega)$ die spezielle Wahl $J(\omega) = m \gamma \omega$ treffen, finden wir

$$\Gamma(t-t') = \frac{\gamma}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cos \omega (t-t') \theta(t-t') = 2 \gamma \theta(t-t') \delta(t-t') = \gamma \delta(t-t')$$

und damit eine Langevin-Gleichung mit der bekannten Geschwindigkeits-proportionalen Dämpfung

$$m \ddot{x} + m \gamma \dot{x} + \frac{d}{dx} U(x) = \xi(t).$$

In dem Fall ergibt sich für das Rauschspektrum

$$S(\omega) = 2 m \gamma \hbar \omega \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right).$$

Dies reduziert sich im klassischen Grenzfall $kT \gg \hbar \omega$ auf das weiße Rauschen $S(\omega) = 4 m \gamma kT$, was bedeutet, dass die Fluktuationen δ -korreliert sind

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2m\gamma kT \delta(t-t').$$

Bemerkungen und Ergänzungen:

Zur Herleitung der Langevin-Gleichung haben wir angenommen, dass $\Omega_c \rightarrow \infty$ und $N \rightarrow \infty$. Wenn die obere Badfrequenz Ω_c endlich ist, ist das Rauschen nicht δ -korreliert, sondern es bestehen Korrelationen auf einer Zeitskala der Ordnung $1/\Omega_c$. Dies kann physikalischen Situationen entsprechen und ist durch die oben angegebenen allgemeinen Ausdrücke beschreibbar.

Für endliche Systeme, d.h. endliches N , findet man einen **Poincaré Zyklus**:

- Jedes endliche System kommt man nach genügend langer Zeit wieder beliebig nahe an den Anfangszustand zurück.

Betrachten wir als Beispiel einen Oszillator mit Frequenz Ω_0 gekoppelt an N Oszillatoren mit (kommensurablen) Frequenzen $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N$. Dann sind wir zur Zeit t_z , die gleich dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen aller $1/\Omega_i$ ist, wieder genau beim Anfangszustand. Ein endliches Bad kann also nicht Dissipation und Relaxation beschreiben. Dies kann nur im Grenzfall $N = \infty$ vieler Freiheitsgrade gefunden werden. Allerdings nimmt t_z mit zunehmender Zahl von Oszillatoren sehr stark zu (wie e^N). Da die Welt endlich ist, können wir also schließen:

- Dissipation ist eine Illusion, der wir uns aber getrost hingeben können, da es sehr lange dauert, bis wir dies als Illusion erkennen.

Dissipation in der Quantenmechanik

Das Bad-Modell ist auch geeignet, um Dissipation in eine quantenmechanische Beschreibung einzubeziehen. Dies wurde in einer wichtigen Arbeit von **Caldeira** und **Leggett** (A.J. Leggett erhielt den Nobelpreis Physik 2003, allerdings für andere Arbeiten) demonstriert. Dazu muss die oben gegebene Hamilton Funktion als Hamilton Operator interpretiert und das Problem quantenmechanisch weiterbehandelt werden. Die oben angedeutete Quanten-Langevin-Gleichung, d.h. die klassische Bewegungsgleichung (linke Seite) mit Quantenrauschen (auf der rechten Seite) ist dagegen nur in Sonderfällen gültig (z.B. wenn $U(x)$ auch harmonisch ist). Im Allgemeinen ist es inkonsistent, Quanteneffekte nur zum Teil (im Rauschen) mitzunehmen.

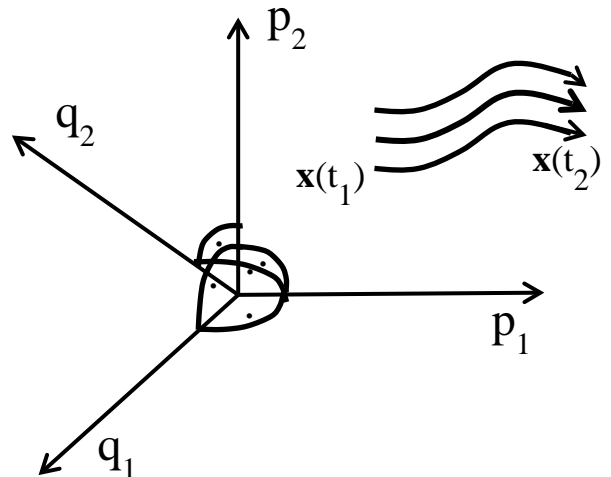
4. Statistische Mechanik

4.1 Gibbs-Ensemble, klassische Liouville-Gleichung und fundamentales Postulat der klassischen statistischen Mechanik

In der klassischen Physik ist der Zustand eines Systems von N **Teilchen** beschrieben durch $3N$ Koordinaten q_1, \dots, q_{3N} und $3N$ Impulse p_1, \dots, p_{3N} , d.h. durch einen Punkt $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv (p_1, \dots, p_{3N}, q_1, \dots, q_{3N})$ im $6N$ -dimensionalen Phasenraum. Die Hamilton-Funktion $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ beschreibt die Zeitentwicklung

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \quad ; \quad \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad .$$

Da die Phasenraumgeschwindigkeiten $\dot{\mathbf{x}} = (\dot{\mathbf{p}}, \dot{\mathbf{q}})$ eindeutig durch die Punkte $\mathbf{x} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ bestimmt sind, kreuzen sich die resultierenden Trajektorien $\mathbf{x}(t)$ nie.



Wenn die Hamilton-Funktion H zeitunabhängig ist, ist die Energie eine Erhaltungsgröße

$$H(\mathbf{x}) = E = \text{const} \quad ,$$

d.h. die Bewegung erfolgt auf einer $(6N-1)$ -dimensionalen Hyperfläche. Es kann weitere Erhaltungssätze geben, z.B. für den Gesamtimpuls $\mathbf{P}_{\text{tot}} = \text{const}$ oder Gesamtdrehimpuls $\mathbf{L}_{\text{tot}} = \text{const}$, was zu weiteren Einschränkungen im Phasenraum führt. Hier betrachten wir Systeme, die weder translations- noch rotationsinvariant sind. Dann sind nur die Energie und Teilchenzahl erhalten.

“**Statistisches Ensemble**”: Wir betrachten nun ein Ensemble identischer Systeme. I.a. kennen wir die $6N$ Anfangsbedingungen jeder einzelnen Realisierung nicht und daher auch nicht die folgende deterministische Zeitentwicklung. Meist interessiert uns nur die “Gibbs-Verteilung”, die Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum, $\rho(\mathbf{x}, t)$. Hier bezeichnet $\rho(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}$ die Wahrscheinlichkeit, dass eine Realisierung des Ensembles zur Zeit t Impulse im Bereich $[p_i, p_i + dp_i]$ und Koordinaten im Bereich $[q_i, q_i + dq_i]$ mit $i = 1, 2, \dots, 3N$ hat. Weiterhin gilt $d\mathbf{x} \equiv C_N d^{3N}p d^{3N}q$. Dabei ist die Konstante C_N so gewählt, dass $d\mathbf{x}$ und ρ beide dimensionslos sind (siehe später).

- Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist normiert und erlaubt es, Momente zu berechnen,

$$\text{Norm} \quad \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}, t) = 1$$

$$\text{Mittelwert einer physikalischen Größe} \quad \bar{O} = \int d\mathbf{x} O(\mathbf{x}, t) \rho(\mathbf{x}, t) \quad , \text{ usw.}$$

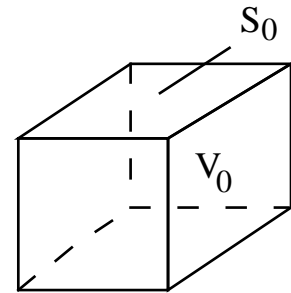
- Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\mathbf{x},t)$ entwickelt sich in der Zeit im Phasenraum wie eine strömende Flüssigkeit,

$$\frac{d}{dt} \rho(\mathbf{x},t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x},t) + \dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla \rho(\mathbf{x},t) = 0 .$$

Zum Beweis betrachten wir ein Teilvolumen V_0 des Phasenraums mit Oberfläche S_0 . Die Wahrscheinlichkeit, das System in V_0 zu finden,

$$\rho(V_0,t) = \int_{V_0} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x},t)$$

ändert sich in der Zeit $\frac{d}{dt} \rho(V_0,t) = \int_{V_0} d\mathbf{x} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x},t)$, weil es einen Fluss von Wahrscheinlichkeit durch die Oberfläche S_0 gibt



$$\frac{d}{dt} \rho(V_0,t) = - \int_{S_0} d\mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x},t) = - \int_{V_0} d\mathbf{x} \nabla \cdot [\dot{\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x},t)] .$$

Die letzte Form mit $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_{3N}}, \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right)$ folgt von dem Gauß'schen Satz in $6N$

Dimensionen. Da V_0 beliebig gewählt werden kann, folgt zunächst $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x},t) + \nabla \cdot [\dot{\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x},t)] = 0$.

Wenn, wie hier angenommen, die Zeitentwicklung durch die Hamilton-Gleichungen bestimmt ist,

gilt $\nabla \cdot \dot{\mathbf{x}} = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = 0$. Damit folgt $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x},t) + \dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla \rho(\mathbf{x},t) = 0$.

Es verschwindet also die totale Ableitung, $\frac{d}{dt} \rho(\mathbf{x},t) = 0$, d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{x},t)$ ändert sich nicht in Punkten, die sich mit den Trajektorien $\mathbf{x}(t)$ bewegen.

Der Operator

$$\dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla A = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial q_j} A - \frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} A \right) \equiv \{H, A\} \equiv i \hat{L} A$$

definiert die **Poisson-Klammer** $\{H, A\}$ und den klassischen Liouville-Operator \hat{L} . Damit gilt für die Zeitentwicklung der Gibbs-Verteilung die „klassische **Liouville-Gleichung**“

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = \hat{L} \rho = -i \{H, \rho\} .$$

Die klassische Liouville-Gleichung wird oft als sehr fundamental angesehen. Sie beschreibt aber eine zeitungkehrinvariante Entwicklung und ist daher nicht befriedigend für die meisten klassischen Probleme, wo Relaxation zu einer Gleichgewichtslösung und Dissipation eine wesentliche Rolle spielen. (Da der Liouville-Operator \hat{L} hermitesch ist, hat er reelle Eigenwerte und be-

schreibt daher nur Oszillationen aber keine Relaxation). Daher bleibt die Frage, wie Relaxation und Dissipation zustande kommen, offen. Eine Erklärung bietet die Kopplung an ein unendlich großes Bad, die wir in Kap. 3.7 diskutiert haben.

Stationäre Lösung der Liouville-Gleichung:

Eine Gibbs-Verteilung, die nur über die Energie von \mathbf{x} abhängt, ist stationär $\frac{\partial}{\partial t} \rho(H(\mathbf{x})) = 0$.

Dies ist durch Einsetzen in die Liouville-Gleichung zu beweisen.

Phasenraumvolumen

Im Folgenden bezeichnen wir das $6N$ -dimensionale Volumen im Phasenraum von Zuständen mit Energie $H(\mathbf{x}) \leq E$ mit $\Omega(E)$ und die Oberfläche von $\Omega(E)$ mit $\Sigma(E)$

$$\Omega(E) = \int d\mathbf{x} \theta(E - H(\mathbf{x})) \quad ; \quad \Sigma(E) \equiv \frac{d\Omega}{dE} = \int d\mathbf{x} \delta(E - H(\mathbf{x})).$$

Das bedeutet $\Sigma(E) dE$ ist die Zahl der Zustände mit Energie $E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE$.

Fundamentales Postulat der klassischen statistischen Mechanik:

Für ein abgeschlossenes System mit erhaltener Energie E , das als **mikrokanonisches Ensemble** bezeichnet werden, gilt im Gleichgewicht: Für gegebene Energie E sind alle Zustände mit $H(\mathbf{x}) = E$ (genauer gesagt mit Energie im Fenster $E \leq H \leq E + dE$) gleich wahrscheinlich. D. h.

$$\rho^{\text{eq}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\Sigma(E)} \delta(E - H(\mathbf{x})) = \begin{cases} 1/[\Sigma(E)dE] & \text{für } E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Der Phasenraummittelwert einer physikalischen Größe $O(\mathbf{x})$ ist dann gegeben durch

$$\bar{O}_E = \frac{1}{\Sigma(E)} \int d\mathbf{x} \delta(E - H(\mathbf{x})) O(\mathbf{x}).$$

Ergoden-Hypothese

Nach genügend langer Zeit kommt das System jedem Punkt im Phasenraum, der mit den Erhaltungssätzen verträglich ist (hier nur die Energie), beliebig nahe. Der Zeitmittelwert

$$\bar{O}_{\text{zm}} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt O(\mathbf{x}(t)) \text{ ist gleich dem Phasenraummittelwert, } \bar{O}_{\text{zm}} = \bar{O}_E.$$

Die Mittelung kann also auf zwei Arten erfolgen: entweder werden viele Messungen an den verschiedenen Realisierungen eines Ensembles durchgeführt, oder wir können an einem System wiederholt Messungen zu verschiedenen Zeiten durchführen.

4.2 Dichtematrix, quantenmechanische Liouville-Gleichung und fundamentales Postulat

Wir wiederholen einige Konzepte der Quantenmechanik, u.a. um die Notation einzuführen:

Reine Zustände

- Ein quantenmechanisches System ist beschrieben durch den Hamilton-Operator \hat{H} , „reine“ Zustände durch Zustandsvektoren (Wellenfunktionen) $|\psi\rangle$.
- Die Zustände sind Elemente eines Hilbert-Raumes. Das ist ein linearer Vektorraum, in dem ein Skalarprodukt definiert ist.
- Es gilt das Superpositionsprinzip: Wenn $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ mögliche Zustände sind, dann gilt dies auch für die Linearkombination $|\psi\rangle = a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle$ mit komplexen Koeffizienten a und b .
- Die Zeitentwicklung folgt aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$, d.h. für zeitunabhängige Hamilton-Operatoren gilt im Schrödinger-Bild

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-i\hat{H}t/\hbar) |\psi(0)\rangle .$$

- Für stationäre Zustände/Eigenzustände des Hamilton-Operators gilt $|\psi_n(t)\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle$ mit $\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$.
- Im Heisenberg-Bild sind die Operatoren zeitabhängig. Der Zusammenhang der Operatoren in beiden Bildern ist gegeben durch $\hat{O}_H(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O}_S e^{-i\hat{H}t/\hbar}$. Für nicht explizit zeitabhängige Operatoren \hat{O} gilt die Heisenberg-Bewegungsgleichung

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}_H(t) = [\hat{H}, \hat{O}_H(t)] .$$

- Die Zustände sind in der Regel normiert $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Dies wird im Folgenden angenommen.
- Die Phase ist beliebig, d.h. $|\psi\rangle$ ist äquivalent zu $e^{i\alpha} |\psi\rangle$. Relative Phasen spielen eine Rolle.
- Die Zustandsvektoren können in eine orthogonale, normierte, vollständige Basis (z.B. die Eigenzustände des Hamilton-Operators) entwickelt werden:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \quad \langle n|n'\rangle = \delta_{n,n'}, \quad \sum_n |n\rangle \langle n| = 1 .$$

- Physikalische Observablen sind beschrieben durch Operatoren. Der Mittelwert vieler Messungen einer Observablen, wenn das System im Zustand $|\psi\rangle$ ist, liefert den Erwartungswert

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_{n,n'} c_n c_{n'}^* \langle n | \hat{O} | n' \rangle .$$

- Im Allgemeinen gilt eine quantenmechanische Unschärfe $\langle \psi | \hat{O}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle^2 \neq_{i.A.} 0$. Die Messwerte sind scharf, wenn $|\psi\rangle$ Eigenzustand von \hat{O} ist.
- Projektionsoperatoren projizieren auf einen ausgewählten Zustand, z.B. $|\psi\rangle$, d.h. $P_{|\psi\rangle} = |\psi\rangle\langle\psi|$, oder auf einen Unterraum $P_{\{|\psi_i\rangle\}} = \sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$. Sie erfüllen $P^2 = P$.
- Mit Hilfe von Projektoren können wir Erwartungswerte als Spur in beliebiger Basis schreiben

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{O} | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \text{tr} [P_{|\psi\rangle} \hat{O}] = \sum_{n,n'} (P_{|\psi\rangle})_{n,n'} \hat{O}_{n',n} .$$

Statistische Zustände, Gemisch

Zur quantenmechanischen Unschärfe kann noch eine statistische Unsicherheit kommen: Oft kennen wir, z.B. bei einem Ensemble identischer Quantensysteme, nur die (klassische) Wahrscheinlichkeiten W_v (mit $0 \leq W_v \leq 1$, $\sum_v W_v = 1$), dass ein System im einem der Zustände $|v\rangle$ ist. Eine solche Situation bezeichnet man mit **Gemisch**. (Beachte den Unterschied zu einer Superposition von Zuständen.) Der gemittelte Messwert einer Observablen ergibt sich dann als Kombination von quantenmechanischen Erwartungswerten und einer statistischen Mittelung. Wir bezeichnen den statistischen Mittelwert durch einen Querstrich, den quantenmechanischen Erwartungswert durch spitze Klammern. Zusammen liefern sie den **quantenstatistischen** Mittel- bzw. Erwartungswert

$$\overline{\langle \hat{O} \rangle} = \sum_v W_v \langle v | \hat{O} | v \rangle .$$

Hier haben wir angenommen dass die Zustände $|v\rangle$ normiert sind, sie brauchen aber nicht orthogonal zu sein. Das Ergebnis lässt sich kompakt umschreiben mit Hilfe der **Dichtematrix** $\hat{\rho}$,

$$\boxed{\hat{\rho} = \sum_v W_v |v\rangle\langle v| .}$$

Damit gilt nämlich

$$\begin{aligned} \overline{\langle \hat{O} \rangle} &= \sum_v W_v \langle v | \hat{O} | v \rangle = \sum_n \sum_v W_v \langle v | \hat{O} | n \rangle \langle n | v \rangle = \sum_n \sum_v \langle n | v \rangle W_v \langle v | \hat{O} | n \rangle \\ &= \text{tr} [\hat{\rho} \hat{O}] \end{aligned}$$

In der oben geschriebenen Form ist $\hat{\rho}$ diagonal. Im Allgemeinen, in einer vorgegebenen Basis $|n\rangle$ ist die Dichtematrix $\hat{\rho}$ aber nicht-diagonal. So gilt für $|v\rangle = \sum_n c_{v,n} |n\rangle$

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \dots \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \rho_{n,n'} = \langle n | \hat{\rho} | n' \rangle = \sum_v \langle n | v \rangle W_v \langle v | n' \rangle = \sum_v W_v c_{v,n} c_{v,n'}^*$$

Die Dichtematrix hat folgende Eigenschaften

- Die Dichtematrix $\hat{\rho}$ ist normiert, $\text{tr } \hat{\rho} = 1$.
- Sie ist hermitesch, $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$.
- Sie ist positiv definit, d.h. für alle Zustände gilt $\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0$.
- Dichtematrizen beschreiben auch **reine Zustände**. Z. B. gilt im Zustand $|\psi\rangle$ (d.h. $W=1$ für genau einen Zustand) dass $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| = P_{|\psi\rangle}$. Für reine Zustände ist $\hat{\rho}$ ein Projektionsoperator mit $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ und $\text{tr } \hat{\rho}^2 = 1$. Dagegen gilt für ein Gemisch $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$.

Natürlich können wir $\hat{\rho}$ immer diagonalisieren. (Dann hat sie die Form wie oben geschrieben, aber die Zustände $|v\rangle$ bilden eine orthonormierte Basis.) Oft stellen aber andere Zustände die natürliche Basis dar, und $\hat{\rho}$ ist nicht-diagonal. Unter Umständen stellt man jedoch auf Grund physikalischer Argumente fest, dass $\hat{\rho}$ diagonal ist. Zum Beispiel werden wir unten feststellen, dass im stationären Zustand die Dichtematrix in der Basis der Eigenzustände des Hamilton-Operators diagonal ist. Auch reduziert sich $\hat{\rho}$ auf eine diagonale Form $\hat{\rho}_{n,n'} = W_n \delta_{n,n'}$, wenn die Nichtdiagonalelemente $\hat{\rho}_{n,n'} = |\hat{\rho}_{n,n'}| e^{i\alpha_n - i\alpha_{n'}}$ aufgrund stochastisch verteilter Phasen (Phasenfaktoren $e^{i\alpha_n}$ der Koeffizienten $c_{v,n}$) im Mittel verschwinden,

$$\overline{\hat{\rho}_{n,n'}} \propto \overline{e^{i\alpha_n - i\alpha_{n'}}} = \delta_{n,n'}.$$

Aufgrund von fluktuierenden Feldern, die an das System ankoppeln, kommt es in der Praxis für lange Zeiten zu solchen „Dephasierungseffekten“.

Vorausgesetzt, dass sich die klassischen Wahrscheinlichkeiten W_v nicht zeitlich ändern, folgt die Zeitentwicklung der Dichtematrix aus der Schrödinger-Gleichung. Mit $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |v\rangle = \hat{H} |v\rangle$ und $-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle v| = \langle v| \hat{H}$ gilt $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \sum_v W_v [\hat{H} |v\rangle\langle v| - |v\rangle\langle v| \hat{H}]$. Dies liefert die **quantenmechanische Liouville-Gleichung** (oder auch **von Neumann-Gleichung**)

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}] .}$$

Wenn der Hamilton-Operator \hat{H} zeitunabhängig ist, wird die Liouville-Gleichung gelöst durch

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}t/\hbar} .$$

Die Zeitentwicklung der Dichtematrix ist beschrieben durch die Vorwärts- und Rückwärtszeitentwicklungsoperatoren $e^{\pm i\hat{H}t/\hbar}$. Bei zeitabhängigem Hamilton-Operator ist natürlich der entsprechende Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t,0)$ zu verwenden.

Erwartungswerte von Operatoren \hat{O} können im Schrödinger- oder im Heisenberg-Bild dargestellt werden

$$\langle \hat{O}(t) \rangle = \text{tr} [\hat{\rho}(t) \hat{O}_S] = \text{tr} [\hat{\rho}(0) \hat{O}_H(t)] .$$

Beachte: die Heisenberg-Bewegungsgleichung für Operatoren und die Liouville-Gleichung für die Dichtematrix haben ähnliche Form aber verschiedenes Vorzeichen. Die quantenmechanische Version der Liouville-Gleichung hat eine große Bedeutung in vielen aktuellen Forschungsprojekten. Die klassische und quantenmechanische Liouville-Gleichungen haben eine ähnliche Form, wenn wir die Poisson-Klammer durch den Kommutator ersetzen

$$\frac{1}{i} \{H, \dots\} \rightarrow \frac{1}{\hbar} [\hat{H}, \dots] .$$

Stationäre Lösung der Liouville-Gleichung:

Wenn $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H})$ nur eine Funktion des (zeitunabhängigen) Hamilton-Operators ist, vertauscht sie mit ihm und ist daher stationär, $\partial \hat{\rho}(\hat{H}) / \partial t = 0$. Umgekehrt kann eine stationäre Lösung nur von Erhaltungsgrößen abhängen. (Wenn Entartungen vorliegen, gibt es Erhaltungsgrößen \hat{I} , die mit \hat{H} vertauschen. Dann kann die stationäre Lösung auch von diesen abhängen $\hat{\rho}^{\text{stat}} = \hat{\rho}(\hat{H}, \hat{I})$.)

Im Gleichgewicht ist die Dichtematrix stationär, $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$. D.h. $\hat{\rho}$ und \hat{H} haben eine gemeinsame Basis und $\hat{\rho}$ ist diagonal in der Basis der Energieeigenzustände.

Fundamentales Postulat in der Quantenmechanik

Für ein **mikrokanonisches** Ensemble, d.h. abgeschlossene Systeme im Gleichgewicht mit erhaltener Energie ist die Dichtematrix diagonal in der Basis $|n\rangle$, die den Hamilton-Operator diagonalisiert, $\rho_{n,n'} \propto \delta_{n,n'}$, und alle Zustände mit Energie E_n im Bereich zwischen E und $E + dE$ sind gleich wahrscheinlich. D.h.

$$\rho_{n,n} = W_n = \begin{cases} \text{const} & \text{für } E \leq E_n \leq E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

Bemerkung zur Schreibweise

Im Folgenden werden wir oft nur $\langle O \rangle$ schreiben. Der Zusammenhang sollte deutlich machen, welche Mittelung gemeint ist, und ob O ein klassischer (nur statistische Mittelung $\langle O \rangle = \overline{O}$) oder quantenmechanischer Operator ist (d.h. $\langle O \rangle = \langle \hat{O} \rangle$).

Dichte der Zustände im Phasenraum

Die Quantenmechanik erlaubt es uns nun auch, die Dichte der Zustände im Phasenraum zu bestimmen. Für ein Boltzmann-Gas (Bose- und Fermi-Gase werden später diskutiert) gilt

$$\text{tr} \hat{O} = \sum_n \langle n | \hat{O} | n \rangle \xrightarrow{\text{klassischer Grenzfall}} \int d\mathbf{x} O(\mathbf{x}) = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} d^{3N} \mathbf{q} O(\mathbf{x})$$

Abzählen der Zustände des Systems in der Quantenmechanik

Dichte der klassischen Zustände im Phasenraum

$$\left[(2\pi\hbar)^{3N} N! \right]^{-1} .$$

Begründung: Zum Abzählen der Zustände stellen wir uns vor, dass die N Teilchen in einem Kasten mit Kantenlängen L_x, L_y, L_z mit periodischen Randbedingungen eingeschlossen sind. Dann sind die Zustände (ebene Wellen oder Bloch-Zustände $\propto \exp(i p_x x/\hbar) \dots$) charakterisiert durch die Impulse $\mathbf{p}_i = \left(\frac{2\pi\hbar}{L_x} n_{i,x}, \frac{2\pi\hbar}{L_y} n_{i,y}, \frac{2\pi\hbar}{L_z} n_{i,z} \right)$ mit $i = 1, \dots, N$, wobei $n_{i,x}, n_{i,y}$ und $n_{i,z}$ ganze

Zahlen sind. Für große L_x, \dots können wir die Summe über die Impulse als Integral ausdrücken

$$\sum_n \dots \rightarrow \frac{1}{N!} \sum_{\{n_{i,x}, n_{i,y}, n_{i,z}\}} \dots \rightarrow \frac{(L_x L_y L_z)^N}{N!} \int \frac{d^{3N} \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \dots \rightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} d^{3N} \mathbf{q} \dots = \int d\mathbf{x} \dots$$

Die Division durch $N!$, d.h. die Zahl der Permutationen, ist nur dann durchzuführen, wenn die Teilchen ununterscheidbar sind.

4.3 Die Entropie

Mit Hilfe der Verteilungsfunktion $\rho(\mathbf{x})$ oder Dichtematrix $\hat{\rho}$ können wir Erwartungswerte von Energie, Dichte usw. bestimmen. Aber wir brauchen noch eine Definition der Entropie. Ihre geforderten Eigenschaften sind: (a) S ist extensiv, (b) S ist maximal im thermischen Gleichgewicht. Beide sind erfüllt durch

$$S = -k \overline{\langle \ln \hat{\rho} \rangle} = -k \text{tr} [\hat{\rho} \ln \hat{\rho}] \quad \text{quantenmechanisch}$$

$$S = -k \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \ln \rho(\mathbf{x}) \quad \text{klassisch .}$$

Beweis:

a) S ist extensiv: D.h. für zwei unabhängige Teilsysteme A und B muss gelten $S_{A+B} = S_A + S_B$.

Für die unabhängigen Teilsysteme erfüllt die Gibbs-Verteilungsfunktion, bzw. Dichtematrix die Relation $\rho(\mathbf{x}_A, \mathbf{x}_B) = \rho(\mathbf{x}_A) \rho(\mathbf{x}_B)$. Mit $\int d\mathbf{x}_A \rho(\mathbf{x}_A) = 1, \dots$ folgt dann

$$S_{A+B} = -k \int d\mathbf{x}_A \int d\mathbf{x}_B \rho(\mathbf{x}_A) \rho(\mathbf{x}_B) \{ \ln[\rho(\mathbf{x}_A)] + \ln[\rho(\mathbf{x}_B)] \} = S_A + S_B .$$

b) Wir betrachten ein mikrokanonisches (abgeschlossenes) Ensemble mit $E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE$. Im Folgenden wird gezeigt, dass S - wie oben definiert - maximal ist, wenn die Gibbs-Verteilung - konsistent mit dem fundamentalen Postulat - gegeben ist durch $\rho(\mathbf{x}) = 1/[\Sigma(E) dE]$.

Wir suchen das Maximum von S unter der Nebenbedingung, dass $\rho(\mathbf{x})$ normiert ist. D.h. wir suchen das Maximum von $S + \alpha \left[\int_{E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) - 1 \right]$ mit dem Lagrange-Multiplikator α ,

$$\begin{aligned} 0 &= \delta \left\{ -k \int_{E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \ln \rho(\mathbf{x}) + \alpha \left[\int_{E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) - 1 \right] \right\} \\ &= \int_{E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE} d\mathbf{x} \delta \rho(\mathbf{x}) \left[-k \ln \rho(\mathbf{x}) - k + \alpha \right]. \end{aligned}$$

Damit dieser Ausdruck für jedes $\delta \rho(\mathbf{x})$ verschwindet, muss gelten $[...] = 0$, also $\rho(\mathbf{x}) = \exp(\alpha/k - 1)$. Dies bedeutet, dass $\rho(\mathbf{x})$ konstant und unabhängig von \mathbf{x} ist, vorausgesetzt, dass die Energie im Fenster $E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE$ liegt. Durch die Normierungsbedingung können wir nun α bestimmen, bzw. wir sehen direkt dass gilt

$$\rho(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1/[\Sigma(E) dE] & \text{für } E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}.$$

Wir können also erst das fundamentale Postulat fordern und sehen dann, dass die Entropie-Definition konsistent damit ist. Oder wir können die Definition für die Entropie fordern und finden dann, dass die Verteilungsfunktion im Gleichgewicht die postulierte Form hat.

Damit ist die Entropie eines klassischen mikrokanonischen Ensembles durch einen der folgenden Ausdrücke gegeben

$$S(E, V, N) = \begin{cases} k \ln[\Sigma(E) dE] \\ k \ln[\Sigma(E)] \\ k \ln[\Omega(E)] \end{cases}$$

Alle drei Ausdrücke sind gleichwertig; denn es gilt $\Omega(E), \Sigma(E) \propto E^{aN}$, wobei a von der Ordnung 1 ist (siehe die folgenden Beispiele). Aus den Relationen folgt, dass die Entropie proportional zur Teilchenzahl ist, $S = k \ln [..] \propto N$. Die drei Ausdrücke unterscheiden sich nur um einen endlichen Beitrag, z.B. $\ln(dE)$, und sind daher für $N \rightarrow \infty$ äquivalent.

Die analoge Überlegung für die Entropie eines **quantenmechanischen** Systems liefert

$$S = k \ln N(E), \text{ wobei } N(E) \text{ die Zahl der Zustände mit Energie } E \text{ ist.}$$

4.4 Thermodynamik des mikrokanonischen Ensembles

Mit den gegebenen Definitionen können wir nun die thermodynamischen Eigenschaften eines mikrokanonischen Systems mit Hamilton-Funktion bzw. Operator H herleiten. Das Volumen V , die Teilchenzahl N und die Energie E seien gegeben. Wir bestimmen nacheinander:

1. Das Phasenraumvolumen $\Omega(E)$ der Zustände mit $H \leq E$, bzw. die Oberfläche $\Sigma(E)$.
2. Daraus folgt $S(E, V, N) = k \ln \Omega(E)$.
3. Durch Invertieren finden wir $E(S, V, N) = U$ (innere Energie).
4. Die weiteren Größen folgen aus $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N}$; $\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N}$; $\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V}$.

Am **Beispiel des idealen Gases** können diese Schritte leicht explizit durchgeführt werden.

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \int dx \theta\left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) = \frac{V^N}{N!} \int \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \theta\left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V^N}{N!} \frac{1}{\Gamma(3N/2+1)} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} E\right)^{3N/2}\end{aligned}$$

Das Integral reduziert sich auf das Volumen $V_{3N} = \pi^{3N/2} R^{3N} / \Gamma(3N/2+1)$ einer $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius $R = \sqrt{2mE}$. Dabei ist $\Gamma(x)$ die Gamma-Funktion, für ganzzahlige Argumente gilt $\Gamma(n+1) = n!$ und für große n gilt die Stirling-Formel $n! \approx \sqrt{2\pi n} (n/e)^n$. D.h. $\Gamma(3N/2+1) \approx (3\pi N)^{1/2} [3N/(2e)]^{3N/2}$. Damit folgt die Entropie

$$S(E) = k \ln \Omega(E) = N k \ln \left[\left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2} e^{5/2} \frac{V}{N} \right].$$

Terme, die nicht proportional zu N wachsen, wurden vernachlässigt. Das Ergebnis für $S(E)$ haben wir in Kap. 1.9 zur Diskussion des sogenannten Gibbs'schen Paradoxons verwendet. Wir erhalten daraus auch die weiteren thermodynamischen Größen, wie wir sie vom idealen Gas kennen,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} = \frac{3}{2} k \frac{N}{E} \quad \rightarrow \quad U \equiv E = \frac{3}{2} N kT$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} = k \frac{N}{V} \quad \rightarrow \quad PV = N kT$$

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} = -k \ln \left[\left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad \rightarrow \quad \mu = -kT \ln \left[\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V}{N} \right].$$

4.5 Gleichverteilungssatz

Wir bestimmen nun für ein klassisches, mikrokanonisches Ensemble den Mittelwert $\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle$, wobei $x_i = p_i$ oder $x_i = q_i$ sein kann. Es gilt

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \frac{1}{\Sigma(E)dE} \int_{E \leq H(\mathbf{x}) \leq E+dE} d\mathbf{x} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} = \frac{1}{\Sigma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} .$$

Das Integral kann umgeschrieben werden

$$\int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} = \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i H(\mathbf{x}) - E] - \delta_{ij} \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} [H(\mathbf{x}) - E] .$$

Der erste Beitrag verschwindet, da der Integrand auf der Oberfläche verschwindet.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle &= -\frac{\delta_{ij}}{\Sigma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} [H(\mathbf{x}) - E] = \frac{\delta_{ij}}{\Sigma(E)} \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} 1 = \delta_{ij} \frac{\Omega(E)}{\Sigma(E)} \\ &= \delta_{ij} \frac{\Omega(E)}{\partial \Omega(E) / \partial E} = \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) \right]^{-1} = \delta_{ij} \frac{k}{\partial S / \partial E} = \delta_{ij} kT . \end{aligned}$$

Dies liefert das **Virial Theorem** in zwei Formen,

$$\begin{aligned} \langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle &= \langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \rangle = kT \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i \Rightarrow \langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \dot{p}_i \rangle = -3N kT . \end{aligned}$$

Für $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\{q_i\})$ gilt $\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \rangle = \frac{1}{2} kT$. Wenn weiterhin das Potential harmonisch ist,

z.B. $U(\{q_i\}) = \sum_i \frac{1}{2} m_i \Omega_i^2 q_i^2$, gilt auch $\langle \frac{m_i}{2} \Omega_i^2 q_i^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$. Dies kann verallgemeinert werden

auf quadratische Wechselwirkungen, die diagonalisiert werden können. Es gilt, dass jeder **quadratische** Freiheitsgrad in der Hamilton-Funktion im Mittel die Energie $kT/2$ hat. Wenn H quadratisch ist in p und q (oder in P und Q , die durch kanonische Transformation aus p und q hervorgehen) mit f Freiheitsgraden pro Teilchen, gilt also

$$\langle H \rangle = \frac{f}{2} N kT \quad \text{und damit} \quad C_V = \frac{f}{2} N k .$$

Für ein ein-atomiges Gas mit nur kinetischer Energie gilt also $f=3$, bei einem mehr-atomigen Gas kommen je nach Symmetrie 2-3 Freiheitsgrade der Rotation sowie Schwingungsfreiheitsgrade

hinzu. Dies gilt allerdings nur bei genügend hohen Temperaturen, bei denen die entsprechenden Freiheitsgrade klassisch behandelt werden können. Bei tiefen Temperaturen müssen wir die Energiequantisierung, z.B. der Schwingungsfreiheitsgrade, berücksichtigen. Bei sehr tiefen Temperaturen „frieren diese Freiheitsgrade aus“ (s.u.). Erst wenn wir dies berücksichtigen finden wir, dass der 3. Hauptsatz erfüllt ist, der besagt, dass $C_V \rightarrow 0$ geht für $T \rightarrow 0$.

4.6 Das kanonische Ensemble

Wir betrachten ein System in Kontakt mit einem Wärmereservoir (**kanonisches Ensemble**). In der Praxis liegt diese Situation häufig vor. Dann ist die Energie E nicht fest, da ein Energieaustausch möglich ist. Aber der Mittelwert sei vorgegeben $\langle H \rangle = U$.

Wir bestimmen ρ so, dass die Entropie $S = -k \int d\mathbf{x} \rho \ln \rho$ maximal ist unter 2 Nebenbedingungen: $\int d\mathbf{x} \rho = 1$ und $\langle H \rangle = \int d\mathbf{x} H(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) = U$. Dazu führen wir 2 Lagrange-Multiplikatoren, α und β , ein und suchen das Extremum von $S + \alpha [\int d\mathbf{x} \rho - 1] - k\beta [\int d\mathbf{x} H \rho - U]$. D.h.

$$0 = \delta \left\{ \int d\mathbf{x} [-k \rho \ln \rho + \alpha \rho - k\beta H \rho] \right\} = \int d\mathbf{x} \delta \rho [-k \ln \rho - k + \alpha - k \beta H].$$

Dies muss für alle $\delta \rho$ gelten, d.h.

$$- \ln \rho - 1 + \frac{\alpha}{k} - \beta H = 0 \quad \text{bzw.} \quad \rho(\mathbf{x}) = \exp\left[\frac{\alpha}{k} - 1 - \beta H(\mathbf{x})\right].$$

Anstelle von α führen wir die kanonische **Zustandssumme** (partition function) Z ein, für die gilt $\exp\left[\frac{\alpha}{k} - 1\right] = \frac{1}{Z}$. Dann gilt

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta H(\mathbf{x})], \quad Z = \int d\mathbf{x} \exp[-\beta H(\mathbf{x})].$$

Die zweite Gleichung folgt aus der Normierungsbedingung. Aus der obigen Extremalbedingung folgt auch direkt eine Relation für den Mittelwert der Energie,

$$U = \langle H \rangle = \int d\mathbf{x} \rho H = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\alpha}{k} - 1 \right) - \frac{1}{\beta} \int d\mathbf{x} \rho \ln \rho = -\frac{1}{\beta} \ln Z + \frac{1}{\beta k} S.$$

Der Vergleich mit der thermodynamischen Relation $U = F + T S$ liefert

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z, \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

Aus der Zustandssumme können wir also direkt die freie Energie $F(T,V,N)$ erhalten. Und daraus können wir dann alle weiteren thermodynamischen Größen herleiten.

Die obige Herleitung war für ein klassisches System formuliert. Analog gilt für die Gleichgewichtsdichtematrix eines Quantensystems

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{H}) = \frac{1}{Z} \sum_n \exp(-\beta E_n) |n\rangle \langle n|, \quad \beta = 1/kT$$

$$Z = \text{tr} \exp(-\beta \hat{H}) = \sum_n \exp(-\beta E_n)$$

$$F = -kT \ln Z.$$

Die Summe in Z läuft über alle (i.a. komplizierten Vielteilchen-)Zustände $|n\rangle$ mit Energien E_n .

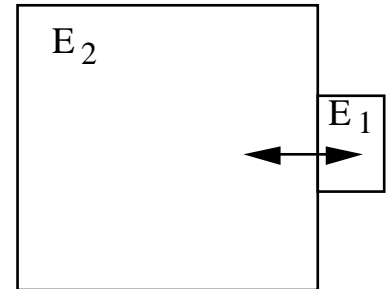
Noch eine Herleitung

Wegen der Bedeutung des Beschriebenen zeigen wir noch eine zweite Herleitung. Wir betrachten zwei miteinander wechselwirkende Teilsysteme, wobei System 2 viel größer als System 1 ist. Es wird Energie ausgetauscht, aber die Gesamtenergie E ist erhalten

$$H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = H_1(\mathbf{x}_1) + H_2(\mathbf{x}_2) + h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

$$E = E_1 + E_2 + \varepsilon, \quad \varepsilon \ll E_1 \ll E.$$

Die Kopplung der beiden Teilsysteme ist beschrieben durch $h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$. Die zugehörige Energie ε sei sehr klein und wird vernachlässigt. Das Gesamtsystem ist abgeschlossen und mikrokanonisch, d.h.



$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \begin{cases} 1 / [\Sigma(E) dE] & \text{für } E \leq H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \leq E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilsystem 1 bei \mathbf{x}_1 zu finden, erhält man durch Ausintegrieren des Variablen des Teilsystems 2

$$\rho_1(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}_2 \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \int_{E-H_1(\mathbf{x}_1) \leq H_2(\mathbf{x}_2) \leq E-H_1(\mathbf{x}_1)+dE} d\mathbf{x}_2 \frac{1}{\Sigma(E) dE} = \frac{\Sigma_2(E-H_1(\mathbf{x}_1))}{\Sigma(E)}$$

$$\Rightarrow k \ln \rho_1(\mathbf{x}_1) = k \ln \Sigma_2(E-H_1(\mathbf{x}_1)) + \text{const} = S_2(E-H_1(\mathbf{x}_1)) + \text{const}.$$

Wir entwickeln nun in $H_1(\mathbf{x}) \ll E$

$$k \ln \rho_1(\mathbf{x}_1) \approx \text{const}' - H_1(\mathbf{x}_1) \frac{\partial S_2(E)}{\partial E} = \text{const}' - \frac{1}{T} H_1(\mathbf{x}_1).$$

Wir erhalten also wieder die Form der kanonischen Verteilungsfunktion, $\rho_1(\mathbf{x}_1) \propto e^{-H_1(\mathbf{x}_1)/kT}$, wobei, wie die Herleitung demonstriert, die Temperatur T definiert ist als Eigenschaft des großen Systems 2, das die Rolle eines „Bades“ oder „Reservoirs“ einnimmt.

Energiefluktuationen

Der Mittelwert der Energie $\langle H \rangle = U$ ist fest. Von Bedeutung sind aber auch die Fluktuationen in der Energie $\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle$. Diese und höhere Momente können wir durch Ableiten von U nach β erhalten können. Als Beispiel betrachten wir den klassischen Fall, wo gilt

$$U = \langle H \rangle = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{x} H(\mathbf{x}) e^{-\beta H(\mathbf{x})} = \int d\mathbf{x} H(\mathbf{x}) e^{\beta[F(T,V,N) - H(\mathbf{x})]}$$

und
$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \int d\mathbf{x} H(\mathbf{x}) [F - H(\mathbf{x}) + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}] e^{\beta[F - H(\mathbf{x})]} .$$

Da $\beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = -T \frac{\partial F}{\partial T} = TS$ und $U = F + TS$, gilt

$$-\frac{\partial U}{\partial \beta} = \int d\mathbf{x} [H(\mathbf{x})^2 - H(\mathbf{x}) U] e^{\beta[F - H(\mathbf{x})]} = \langle H^2 \rangle - U^2 = \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle .$$

Andererseits gilt $-\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_V$. Damit folgt

$$\boxed{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = kT^2 C_V .}$$

Die Fluktuationen der Energie sind durch eine Response-Funktion, die Wärmekapazität, ausgedrückt. Da die Wärmekapazität $C_V \propto N$ und $\langle H \rangle \propto N$ extensiv sind, können wir abschätzen

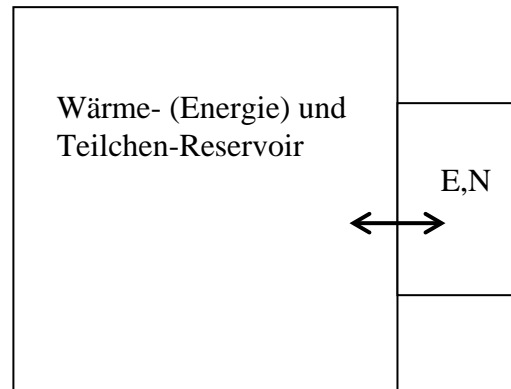
$$\frac{\sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 .$$

D.h. die relativen Fluktuationen und der Unterschied zwischen mikrokanonischem und kanonischem Ensemble verschwinden im thermodynamischen Grenzfall $N \rightarrow \infty$.

4.7 Das großkanonische Ensemble

Wir erlauben nun sowohl Energie- als auch Teilchenaustausch (ebenfalls häufig in der Praxis) und fixieren nur die Mittelwerte $\langle H \rangle = U$ und $\langle N \rangle = N_0$. Nun summieren wir auch über die Teilchenzahl N . D.h. die Entropie ist

$$S = -k \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho(\mathbf{x}, N) \ln \rho(\mathbf{x}, N),$$



wobei für ununterscheidbare Teilchen gilt $\int d\mathbf{x}^{6N} \dots = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} d^{3N} \mathbf{q} \dots$. Da die Teilchenzahl nun nicht fest ist, deuten wir diese in diesem Paragraphen explizit als Superskript an.

Wir fixieren die Norm $\sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho(\mathbf{x}, N) = 1,$

die mittlere Energie $\langle H \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} H(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}, N) = U$

und die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} N \rho(\mathbf{x}, N) = N_0.$

Nach Einführen von 3 Lagrange-Multiplikatoren für die 3 Nebenbedingungen suchen wir also ein Extremum von

$$S + \alpha \left[\sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho - 1 \right] - k\beta \left[\sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho H - U \right] + k\beta\mu \left[\sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho N - N_0 \right].$$

Dies erfordert $-\ln \rho - 1 + \alpha/k - \beta(H - \mu N) = 0.$

Wir führen anstelle von α die **großkanonische Zustandssumme** $Z_G = \exp\left(1 - \frac{\alpha}{k}\right)$ ein. Dann gilt

$$\rho(\mathbf{x}, N) = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta[H(\mathbf{x}) - \mu N]}.$$

Die Normierungsbedingung liefert

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} e^{-\beta[H(\mathbf{x}) - \mu N]}.$$

Mit Hilfe der oben angegebenen Relation können wir den Mittelwert der Energie schreiben als

$$U = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho H = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\alpha}{k} - 1 \right) + \mu \langle N \rangle - \frac{1}{\beta} \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho \ln \rho = -\frac{1}{\beta} \ln Z_G + \mu \langle N \rangle + \frac{1}{\beta k} S .$$

Der Vergleich mit der Definition des großkanonischen Potentials $\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$ liefert

$$\boxed{\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G(T, V, \mu)} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{1}{kT} .$$

Aus $\Omega(T, V, \mu)$ folgt dann wieder die gesamte Thermodynamik. Weiterhin kann μ so gewählt werden, dass die mittlere Teilchenzahl den geforderten Wert $\langle N \rangle = N_0$ hat.

Analog gilt in der Quantenmechanik

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \\ Z_G &= \text{tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n^{(N)}} e^{-\beta(E_n^{(N)} - \mu N)} \\ \Omega(T, V, \mu) &= -kT \ln Z_G \end{aligned}}$$

Die Spur, $\text{tr} \dots = \sum_N \sum_{n^{(N)}} \dots$, enthält jetzt auch eine Summe über N , und $n^{(N)}$ und $E_n^{(N)}$ bezeichnen die Quantenzahlen und Eigenenergien des N -Teilchensystems.

Wir führen noch die **Fugazität** $z = e^{\beta\mu}$ ein. Dann gilt der folgende Zusammenhang zwischen großkanonischer und kanonischer Zustandssumme

$$Z_G(T, V, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) .$$

Fluktuationen der Teilchenzahl

Der Mittelwert der Teilchenzahl $\langle N \rangle = \frac{1}{Z_G(T, V, z)} \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Z_N(T, V) = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G(T, V, z)$ ist fest. Wir können die Fluktuationen $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ durch weiteres Ableiten berechnen

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= z \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G(T, V, z) = -z \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial z} \frac{\Omega(T, V, z)}{kT} \\ &= -kT \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T, V} = kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T, V} = kT \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T . \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir die thermodynamische Relation (s. Kap. 1) $\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T$ verwendet, wobei κ_T die isotherme Kompressibilität ist. Da $N^2/V \propto N$ ist, sehen wir, dass die relativen Fluktuationen in der Teilchenzahl im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ verschwinden ebenso wie die relativen Fluktuationen in der Energie. Wir schließen also

Das mikrokanonische, kanonische und großkanonische Ensemble sind für große N äquivalent.

Aber es gibt Unterschiede für „mesoskopische“ (zwischen mikroskopisch und makroskopisch) Systeme, bei denen N nicht sehr groß ist!

4.8 $T \rightarrow 0$ und der dritte Hauptsatz

Die quantenmechanische Formulierung des Problems erlaubt es uns, den Grenzübergang $T \rightarrow 0$ zu verstehen. Wir betrachten ein System mit Hamilton-Operator \hat{H} und i.A. komplizierten Eigenzuständen und -werten, $\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$, $n=0,1,2, \dots$. Wir erlauben, dass der Grundzustand G -fach entartet ist. Die Energie der angeregten Zustände sei um einen Betrag von mindestens ΔE größer.

Für ein kanonisches Ensemble, mit $\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}/kT}$, tragen für $T \rightarrow 0$ nur die Matrixelemente der Dichtematrix im Grundzustand bei, und zwar mit $\langle 0 | \hat{\rho} | 0 \rangle = O(1/G)$. Dagegen verschwinden die Matrixelemente $\langle n | \hat{\rho} | n \rangle = 0$ für alle Zustände, deren Energien um einen endlichen Betrag ΔE höher liegen als die des Grundzustandes. Damit erhalten wir für die Entropie

$$S(T,V,N) = -k \operatorname{tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \xrightarrow{T \rightarrow 0} k \ln G .$$

Ohne Entartung ist $G = 1$ und die Entropie verschwindet bei $T \rightarrow 0$. Bei endlicher Entartung $G \ll N$ gilt immer noch $S/N = (k \ln G) / N \rightarrow 0$. Dies ist die Aussage des 3. Hauptsatzes.

Wir sehen weiterhin, was $T \rightarrow 0$ bedeutet. Wenn ΔE die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand bezeichnet, erhalten wir das Tieftemperatur-Ergebnis für $kT \ll \Delta E$. Dies bedeutet u.U. dass die Temperatur sehr klein sein muss. Wir sehen nun auch, dass bei den oben beschriebenen Gasen, wo wir über alle Impulse integrieren und beliebig kleine Werte des Impulses und damit der Energie zulassen, für die Entropie und Wärmekapazität bei $T \rightarrow 0$ endliche Werte erhalten konnten. Wir verstehen nun auch, dass Freiheitsgrade „ausfrieren“, d.h. ihr Beitrag zu den thermodynamischen Größen exponentiell $\propto \exp(-\Delta E/kT)$ unterdrückt ist, wenn die Temperatur kleiner als die minimale Anregungsenergie wird, $kT < \Delta E$.

5. Ideale Gase

5.1 Das (Maxwell -) Boltzmann-Gas

Als „ideales Gas“ bezeichnet man ein System nicht-wechselwirkender Teilchen, die aber dennoch (aufgrund einer schwachen Restwechselwirkung) alle miteinander im Gleichgewicht sind. Ihre Energie ist die Summe der Einteilchenenergien, $H(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N h_i(\mathbf{x}_i)$. Als konkretes Beispiel

betrachten wir zunächst N freie Teilchen im Kasten $V = L_x L_y L_z$ mit $H(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2$. Die

Quantenmechanik zeigt, dass die Impulse der Teilchen, $p_{1,x}, p_{1,y}, p_{1,z}, \dots, p_{N,z}$ gegeben sind durch $p_{i,x} = \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_{i,x}$ wobei $n_{i,x} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, was im klassischen Grenzfall die Dichte der

Punkte im Phasenraum festlegt. Wenn die Teilchen ununterscheidbar sind, berücksichtigt man dies beim Maxwell-Boltzmann-Gas (dies definiert dieses Gas) dadurch, dass das Phasenraumvolumen bzw. die Zustandssumme durch die Zahl der Permutationen $N!$ dividiert wird.

a) Mikrokanonisches Ensemble

Beim mikrokanonischen Ensemble sind Energie E und Teilchenzahl N fest. Dann bestimmen wir das Phasenraumvolumen $\Omega(E)$ der Zustände mit Energie $H(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) \leq E$. Daraus folgt die Entropie $S(E) = k \ln \Omega(E)$ und die Thermodynamik. In Kap. 4.4 wurde dies für freie Teilchen gezeigt.

b) Kanonisches Ensemble

Beim kanonischen Ensemble bestimmen wir die Zustandssumme aus $Z = \text{tr} e^{-\beta \hat{H}} = \int d\mathbf{x} e^{-\beta H(\mathbf{x})}$

mit $\beta = 1/kT$. Für wechselwirkungsfreie Teilchen mit $H(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N h_i(\mathbf{x}_i)$ lässt sich Z als Produkt

von Einzelintegralen der einzelnen Teilchen schreiben,

$$Z = \int d\mathbf{x} e^{-\beta \sum_i h_i} = \left[\frac{1}{N!} \right] \left(\prod_{i=1}^N \int d\mathbf{x}_i \right) e^{-\beta \sum_i h_i} = \left[\frac{1}{N!} \right] \prod_{i=1}^N \left(\int d\mathbf{x}_i e^{-\beta h_i} \right)$$

Wenn alle Teilchen gleich sind und $h_i(\mathbf{x}_i) = h(\mathbf{x}_i)$ gilt

$$Z = \left[\frac{1}{N!} \right] (Z_1)^N \quad \text{mit} \quad Z_1 = \int d\mathbf{x}_1 e^{-\beta h(\mathbf{x}_1)}$$

Die Größe Z_1 bezieht sich auf ein Teilchen. Bei ununterscheidbaren Teilchen dividieren wir beim Maxwell-Boltzmann-Gas durch $N!$.

Im zunächst betrachteten Beispiel freier Teilchen ohne potenzielle Energie reduziert sich die weitere Auswertung auf die Summe über die Impulse. Bei drei unabhängigen Raumrichtungen gilt außerdem $Z_1 = Z_{1,x} Z_{1,y} Z_{1,z}$ mit

$$Z_{1,x} = \sum_{p_x} \exp\left(-\beta \frac{p_x^2}{2m}\right) = L_x \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_x}{2\pi\hbar} \exp\left(-\beta \frac{p_x^2}{2m}\right) = \frac{L_x}{\lambda_T} .$$

Dieses Gauß'sche Integral führt auf die **thermische de Broglie-Wellenlänge**

$$\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m kT} \right)^{1/2} .$$

Damit gilt $Z_1 = V/\lambda_T^3$, und die Zustandssumme für N unterscheidbare Teilchen [bzw. ununterscheidbare Teilchen eines Maxwell-Boltzmann-Gases] ist

$$Z = \left[\frac{1}{N!} \right] \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N .$$

Unter Verwendung der Stirling-Formel, $N! \approx (N/e)^N$, erhalten wir daraus die freie Energie des Maxwell-Boltzmann-Gases ununterscheidbarer Teilchen

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z = -kT N \ln \left(\frac{eV}{N\lambda_T^3} \right)$$

und daraus die Thermodynamik

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = kN \ln \left(\frac{eV}{N\lambda_T^3} \right) + \frac{3}{2} kN \quad \Rightarrow \quad U = F + TS = \frac{3}{2} N kT$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = kT \frac{N}{V}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} = -kT \ln \left(\frac{V}{N\lambda_T^3} \right) .$$

Wir finden also dieselben Relationen für U und die ideale Gasgleichung wie beim mikrokanonischen Ensemble.

Wenn der mittlere Teilchenabstand viel kleiner ist als die thermische de Broglie-Wellenlänge, $a = \sqrt[3]{V/N} \ll \lambda_T$, wird der hier gefundene Ausdruck für die Entropie negativ, $S < 0$. Dies demonstriert ein Versagen der Maxwell-Boltzmann-Beschreibung in diesem Fall. Dagegen ist sie für große Teilchenabstände, $a \gg \lambda_T$, ausreichend. Dazu ein Zahlenbeispiel: Bei $T \approx 100$ K gilt für H_2 -Moleküle $\lambda_T \approx 1$ Å. Für schwerere Moleküle und höhere Temperaturen ist λ_T noch kürzer.

D.h. für typische Gase und Temperaturen ist die Maxwell-Boltzmann-Beschreibung ausreichend. Dagegen gilt für Elektronen $\lambda_T \approx 70 \text{ \AA}$, was viel größer ist als der mittlere Elektronenabstand bei typischen Konzentrationen in Metallen. Hier gilt die Maxwell-Boltzmann-Beschreibung nicht.

c) Großkanonisches Ensemble

Die großkanonische Zustandssumme $Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N$ erfordert zusätzlich eine Summation

über die Teilchenzahl N und Z_N ist die Zustandssumme des kanonischen N -Teilchen-Systems.

D.h. bei ununterscheidbaren Teilchen (nur dafür macht es Sinn) gilt

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!} (Z_1)^N = \exp(Z_1 e^{\beta\mu})$$

wobei Z_1 wieder die Zustandssumme pro Teilchen ist (s.o.). Das großkanonische Potential ist

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G = -kT Z_1 e^{\beta\mu} = -kT \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu}$$

Daraus folgt

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} \quad \Leftrightarrow \quad \mu = -kT \ln \frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^3}, \quad \Omega = -\langle N \rangle kT$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \left(\frac{5}{2} k - \frac{\mu}{T} \right) \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} = \frac{5}{2} k \langle N \rangle + k \langle N \rangle \ln \frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^3}$$

$$\Leftrightarrow U = \Omega + TS + \mu \langle N \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT.$$

$$P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{kT e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3} = \frac{\langle N \rangle}{V} kT \quad \Leftrightarrow PV = \langle N \rangle kT = -\Omega$$

In allen drei Ensembles finden wir also denselben Ausdruck für die Entropie, dieselbe ideale Gasgleichung $P V = N kT$, dieselbe kalorische Zustandsgleichung $U = \frac{3}{2} N kT$ und so weiter, wenn wir nur N und E durch deren Mittelwerte $\langle N \rangle$ und $U = \langle E \rangle$ ersetzen.

Allgemeine Quantenzustände und Besetzungszahlen

Die Beschreibung kann auf Systeme verallgemeinert werden, in denen die Zustände nicht nur durch die Impulse sondern durch allgemeine Quantenzahlen λ charakterisiert sind, z. B. wenn die Teilchen ein Potential fühlen. Wir betrachten N **wechselwirkungsfreie** Teilchen mit

$$\hat{H}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i(x_i),$$

wobei jedes einzelne Teilchen durch den Hamilton-Operator $\hat{h}_i(x_i)$ und das Eigenwertproblem

$$\hat{h}_i(x_i) \varphi_{\lambda_i}(x_i) = \varepsilon_{\lambda_i} \varphi_{\lambda_i}(x_i)$$

beschrieben ist. Hierbei ist x_i entweder $x_i = \mathbf{r}_i$ oder $x_i = \mathbf{r}_i, \sigma_i, \dots$ (Orts- und Spinvariablen, ...), $\varphi_{\lambda_i}(x_i)$ ist die Eigenfunktion des i -ten Teilchens und λ_i die entsprechende Quantenzahl. Wenn \hat{H} eine Summe von $\hat{h}_i(x_i)$ ist, faktorisiert die Gesamtwellenfunktion. Für N **unterscheidbare Teilchen**, die wir zunächst betrachten wollen, ist sie gegeben durch

$$\phi_n(x_1, x_2, \dots, x_N) = \varphi_{\lambda_1}(x_1) \varphi_{\lambda_2}(x_2) \dots \varphi_{\lambda_N}(x_N) \quad .$$

wobei n für den ganzen Satz von Quantenzahlen $n = \{\lambda_1, \dots, \lambda_N\}$ steht. Die Energie ist entsprechend die Summe der Energien aller Teilchen

$$\text{und } \hat{H} \phi_n = E_n \phi_n \quad \text{mit} \quad E_n = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i} .$$

Die Zustandssumme lässt sich als Produkt der Zustandssummen der einzelnen Teilchen schreiben

$$Z = \text{tr} e^{-\beta \hat{H}} = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \dots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i}} = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{\lambda_i} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_i}} \right)$$

Bis hier erlauben wir, dass die Teilchen verschieden sind (z.B. mit unterschiedlichen Massen), und ihre Eigenwerte und Eigenfunktionen alle verschieden sind. Bei **gleichen** Teilchen gilt $\hat{h}_i(x_i) = \hat{h}(x_i)$. Alle Teilchen haben dasselbe Spektrum von Energieeigenwerten ε_λ . Wenn sie unterscheidbar sind (z.B. weil sie auf Gitterplätzen angeordnet sind), gilt

$$Z = (Z_1)^N \quad \text{mit} \quad Z_1 = \sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_\lambda} .$$

Wir berechnen also die Zustandsdichte Z_1 für ein einzelnes Teilchen als Summe über seine Zustände λ . Die Zustandssumme von N Teilchen ist das Produkt der Zustandssummen der einzelnen Teilchen.

Maxwell-Boltzmann-Gas

Wir betrachten nun N **ununterscheidbare** Teilchen. In der nach Maxwell und Boltzmann benannten phänomenologischen Methode (die entwickelt wurde, bevor man den Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen kannte) berücksichtigt man die Ununterscheidbarkeit, indem

man in der Zustandssumme durch die Zahl $N!$ der möglichen Permutationen dividieren. Die kanonische Zustandssumme ist dann

$$Z_N = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \cdots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i}} = \frac{1}{N!} (Z_1)^N \quad \text{mit} \quad Z_1 = \sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} .$$

Für die großkanonische Zustandssumme ununterscheidbarer Teilchen finden wir dann

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} (Z_1)^N = \exp(Z_1 e^{\beta \mu}) .$$

Besetzungszahldarstellung

Den letzten Ausdruck können wir umschreiben unter Einführung der Besetzungszahl n_{λ} , die angibt, wie viele Teilchen im Zustand $\lambda=1,2, \dots$ sind. Es gelten zwei äquivalente Darstellungen

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \cdots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i}} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \cdots \frac{1}{n_1! n_2! \dots n_{\lambda}! \dots} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} .$$

Zum Beweis dieser nicht offensichtlichen Äquivalenzformen wir den zweiten Ausdruck um

$$Z_G = \prod_{\lambda} \left(\sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \frac{1}{n_{\lambda}!} e^{-\beta (\varepsilon_{\lambda} - \mu) n_{\lambda}} \right) = \prod_{\lambda} \exp\left(e^{-\beta (\varepsilon_{\lambda} - \mu)}\right) = \exp\left(\sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} e^{\beta \mu}\right) = \exp\left(Z_1 e^{\beta \mu}\right) .$$

Wir erhalten also dasselbe Ergebnis wie wir zuvor für den ersten Ausdruck. Dies bedeutet, dass wir die großkanonische Zustandssumme des Maxwell-Boltzmann-Gases ununterscheidbarer Teilchen auf zwei Arten ausdrücken können:

(i) Wir summieren für jedes der N Teilchen ($i=1,2,\dots,N$) über dessen Zustände ($\lambda_i = 1, 2, \dots$). Die Ununterscheidbarkeit berücksichtigen wir durch Division durch die Zahl der Permutationen $N!$. Schließlich summieren wir über N mit dem Gewichtungsfaktor $e^{\beta \mu N}$.

(ii) Oder wir summieren für jeden der möglichen Zustände $\lambda=1,2,\dots$ über dessen **Besetzungszahl** n_{λ} , die angibt, wie oft der Zustand von irgend einem der Teilchen angenommen war. Die Ununterscheidbarkeit der Teilchen im jeweiligen Zustand λ wird berücksichtigt, indem wir jeweils durch $n_{\lambda}!$ dividieren.

Aus der zuletzt beschriebenen Darstellung können wir auch ablesen, dass die normierte Wahrscheinlichkeit, dass das Niveau λ mit n_{λ} Teilchen besetzt ist, durch

$$\rho_{\lambda}(n_{\lambda}) = \frac{1}{Z_{\lambda}} \frac{1}{n_{\lambda}!} e^{-\beta n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \quad \text{mit} \quad n_{\lambda} = 0, 1, 2, \dots \quad \text{und} \quad Z_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}} \frac{1}{n_{\lambda}!} e^{-\beta n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)}$$

gegeben ist. Damit können wir die mittlere Besetzungszahl $\langle n_\lambda \rangle = \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} n_\lambda \rho_\lambda(n_\lambda)$ berechnen.

Sie ist gegeben durch die **Maxwell-Boltzmann-Verteilung**

$$\langle n_\lambda \rangle = e^{-\frac{(\epsilon_\lambda - \mu)}{kT}} .$$

5.2 Identische Teilchen in der Quantenmechanik (Bosonen und Fermionen)

Die Quantenmechanik lehrt uns, dass es nicht ausreicht, die Ununterscheidbarkeit von Teilchen durch die Division durch die Zahl der Permutationen $N!$ zu berücksichtigen. U.a. hat die Ununterscheidbarkeit verschiedene Konsequenzen für Bosonen und für Fermionen.

Ununterscheidbare Teilchen:

Das Vertauschen von 2 Teilchen ändert den Zustand nicht, bis auf einen möglichen Phasenfaktor.

Wir führen den Permutationsoperator \hat{P} ein, der zwei Teilchen miteinander vertauscht, und $\hat{P}^{(p)}$, der p Permutationen von jeweils 2 Teilchen bewirkt. Dazu ein Beispiel:

$$\hat{P}_{ik} \phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = \hat{P}_{ik} \dots \varphi_{\lambda_i}(x_i) \dots \varphi_{\lambda_k}(x_k) \dots = \dots \varphi_{\lambda_i}(x_k) \dots \varphi_{\lambda_k}(x_i) \dots = \phi(x_1, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots)$$

Es gilt $\hat{P}^2 = 1$. D.h. die Eigenwerte von \hat{P} sind ± 1 . Da \hat{H} und \hat{P} (und auch $\hat{P}^{(p)}$) vertauschen haben sie einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen. Es stellt sich heraus, dass in der Natur beide Eigenwerte von \hat{P} vorkommenden:

- für Bosonen sind die Zustände symmetrisch $\hat{P}^{(p)} \phi_S = \phi_S$,
- für Fermionen sind die Zustände antisymmetrisch $\hat{P}^{(p)} \phi_A = (-)^p \phi_A$.

Bosonen:

Die Eigenzustände von \hat{H} und \hat{P} (mit Eigenwert +1) sind darstellbar als Summe über alle $N!$ Permutationen $\phi_S(x_1, \dots, x_N) = K \sum_P \hat{P}^{(p)} \phi(x_1 \dots x_N)$, wobei $K = 1/\sqrt{N!}$ die Normierungskonstante ist. In ϕ_S steckt nicht mehr die Information, welches Teilchen in welchem Zustand ist, sondern nur noch, wie oft jeder Einteilchenzustand φ_λ vorkommt. D.h. $|\phi_S\rangle$ ist vollständig durch die Angabe der **Besetzungszahlen** $n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$ für alle λ charakterisiert

$$|\phi_S\rangle = |n_1 \dots n_\lambda, \dots\rangle \equiv |\{n_\lambda\}\rangle \equiv |n\rangle \quad \text{mit} \quad n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$$

(Die Bedeutung der Kurzschreibweise $|n\rangle$ muss sich aus dem Zusammenhang erklären.) Der Raum dieser Zustände wird als "Fock-Raum" bezeichnet. Die Energie und Teilchenzahl sind

$$E_n = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} n_{\lambda} ; \quad N = \sum_{\lambda} n_{\lambda} .$$

Fermionen:

Für Fermionen gilt $\phi_A(x_1, \dots, x_N) = K \sum_P (-)^P \hat{P}^{(P)} \phi(x_1 \dots x_N)$. Dies kann als Slater-Determinante geschrieben werden. ϕ_A ist antisymmetrisch. Dies finden wir nach Anwenden eines weiteren Permutationsoperators

$$\hat{P} \phi_A = K \hat{P} \sum_P (-)^P \hat{P}^{(P)} \phi = -K \sum_P (-)^{P+1} \hat{P}^{(P+1)} \phi = -K \sum_{P'} (-)^{P'} \hat{P}^{(P')} \phi = -\phi_A .$$

Wenn in $\phi(x_1, \dots, x_N)$ ein Ein-Teilchenzustand mehr als einmal vorkommt, gilt bei Vertauschen dieser beiden Teilchen $\phi_A = \hat{P} \phi_A = -\phi_A$. Das bedeutet, dass $\phi_A = 0$ ist. Daraus folgt das Pauli Prinzip. Jeder Zustand kann höchstens einfach besetzt sein, also $n_{\lambda} = 0, 1$.

Wieder ist der Gesamtzustand vollständig durch die Angabe der Besetzungszahlen n_{λ} bestimmt,

$$|\phi_A\rangle = |n_1, \dots, n_{\lambda}, \dots\rangle \equiv |\{n_{\lambda}\}\rangle \equiv |n\rangle \quad \text{mit} \quad n_{\lambda} = 0, 1$$

$$E_n = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} n_{\lambda} , \quad N = \sum_{\lambda} n_{\lambda} .$$

Zustandssumme

Die Summe über die möglichen Vielteilchenzustände in der Zustandssumme kann nun einfach als Summe über die möglichen Besetzungszahlen geschrieben werden. Die **großkanonische** Zustandssumme für die Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik ist

$$Z_G = \sum_{N, n} e^{-\beta(E_n - \mu N)} = \sum_{\{n_{\lambda}\}} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)}$$

$$= \begin{cases} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \dots e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} & \text{Bose-Einstein} \\ \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots \sum_{n_{\lambda}=0}^1 \dots e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} & \text{Fermi-Dirac} \\ \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \dots \frac{1}{n_1! n_2! \dots n_{\lambda}! \dots} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} & \text{Maxwell-Boltzmann} \end{cases}$$

Zum Vergleich haben wir als drittes noch einmal das Ergebnis der Maxwell-Boltzmann-Statistik angegeben. Im Bose-Fall können wir die geometrischen Reihen aufsummieren, im Fermi-Fall die beiden möglichen Besetzungszahlen explizit schreiben, im Maxwell-Boltzmann-Fall führen die Reihen auf Exponentialfunktionen (wie schon oben gesehen). D.h.

$$Z_G = \begin{cases} \prod_{\lambda} \left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \right]^{-1} & \text{Bose-Einstein} \\ \prod_{\lambda} \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \right] & \text{Fermi-Dirac} \\ \prod_{\lambda} \exp \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \right] & \text{Maxwell-Boltzmann} \end{cases}$$

Für kleine Werte von $e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}$, also kleine Teilchendichten (s.u.), stimmen die drei Verteilungen überein. Die Maxwell-Boltzmann-Statistik liegt zwischen der Bose-Einstein- und der Fermi-Dirac-Statistik.

Analog finden wir für die **kanonische** Zustandssumme eine N-Teilchensystems in den drei Fällen

$$Z = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta E_{\mathbf{n}}} = \begin{cases} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \cdots \delta_{N, \sum_{\lambda} n_{\lambda}} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}} & \text{Bose-Einstein} \\ \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \cdots \sum_{n_{\lambda}=0}^1 \cdots \delta_{N, \sum_{\lambda} n_{\lambda}} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}} & \text{Fermi-Dirac} \\ \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \cdots \frac{1}{n_1! n_2! \cdots n_{\lambda}! \cdots} \delta_{N, \sum_{\lambda} n_{\lambda}} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}} & \text{Maxwell-Boltzmann} \end{cases}$$

Mit Hilfe der Polynomialformel lässt sich die zuletzt angegebene Summe für die Maxwell-Boltzmann-Statistik in das schon bekannte Ergebnis, $Z_{MB} = \frac{1}{N!} \left(\sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} \right)^N$, umschreiben. Bei

der Bose- und Fermi-Statistik ist die Fixierung der Teilchenzahl, $\sum_{\lambda} n_{\lambda} = N$, unbequem für die weitere Auswertung. Da aber für große N die Unterschiede zwischen den verschiedenen Ensembles verschwinden, können wir häufig das jeweils bequemste, also hier das großkanonische Ensemble verwenden.

5.3 Das Bose-(Einstein-)Gas

Wir betrachten ein Gas wechselwirkungsfreier Bose-Teilchen mit Einteilchenzuständen mit Quantenzahlen λ , Einteilchenenergien ε_λ und Besetzungszahlen n_λ . D.h. die Gesamtenergie und -teilchenzahl sind $E = \sum_\lambda n_\lambda \varepsilon_\lambda$ und $N = \sum_\lambda n_\lambda$. Das Gas sei in Kontakt mit einem Wärme- und (da am einfachsten zu behandeln) Teilchenreservoir. Für das großkanonische Ensemble gilt

$$Z_G = \text{tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} = \sum_{\{n_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} = \prod_\lambda \left\{ \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} e^{-\beta n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} \right\} = \prod_\lambda \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}}.$$

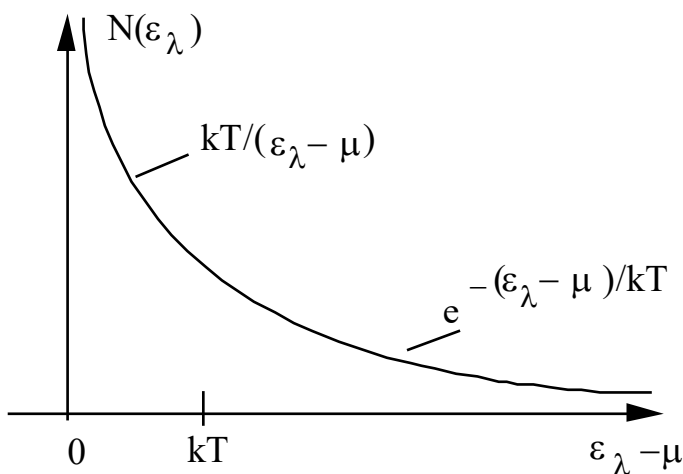
Bose-Funktion

Wir können wieder die normierte Wahrscheinlichkeit, dass das Niveau λ mit n_λ Teilchen besetzt ist, ablesen,

$$\rho_\lambda(n_\lambda) = [1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}]^{-1} e^{-\beta n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)}, \quad n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$$

Daraus ergibt sich für die mittlere Besetzungszahl $\langle n_\lambda \rangle = \sum_{n_\lambda} n_\lambda \rho_\lambda(n_\lambda)$ die Bose-Funktion

$$\langle n_\lambda \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_\lambda - \mu)/kT} - 1} \equiv N(\varepsilon_\lambda).$$



a) Für $0 \leq \varepsilon - \mu \ll kT$ gilt

$$N(\varepsilon_\lambda) \approx kT / (\varepsilon_\lambda - \mu).$$

b) Bei kleinen Dichten gilt

$$N(\varepsilon_\lambda) \approx e^{-(\varepsilon_\lambda - \mu) / kT}.$$

Hier stimmen die Bose-Einstein- und die Maxwell-Boltzmann-Verteilung überein.

Thermodynamik

Nachdem wir die Zustandssumme bestimmt haben, finden wir das thermodynamische Potential

$$\Omega(T, V, \mu) = -P V = -kT \ln Z_G = kT \sum_\lambda \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}]$$

sowie die anderen thermodynamischen Größen. Nach einigen Rechenschritten können sie kompakt durch die mittlere Besetzungszahl, d.h. die Bose-Funktion, dargestellt werden,

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -k \sum_{\lambda} [\langle n_{\lambda} \rangle \ln \langle n_{\lambda} \rangle - (1 + \langle n_{\lambda} \rangle) \ln (1 + \langle n_{\lambda} \rangle)] .$$

$$U = \Omega + T S + \mu N = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle .$$

Die weitere Auswertung dieser Größen erfordert Kenntnis von ε_{λ} .

Das ideale Bose-Gas

Wir betrachten Gasteilchen mit Impuls \mathbf{p} und Energie $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$. Die Teilchen sind eingeschlossen im Kasten mit Kantenlängen L_x, L_y, L_z . D.h. erlaubte Impulswerte sind $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ mit $p_x = \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x$ und $n_x = 0, \pm 1, \dots$

$$\Rightarrow \quad \Omega(T, V, \mu) = kT \sum_{\mathbf{p}} \ln [1 - e^{-(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu)/kT}] .$$

Sinnvolle Werte des chemischen Potentials μ (bei $\varepsilon_{\mathbf{p}} \geq 0$) sind $-\infty \leq \mu \leq 0$; denn Werte von $\mu > 0$ würden zu einer Divergenz bei $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mu$ führen.

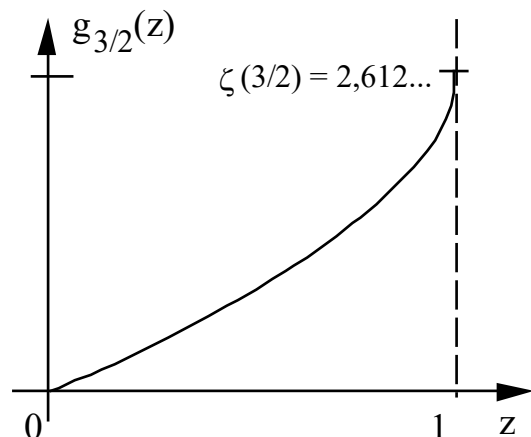
Wir ersetzen die Summe $\sum_{\mathbf{p}} \dots$ durch das Integral $V \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \dots$. Den Beitrag von $\mathbf{p} = 0$ behandeln wir aber separat. Die Notwendigkeit dieses Schrittes wird später deutlich.

Wir führen wieder die Fugazität $z = e^{\beta\mu}$ mit $0 \leq z \leq 1$ ein und definieren die Integrale

$$\begin{aligned} g_{5/2}(z) &\equiv - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - z e^{-x^2}) \\ &= \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^4 \frac{1}{z^{-1} e^{x^2} - 1} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{z^v}{v^{5/2}} \end{aligned}$$

$$g_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{z^v}{v^{3/2}} .$$

Die Funktion $g_{3/2}(z)$ hat die dargestellte Form. Ihre Ableitung divergiert logarithmisch bei $z=1$. Beide Funktionen sind nach oben beschränkt,



$$g_{5/2}(z) \leq g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) = 1,342\dots$$

$$g_{3/2}(z) \leq g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2,612\dots$$

Damit gilt

$$\Omega(T, V, \mu) = kT \ln [1-z] - kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

$$\langle N \rangle = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$$

$$U = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z).$$

Die ersten Terme in Ω und $\langle N \rangle$ rühren vom Beitrag von $\mathbf{p} = 0$ her. Für $z < 1$ sind sie vernachlässigbar, da sie nicht proportional zum Volumen V sind. Sie sind jedoch wichtig für $z \rightarrow 1$ (s.u.).

Für $z = e^{\beta\mu} \ll 1$ können wir die angegebenen Reihenentwicklungen der Integrale $g_{5/2}(z)$ und $g_{3/2}(z)$ verwenden und finden

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} z \left(1 + \frac{z}{2^{3/2}} + \dots\right) \ll \frac{1}{\lambda_T^3} \quad \text{also} \quad z = \lambda_T^3 n \left(1 - \frac{1}{2^{3/2}} \lambda_T^3 n + \dots\right)$$

$$P V = -\Omega = kT V \frac{1}{\lambda_T^3} z \left(1 + \frac{z}{2^{5/2}} + \dots\right) = \langle N \rangle kT \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \lambda_T^3 n + \dots\right)$$

$$U = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \lambda_T^3 n + \dots\right)$$

Wir finden also wieder Relationen ähnlich wie beim idealen Gas aber mit zusätzlichen Korrekturen, die als **Virialentwicklung** bezeichnet werden. Hier rühren die Korrekturterme nur von der Bose-Statistik her. Wechselwirkungseffekte führen zu ähnlichen Abweichungen von den ideale-Gas-Relationen. Die Bose-Eigenschaften entsprechen einer anziehenden Wechselwirkung.

5.4 Bose-Einstein-Kondensation

Die mittlere Teilchendichte hängt mit μ und damit z zusammen,

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\langle N_0 \rangle}{V} + \frac{g_{3/2}(z)}{\lambda_T^3}; \quad \langle N_0 \rangle = \frac{z}{1-z}.$$

Da $g_{3/2}(z) \leq g_{3/2}(1) = 2,612\dots$ nach oben beschränkt ist, reicht der 2. Term in $\langle N \rangle/V$ nur aus, solange die Dichte klein oder - wegen der T-Abhängigkeit von λ_T - die Temperatur hoch ist. Andernfalls muss $\langle N_0 \rangle/V$ selbst für $V \rightarrow \infty$ endlich sein. Dies bedeutet eine makroskopische

Besetzung des Zustandes mit $\mathbf{p} = 0$. Dieses Phänomen wird als Bose-Einstein-Kondensation bezeichnet. Im Detail gilt:

a) Für $V \rightarrow \infty$ ist der erste Term vernachlässigbar, wenn die Dichte klein bzw. wenn die Temperatur hoch ist. Dann nimmt die Fugazität reguläre Werte an $0 \leq z < 1$, und es gilt

$$n = \langle N \rangle / V = g_{3/2}(z) / \lambda_T^3.$$

Diese Relation können wir im Prinzip nach $z(n)$ auflösen, was in verschiedene der unten angegebenen Relationen eingeht.

b) Für hohe Dichten oder tiefe Temperaturen, d.h.

$$n \geq n_c = g_{3/2}(1) / \lambda_T^3 \quad \text{oder} \quad T \leq T_c = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk} \right) \left(\frac{n}{g_{3/2}(1)} \right)^{2/3}$$

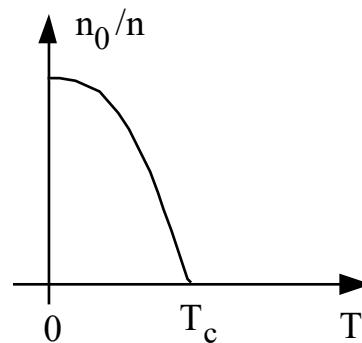
ist der Grundzustand $\mathbf{p} = 0$ makroskopisch besetzt. D.h. die Dichte der Bosonen in dem einen Zustand, $\mathbf{p} = 0$, ist gegeben durch

$$n_0 = \frac{\langle N_0 \rangle}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}.$$

n_0 ist endlich (obwohl $V \rightarrow \infty$). Dies ist nur möglich für $z \approx 1 - 1/N_0 \approx 1$. Nun gilt

$$n = n_0 + g_{3/2}(1) / \lambda_T^3$$

$$\Rightarrow \frac{n_0}{n} = 1 - \frac{g_{3/2}(1)}{\lambda_T^3} \frac{1}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}.$$



Die Dichte im Grundzustand n_0 verschwindet oberhalb der Übergangstemperatur und ist endlich darunter. Damit stellt n_0 den **Ordnungsparameter** eines Phasenübergangs dar.

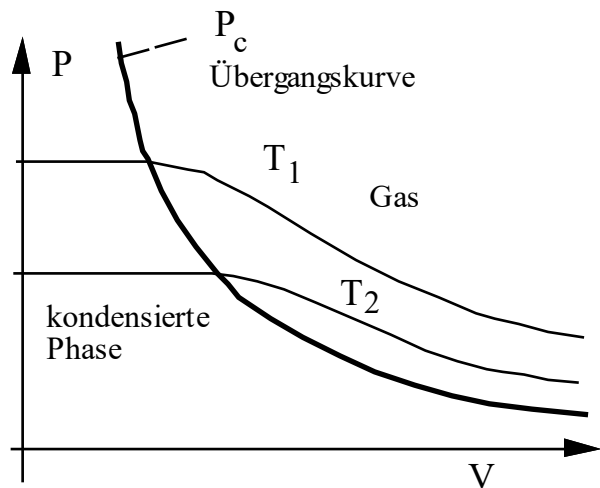
Die Bose-Einstein-Kondensation wurde 1995 von Ketterle, Cornell und Wieman an Rb-Atomen in Atomfallen bei sehr tiefen Temperaturen von ca. 10^{-7} K nachgewiesen. Dafür erhielten sie den Nobelpreis 2001.

Die thermodynamischen Eigenschaften (für $V \rightarrow \infty$) oberhalb und unterhalb des Übergangs sind

$$\text{Druck: } P = - \frac{\Omega(T, V, \mu)}{V} = \begin{cases} \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & \text{oberhalb } (T \geq T_c(n) \text{ oder } n \leq n_c(T)) \\ \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{unterhalb } (T \leq T_c(n) \text{ oder } n \geq n_c(T)) \end{cases} \text{ des Übergangs}$$

Hier hängt z von n bzw. V ab, woraus sich das rechts dargestellte Bild ergibt. Im Ausdruck für P tritt auch unterhalb des Überganges kein zusätzlicher Term auf, da $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln(1-z) \rightarrow 0$ auch für $z \rightarrow 1$. Der Übergang zwischen den beiden Phasen erfolgt bei $P_c = \frac{kT_c(n)}{3} g_{5/2}(1)$,

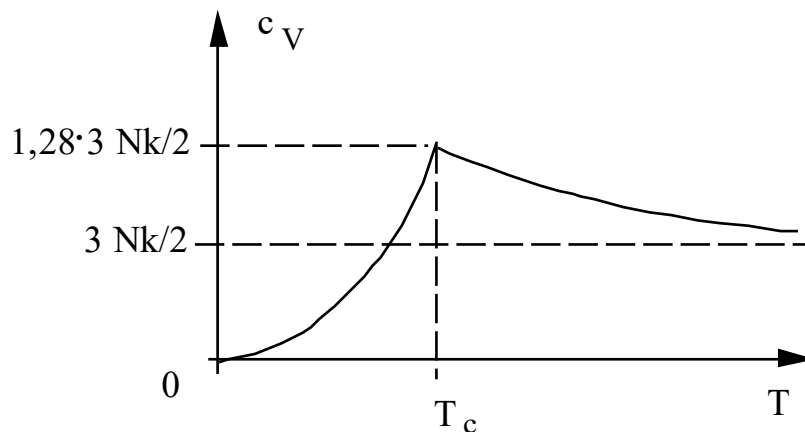
$$\text{d.h. } P_c = \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{g_{5/2}(1)}{[g_{3/2}(1)]^{5/3}}.$$



Darüber hinaus gilt (unter Verwendung der Relation zwischen $\langle N \rangle$ und z):

$$\text{Entropie: } S(N,V) = \begin{cases} \frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - k \langle N \rangle \ln z & \text{oberhalb} \\ \frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{unterhalb} \end{cases} \text{ des Übergangs}$$

$$\text{Wärmekapazität: } C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = \begin{cases} \frac{15}{4} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} k \langle N \rangle \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & \text{oberhalb} \\ \frac{15}{4} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{unterhalb} \end{cases} \text{ des Übergangs}$$



Die Entropie verschwindet für $T \rightarrow 0$, in Übereinstimmung mit dem 3. Hauptsatz.

5.5 Hohlraumstrahlung, Photonen

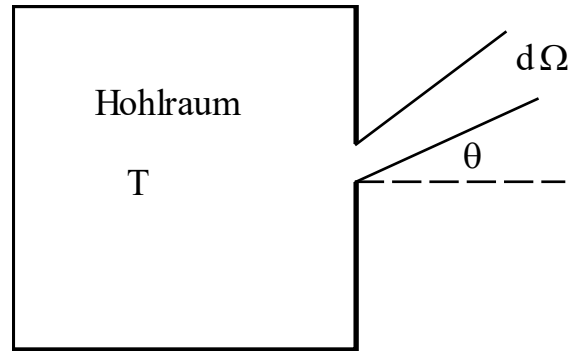
Wir betrachten einen ‘‘Hohlraum’’ mit Volumen V . Die Quantisierung der elektromagnetischen Strahlung in dem Volumen fñhrt auf Photonen

$e_{\epsilon} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)}$ mit Wellenvektor \mathbf{k} (mit $k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x$

und $n_x = 0, \pm 1, \dots$), Frequenz $\omega_{\mathbf{k}} = c |\mathbf{k}|$ und

Polarisation $\epsilon = \pm 1$. Hier ist c die

Lichtgeschwindigkeit. Die Energie eines Photons ist $E_{\mathbf{k}\epsilon} = \hbar \omega_{\mathbf{k}}$, und sein Impuls ist $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$.



Der Zustand und die Energie des Strahlungsfeldes sind charakterisiert durch die verschiedenen Photon-Moden und deren Anregungs- bzw. Besetzungszahlen (wir ignorieren hier den konstanten Beitrag der Grundzustandsenergie der harmonischen Oszillatoren)

$$|\{n_{\mathbf{k}\epsilon}\}\rangle \text{ mit } n_{\mathbf{k}\epsilon} = 0, 1, 2, \dots \text{ und } E(\{n_{\mathbf{k}\epsilon}\}) = \sum_{\mathbf{k}\epsilon} \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\epsilon}.$$

Die Atome in den Wänden haben die Temperatur T . Sie emittieren und absorbieren Photonen. Im thermischen Gleichgewicht hat dann auch das Strahlungsfeld diese Temperatur.

Zur Berechnung der ‘‘kanonischen Zustandssumme’’ (s.u.) dieses Systems summieren wir für jede der verschiedenen und unterscheidbaren Photon-Moden, $\mathbf{k}\epsilon$, über deren quantenmechanischen Zustände, die durch die Zahl der Anregungen $n_{\mathbf{k}\epsilon}$ charakterisiert sind,

$$Z = \text{tr } e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{\{n_{\mathbf{k}\epsilon}\}} e^{-\beta E(\{n_{\mathbf{k}\epsilon}\})} = \prod_{\mathbf{k}, \epsilon} \left\{ \sum_{n_{\mathbf{k}\epsilon}=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\epsilon}} \right\} = \prod_{\mathbf{k}, \epsilon} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}}$$

Für die ‘‘freie Energie’’ des Vielmoden-Systems erhalten wir dann $kT \sum_{\mathbf{k}, \epsilon} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}})$. Da $|\mathbf{k}|$

beliebig große Werte annehmen kann, summieren wir aber über unendlich viele \mathbf{k} -Werte.

Wir erkennen, dass die so definierte Zustandssumme auch als großkanonische Zustandssumme $Z=Z_G$ des Systems von Photonen incl. einer uneingeschränkten Summation über die Zahl der Photonen interpretiert werden kann, wobei allerdings das chemische Potential der Photonen verschwindet, $\mu = 0$. Zur Begründung kann gesagt werden, dass für Photonen kein Erhaltungssatz gilt, und daher bei der Herleitung des Formalismus in Kap. 4 kein entsprechender Lagrange-Multiplikator μ eingeführt wird. Diese Interpretation löst auch eventuelle Fragen, was eine kanonische Zustandssumme für unendlich viele Teilchen (hier Moden) ist.

Die ‘‘freie Energie’’ bzw. das thermodynamische Potenzial für Photonen ist dann

$$\Omega(T, V, \mu=0) = kT \sum_{\mathbf{k}, \varepsilon} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}) = 2V kT \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}) = -V \frac{\pi^2}{45} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3}.$$

Hier haben wir verwendet $-3 \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \Gamma(4) \zeta(4) = 3! \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}.$

Von Ω finden wir die Entropie, innere Energie, die Wärmekapazität und den Strahlungsdruck

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -4 \frac{\Omega}{T}, \quad U = \Omega + TS = -3\Omega = V \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3},$$

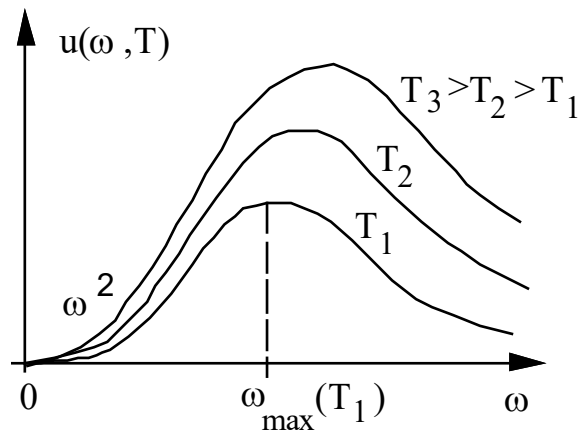
$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = V \frac{4\pi^2}{15} k \frac{(kT)^3}{(\hbar c)^3}, \quad P V = -\Omega = V \frac{\pi^2}{45} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} = \frac{1}{3} U.$$

Die mittlere Besetzungszahl der $\mathbf{k}\varepsilon$ -Zustände ist wieder gegeben durch die Bose-Funktion $\langle n_{\mathbf{k}\varepsilon} \rangle = N(\omega_{\mathbf{k}\varepsilon}) = (e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\varepsilon}} - 1)^{-1}$. Daraus folgt die mittlere Zahl der Photonen mit Frequenz zwischen $\omega = c k$ und $\omega + d\omega$, unabhängig von der Richtung von \mathbf{k} und der Polarisation ε ,

$$\langle n_{\mathbf{k}\varepsilon} \rangle 2V \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = N(\omega) V \frac{1}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = N(\omega) F(\omega) d\omega.$$

Der Übergang von den Wellenvektoren zur Frequenz führt die Photonenzustandsdichte $F(\omega) \propto \omega^2$ ein. Die mittlere Strahlungsenergie $u(\omega, T)$ bei der Frequenz ω pro Volumen erhalten wir, indem wir die Bose-Funktion und die Zustandsdichte $F(\omega)$ noch mit der Energie $\hbar \omega$ multiplizieren,

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}.$$



Dies ist die **Planck'sche Strahlungsformel**.

Grenzfälle im klassischen und extremen Quanten-Grenzfall sind

$$u(\omega, T) = \begin{cases} \frac{1}{\pi^2 c^3} kT \omega^2 & \text{für } \hbar \omega \ll kT \quad \text{Rayleigh-Jeans Gesetz} \\ \frac{1}{\pi^2 c^3} \hbar \omega^3 e^{-\hbar \omega / kT} & \text{für } \hbar \omega \gg kT \quad \text{Wien'sches Gesetz} \end{cases}.$$

Das Maximum der Verteilung ist bei $\hbar \omega_{\max} = 2,822 kT$ (Wien'sches Verschiebungsgesetz).

Die vom Hohlraumstrahler durch ein kleine Öffnung (siehe Skizze oben) in das Frequenzintervall $d\omega$, Raumwinkel $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi / 4\pi$ pro Flächenelement df abgestrahlte Leistung ist

$$dI(\theta) = u(\omega, T) c \cos\theta d\omega d\Omega df / 2 .$$

Der Faktor 1/2 berücksichtigt, dass nur die Hälfte der Photonen eine nach außen gerichtete Geschwindigkeit hat. Die total abgestrahlte Leistung pro Fläche F ist dann

$$\frac{I}{F} = \int d\Omega d\omega u(\omega, T) \frac{c}{2} \cos\theta = \frac{c}{4} \int_0^\infty d\omega u(\omega, T) = \sigma T^4$$

mit $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^3}$. Dies ist bekannt als das Stefan'sche Gesetz. Damit und mit dem Wien'schen

Verschiebungsgesetz lassen sich \hbar und k bestimmen.

5.6 Phononen

a) Harmonische Oszillatoren

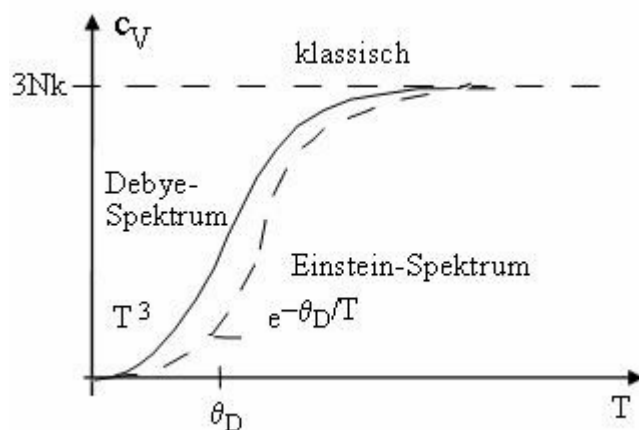
Wir betrachten nun die Gitterschwingungen in Festkörpern. Zunächst betrachten wir ein vereinfachtes Modell, wo wir annehmen, dass die Auslenkung jedes Atoms von der Ruhelage als klassischer harmonischer Oszillatoren mit Frequenz ω_i beschrieben werden kann. Bei N Atomen und 3 Raumrichtungen gibt es $3N$ Auslenkungen, und die Hamilton-Funktion ist

$$H(\{p_i, q_i\}) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_i^2 q_i^2 \right).$$

Aus dem Gleichverteilungssatz können wir sofort schließen, dass im klassischen Grenzfall die innere Energie $U = 3 N kT$ ist, und die Wärmekapazität

$$C_V = 3 N k .$$

Der Vergleich mit der unten folgenden quantenmechanischen Behandlung zeigt, dass die klassische Beschreibung das korrekte Hochtemperatur- aber ein falsches Tieftemperaturverhalten liefert.



In der Quantenmechanik beschreiben wir die $3N$ Oszillatoren durch den Hamilton Operator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \left(\hat{N}_i + \frac{1}{2} \right) \quad , \quad \hat{N}_i = a_i^+ a_i \quad ,$$

wobei die Erzeuger und Vernichter die Vertauschungsrelationen erfüllen

$$[a_i, a_j^+] = \delta_{ij} \quad \text{und} \quad [a_i, a_j] = [a_i^+, a_j^+] = 0 \quad .$$

Für jeden einzelnen Oszillator haben die Eigenzustände $|n_i\rangle$ die Eigenschaften $\hat{N}_i |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle$, mit $n_i = 0, 1, 2, \dots$, und die Energie ist $E_i = \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$. Die Erzeuger und Vernichter bewirken $a_i^+ |n_i\rangle = \sqrt{n_i+1} |n_i+1\rangle$ und $a_i |n_i\rangle = \sqrt{n_i} |n_i-1\rangle$.

Die Vielteilchenzustände sind durch die Anregungszustände oder 'Besetzungszahlen' n_i aller $3N$ Oszillatoren beschrieben $|\{n_i\}\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_{3N}\rangle$. Die Energie ist die Summe aller Einzelenergien, und die kanonische Zustandssumme der $3N$ unterscheidbaren Oszillatoren wird

$$Z = \text{tr} e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i (n_i + 1/2)} = \prod_{i=1}^{3N} e^{-\beta \hbar \omega_i / 2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \quad .$$

Die freie Energie ist also

$$F = \sum_i \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i + kT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \right] \quad .$$

Wieder kann die Zustandssumme auch als großkanonische Zustandssumme von „Phononen“, interpretiert werden. Da keine Teilchenzahlerhaltung für die Phononen gilt, ist das chemische Potential $\mu = 0$, und die freie Energie und das großkanonische Potential sind gleich.

b) Einstein-Modell

Beim Einstein-Modell nehmen wir an, dass alle Frequenzen gleich sind, $\omega_i = \omega_0$. Dann gilt

$$F(T, V, N) = \frac{3N}{2} \hbar \omega_0 + 3N kT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0})$$

$$\Rightarrow C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, N} = 3N k \left(\frac{\hbar \omega_0}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega_0}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0})^2} \rightarrow \begin{cases} 3Nk & \text{für } kT \gg \hbar \omega_0 \\ \infty e^{-\beta \hbar \omega_0} & \text{für } kT \ll \hbar \omega_0 \end{cases} \quad .$$

Die Wärmekapazität ist oben dargestellt mit $\hbar \omega_0 \approx k\theta_D$ (θ_D wird unten definiert). Sie verschwindet exponentiell bei $T \rightarrow 0$. Dies ist typisch für Fälle, wo Anregungen im System eine minimale Energie (hier $\hbar \omega_0$) benötigen.

c) Debye-Theorie

Nun betrachten wir ein realistisches Modell für die Gitterschwingungen im Festkörper, bei dem jeweils benachbarte Ionen harmonisch gekoppelt sind. Der Hamilton-Funktion ist dann

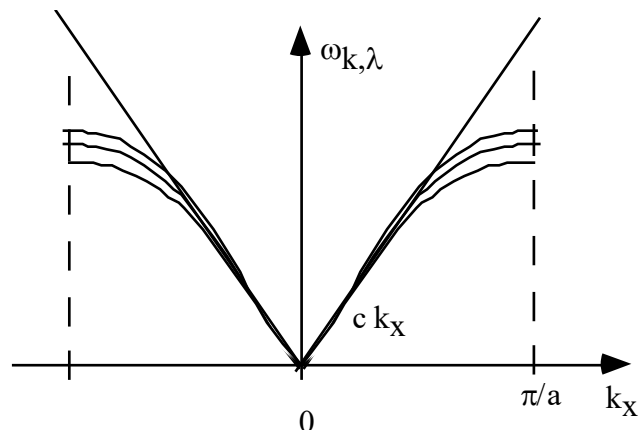
$$H(\{\mathbf{p}, \mathbf{q}\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} A(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)^2 .$$

Wir diagonalisieren und quantisieren. Die Eigenschwingungen sind die Phononen mit Frequenz $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$, Wellenvektor \mathbf{k} und Polarisation λ , die longitudinal ($\lambda=1$) oder transversal ($\lambda=t_1, t_2$) sein kann. Der Wellenvektor \mathbf{k} ist eine gute Quantenzahl, weil die Eigenzustände in einem periodischen Potenzial Bloch-Zustände sind (mehr dazu im Abschnitt über Bandelekttronen). Für Teilchen im Kasten ist \mathbf{k} quantisiert ($k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x$ mit $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), der Wellenvektor ist aber beschränkt auf die 1. Brillouin-Zone mit insgesamt N verschiedenen \mathbf{k} -Zustände (für kubische Gitter mit $-\pi/a < k_x \leq \pi/a$, ...). I.a. gibt es akustische und optische Phononen. Hier betrachten wir aber Gitter mit einatomigen Elementarzellen, wo es nur akustische Phononen gibt. Dann gilt

$$\hat{H} = \sum_{\lambda=1,t_1,t_2} \sum_{\mathbf{k} \in 1. \text{BZ}} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} (\hat{N}_{\mathbf{k}\lambda} + 1/2)$$

Rechts ist eine realistische Phononendispersionsrelation skizziert. Der Zustand der Phononen ist charakterisiert durch die Besetzungszahlen der Phonon-Moden,

$$|\{n_{\mathbf{k}\lambda}\}\rangle \quad n_{\mathbf{k}\lambda} = 0, 1, 2, \dots ,$$



und die Zustandssumme und freie Energie sind nun

$$Z = \prod_{\mathbf{k}, \lambda} e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} / 2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}} \quad \text{und} \quad F(T, V) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}{2} + kT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}) \right]$$

Zur weiteren Auswertung verwenden wir die **Debye-Näherung**, die aus zwei Stufen besteht:

(1) Die Brillouin-Zone wird durch eine Kugel mit Radius $k_D \approx \pi/a$ ersetzt. Genauer wird der Radius so gewählt ist, dass das Volumen der 1. BZ und der Kugel übereinstimmen. Dadurch ist gesichert, dass die Zahl der Oszillatoren pro Polarisation weiter gerade N ist. Wir ersetzen also

$$N = \sum_{\mathbf{k} \in \text{1.BZ}} 1 = V 4\pi \int_{k \leq k_D} \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} 1, \text{ d.h. } N = V \frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} k_D^3, \text{ bzw. } k_D = \left(6 \frac{N}{V} \pi^2\right)^{1/3}.$$

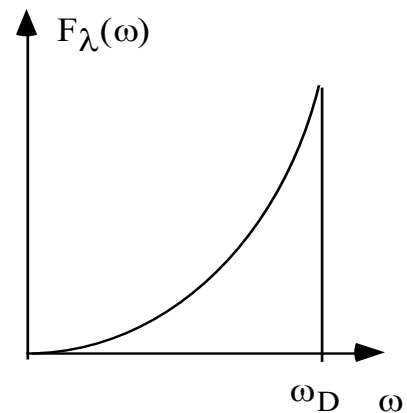
(2) Die Dispersionsrelation wird vereinfacht

$$\omega_{\mathbf{k}\lambda} = c |\mathbf{k}| \quad \text{unabhängig von } \lambda,$$

wobei c die Schallgeschwindigkeit ist. Dies gilt offensichtlich nur für akustische Phononen, optische wären besser durch das Einstein-Modell beschrieben.

Dann ersetzen wir mit $\omega = c k$ die Summe über die Wellenvektoren durch ein Frequenzintegral

$$\sum_{\mathbf{k} \in \text{1.BZ}} \dots = V 4\pi \int_{k \leq k_D} \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} \dots = \int_{\omega \leq \omega_D} d\omega F_\lambda(\omega) \dots$$



Dazu führen wir die **Phononenzustandsdichte**

$$F_\lambda(\omega) = \frac{V}{c^3} \frac{\omega^2}{2\pi^2} \theta(\omega_D - \omega)$$

und die **Debye-Frequenz** $\omega_D = c k_D = c \left(6 \frac{N}{V} \pi^2\right)^{1/3}$
bzw. die Debye-Temperatur $k\theta_D \equiv \hbar \omega_D$ ein.

Damit kann die Phononenzustandsdichte geschrieben werden wie $F_\lambda(\omega) = 3N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \theta(\omega_D - \omega)$.

In der Debye-Näherung erhalten wir so für die freie Energie

$$F(T, V) = \sum_{\lambda} \int_0^{\omega_D} d\omega F_\lambda(\omega) \left[\frac{\hbar \omega}{2} + kT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right]$$

Zur Auswertung des zweiten Terms nach einer partiellen Integration führen wir die Debye-Funktion $D(x)$ ein,

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x dt \frac{t^3}{e^t - 1} = \begin{cases} 1 - 3x/8 + \dots & \text{für } x \ll 1 \\ \pi^4/(5x^3) + \dots & \text{für } x \gg 1 \end{cases}$$

Damit ergibt sich

$$F(T, V) = \frac{9}{8} N k\theta_D - N kT D(\theta_D/T) + 3 kT \ln(1 - e^{-\theta_D/T})$$

und daraus im Prinzip die weiteren thermodynamischen Größen. Die innere Energie können wir auch direkt wie folgt ausdrücken,

$$U = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} \langle n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \sum_{\lambda} \int_0^{\omega_D} d\omega F_{\lambda}(\omega) \cdot \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = 3N kT D\left(\frac{\theta_D}{T}\right).$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow C_V &= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= 3Nk \left[D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + T \frac{\partial}{\partial T} D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] = 3Nk \left[4 D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 3 \frac{\theta_D}{T} \frac{1}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \end{aligned}$$

Bei hohen Temperaturen $T \gg \theta_D$ finden wir wieder das klassische Ergebnis $C_V = 3N k$. Dagegen gilt bei tiefen Temperaturen $T \ll \theta_D$

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N k \frac{T^3}{\theta_D^3} .$$

Der Unterschied zum Einstein-Spektrum rührt daher, dass es jetzt Anregungen mit beliebig kleiner Energie $\omega_{\mathbf{k}\lambda} \rightarrow 0$ für $\mathbf{k} \rightarrow 0$ gibt. Es ist weiterhin zu bemerken, dass es weder für Photonen noch für Phononen eine Bose-Einstein-Kondensation gibt. Für diese Teilchen gilt kein Erhaltungssatz, das chemische Potential ist $\mu = 0$, und bei tiefen Temperaturen nimmt die Zahl der „Teilchen“ einfach ab, muss also nicht den Grundzustand makroskopisch besetzen.

5.7 Das ideale Fermi - (Dirac -) Gas

Wir betrachten ein Gas nicht-wechselwirkender Fermionen im Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir. Die Zustandssumme des großkanonischen Ensembles mit Einteilchenquantenzahlen λ ist

$$Z_G = \text{tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \sum_{\{n_{\lambda}=0,1\}} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu)} = \prod_{\lambda} \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} \right]$$

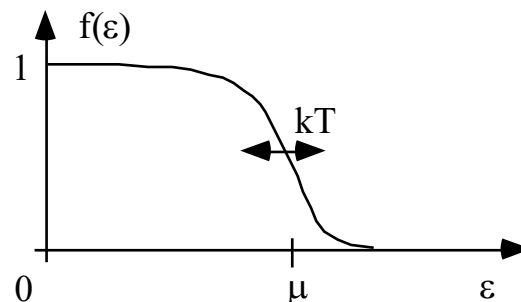
Fermi-Funktion

Die normierte Wahrscheinlichkeit, dass das Niveau λ mit $n_{\lambda} = 0,1$ Teilchen besetzt ist, ist

$$\rho_{\lambda}(n_{\lambda}) = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}} e^{-\beta n_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu)}$$

Daraus ergibt sich für die mittlere Besetzungszahl $\langle n_\lambda \rangle = \sum_{n_\lambda} n_\lambda \rho_\lambda(n_\lambda)$ die Fermi-Funktion

$$\langle n_\lambda \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_\lambda - \mu)/kT} + 1} \equiv f(\varepsilon_\lambda)$$



Bei hohen Energien und geringer Dichte stimmen die Fermi- und die Maxwell-Boltzmann-Verteilung überein. Im Gegensatz zu Bosonen ist für Fermionen μ nicht nach oben beschränkt.

Fluktuationen

Für unabhängige Fermionen gilt

$$\langle n_\lambda^2 \rangle = \frac{0 + 1 e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}} = \langle n_\lambda \rangle \Rightarrow \langle (n_\lambda - \langle n_\lambda \rangle)^2 \rangle = \langle n_\lambda \rangle - \langle n_\lambda \rangle^2 \leq \langle n_\lambda \rangle$$

$$\langle n_\lambda n_{\lambda'} \rangle = \begin{cases} \langle n_\lambda \rangle \langle n_{\lambda'} \rangle & \text{für } \lambda \neq \lambda' \\ \langle n_\lambda \rangle & \text{für } \lambda = \lambda' \end{cases}$$

Die Fluktuationen der Gesamtteilchenzahl sind dann

$$\begin{aligned} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \sum_{\lambda \lambda'} [\langle n_\lambda n_{\lambda'} \rangle - \langle n_\lambda \rangle \langle n_{\lambda'} \rangle] \\ &= \sum_{\lambda} [\langle n_\lambda \rangle - \langle n_\lambda \rangle^2] \leq \langle N \rangle \end{aligned}$$

d.h. für $N \rightarrow \infty$ verschwinden die relativen Fluktuationen in der Teilchenzahl.

Thermodynamik

Aus der Zustandssumme erhalten wir (z.T. mit einigen nicht-trivialen Umformungen) die thermodynamischen Größen

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -kT \ln Z_G = -kT \sum_{\lambda} \ln [1 + e^{-(\varepsilon_\lambda - \mu)/kT}] \\ \Rightarrow \langle N \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{\lambda} f(\varepsilon_\lambda) \\ S &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -k \sum_{\lambda} [f(\varepsilon_\lambda) \ln f(\varepsilon_\lambda) + (1 - f(\varepsilon_\lambda)) \ln (1 - f(\varepsilon_\lambda))] \end{aligned}$$

$$U = \Omega + TS + \mu \langle N \rangle = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} f(\varepsilon_{\lambda})$$

Für die weitere Auswertung müssen wir ε_{λ} spezifizieren.

Freie Elektronen

Für freie Fermionen mit Impuls \mathbf{p} (im Kasten mit $p_x = \frac{2\pi}{L_x} \hbar n_x$ mit $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) und Spin s , d.h. $(2s+1)$ -facher Entartung, gilt $\lambda = \mathbf{p}, \sigma$ und die Energie ist $\varepsilon_\lambda = \varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2 / 2m$. Wir führen wieder die Fugazität $z = e^{\beta\mu}$ und zwei Integrale sowie deren Entwicklungen ein,

$$f_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + ze^{-x^2}) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^4 \frac{1}{z^{-1}e^{x^2} + 1} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-)^{v+1} z^v}{v^{5/2}}$$

$$\text{und } f_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} f_{5/2} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-)^{v+1} z^v}{v^{3/2}} .$$

Dann gilt

$$\Omega(T, V, \mu) = - (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} kT f_{5/2}(z) = - P V$$

$$\langle N \rangle = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z)$$

$$U = - \frac{3(2s+1)}{8} \frac{V}{\lambda_T^3} kT f_{5/2}(z) .$$

Bei **geringer Dichte** bzw. hoher Temperatur gilt $z \ll 1$, und

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{(2s+1)}{\lambda_T^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \right) \quad \leftrightarrow \quad z = \frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} \right)^2 + \dots$$

Einsetzen von z liefert bei geringer Dichte $\langle n_{\mathbf{p}} \rangle \approx \frac{1}{2s+1} \lambda_T^3 n e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}$. Diese Relation ist nützlich in Halbleitern mit geringer Leitungselektronendichte. Weiterhin gilt

$$P V = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} kT \left(z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \right) = \langle N \rangle kT \left(1 + \frac{\lambda_T^3 n}{2^{5/2}(2s+1)} + \dots \right).$$

Die Virialentwicklung zeigt, dass bei Fermionen der Druck - allein aufgrund der Statistik - höher ist als beim idealen Gas. Dagegen ist er bei Bosonen geringer (s.o.). Während Bosonen einen Trend zum ‚bunching‘ haben, erzeugt die Fermi-Statistik effektiv eine Abstoßung auf Grund des Pauli-Prinzips (‚anti-bunching‘).

5.8 Elektronen im Festkörper, Bloch-Zustände und Bandstruktur

Häufig sind wir an den Elektronen in einem Festkörper interessiert. Diese bewegen sich in einem periodischen Potenzial. Bei der Bestimmung der Eigenzustände ist es wichtig, die Symmetrie, d.h. im periodischen Potenzial die Translation um eine Einheitszelle (Gittervektor \mathbf{a}) zu berücksichtigen. Der entsprechende Translationsoperator $\mathbf{T}_{\mathbf{a}}$ und der Hamilton-Operator vertauschen, und sie haben gemeinsame Eigenzustände - die Bloch-Zustände - mit den Eigenschaften

$$\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) \quad \text{bzw.} \quad \psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_n(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad u_n(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_n(\mathbf{r}).$$

Hier ist n ein Bandindex. Der Wellenvektor \mathbf{k} , bzw. der Quasi-Impuls $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, sind weiterhin gute Quantenzahlen. Sie sind quantisiert, d.h. für Teilchen in einem Kasten mit Abmessungen L_x, \dots gilt $k_x = 2\pi n_x / L_x$ mit $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Allerdings kann man, wegen der Periodizität von $e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}$ die Werte von \mathbf{k} auf die 1. Brillouin-Zone beschränken, d.h. $-\pi/a < k_x \leq \pi/a$.

Die Energie der Bandelektronen $\varepsilon_{\mathbf{k},n}$ ist i.A. eine kompliziertere Funktion von \mathbf{k} (siehe Bilder für die Bandstruktur verschiedener Materialien). Manchmal ist aber der Grenzfall der „nahezu freien Elektronen“ erfüllt. Dann ist im untersten Band für kleine Impulse $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2 / 2m$, aber am Rand der Brillouin-Zone öffnet sich eine Bandlücke zum nächst höheren Band. In Halbleitern hängt die Energie an der unteren Bandkante häufig quadratisch vom Impuls ab, aber die effektive Masse m^* unterscheidet sich von der freier Elektronen. Häufig interessieren uns auch nur die Eigenschaften der Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie. Wenn diese Verallgemeinerungen berücksichtigt werden, lassen sich die bisherigen Ergebnisse auf Elektronen im Festkörper übertragen.

Fermi-See

Bei $T = 0$ gilt $f(\varepsilon) = \theta(\mu - \varepsilon)$. Das chemische Potential bei $T = 0$ ist die Fermi-Energie $\varepsilon_F = \mu(T=0)$. Für freie Teilchen im Kasten mit Kantenlängen L mit $\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (n_x, n_y, n_z)$, $\varepsilon_{\mathbf{p},\sigma} = \mathbf{p}^2 / 2m$ und Spin s ist der Fermi-Impuls $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$ definiert durch die Bedingung, dass alle Teilchen in der Fermi-Kugel untergebracht werden können, d.h.

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2s+1) 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_F^3}{3} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_F = \mu(T=0) = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(n \frac{6\pi^2}{2s+1} \right)^{2/3}.$$

In Festkörpern hängt i.A. die Energie von der Richtung von \mathbf{k} ab. Dann ist der Fermi-See keine Kugel, aber das Volumen ist weiterhin durch die Bedingung festgelegt, dass darin alle Teilchen untergebracht werden können.

Zustandsdichte der Fermionen

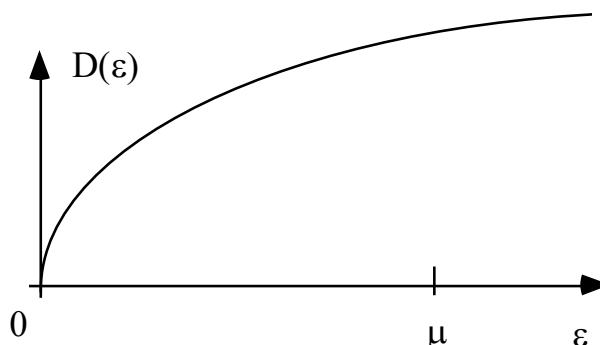
Um die Summe über Impulse durch Integrale über die Energie auszudrücken, führen wir die Elektronenzustandsdichte (pro Spin) ein. In 3 Dimensionen gilt

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp$$

Für freie Elektronen mit $\varepsilon_p = p^2 / 2m$ gilt

$$D(\varepsilon) = \frac{m p}{2\pi^2 \hbar^3} = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}.$$

Daraus folgt bei $T=0$ mit $\frac{N}{V} = (2s+1) \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon)$ die Beziehung $\frac{E}{V} = (2s+1) \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$.

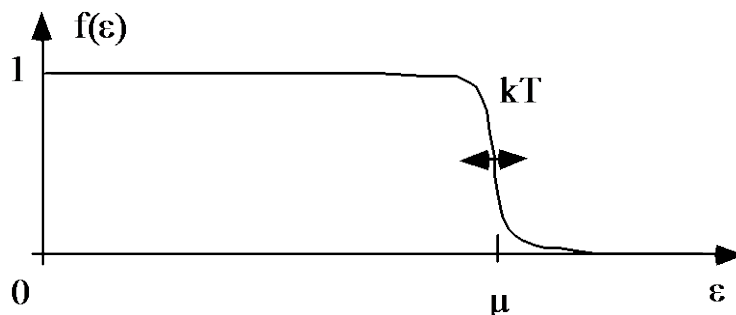


5.9 Das entartete Fermi-Gas, Sommerfeld-Entwicklung

In Metallen ist die Elektronendichte hoch, und $\mu \gg kT$. Typische Werte sind

$$\mu(T=0) \equiv \varepsilon_F \equiv k T_F \approx 10 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow T_F \approx 10^5 \text{ K}$$



Bei endlichen aber tiefen Temperaturen, $kT \ll \mu$, können wir ausnutzen, dass die Ableitung der Fermi-Funktion nur in einem engen Energiebereich von der Größe $kT \ll \mu$ von Null verschieden ist. Im Vergleich zu $-df(\varepsilon)/d\varepsilon$ sind andere Größen, z.B. die Zustandsdichte $D(\varepsilon)$, glatte Funktionen. Dies macht eine Entwicklung möglich, die als **Sommerfeld-Entwicklung** bezeichnet wird. Wir brauchen dafür die folgenden Integrale $\int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n (-df/d\varepsilon)$. Die untere

Grenze kann von Null nach $-\infty$ verschoben werden. Damit ergibt sich

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n \left(-\frac{df}{d\varepsilon} \right) = \begin{cases} 1 & n=0 \\ (\pi^2/3)(kT)^2 & n=2 \\ (7\pi^4/15)(kT)^4 & n=4 \\ \dots & \\ 0 & n \text{ ungerade} \end{cases}$$

Die Integrale wurden durch folgende Integrale ausgedrückt

$$I_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^n e^x}{(1+e^x)^2} = (n-1)! (2n) (1-2^{1-n}) \zeta(n),$$

wobei $\zeta(n)$ die Riemann'sche Zeta-Funktion ist mit den Werten $\zeta(2) = \pi^2/6$, $\zeta(4) = \pi^4/90$, ...

Wir entwickeln $f_{3/2}(z)$ und $f_{5/2}(z)$ oder direkt $\Omega(T,V,\mu)$ in der Sommerfeld-Entwicklung:

$$\Omega(T,V,\mu) = -(2s+1) V kT \int_{0 \rightarrow -\infty}^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) \ln[1 + e^{-(\varepsilon-\mu)/kT}].$$

In zwei partiellen Integrationen führen wir die Größen $a(\varepsilon)$ und $b(\varepsilon)$ ein,

$$a(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon' D(\varepsilon') = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \quad \text{und} \quad b(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon' a(\varepsilon') = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \frac{4}{15} \varepsilon^{5/2}.$$

Dann gilt

$$\Omega(T,V,\mu) = -(2s+1) V \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon b(\varepsilon) \left(-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right).$$

Wir entwickeln nun $b(\varepsilon)$ um $\varepsilon = \mu$: $b(\varepsilon) = b(\mu) + a(\mu) (\varepsilon-\mu) + \frac{1}{2} D(\mu) (\varepsilon-\mu)^2 + \dots$

$$\Rightarrow \quad \Omega(T,V,\mu) = -(2s+1) V \left[b(\mu) + \frac{\pi^2}{6} D(\mu) (kT)^2 + \dots \right] = -PV$$

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = (2s+1) V \left[a(\mu) + \frac{\pi^2}{6} \frac{\partial D(\mu)}{\partial \mu} (kT)^2 + \dots \right]$$

$$= (2s+1) V \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \left[\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\sqrt{\mu}} (kT)^2 + \dots \right] = (2s+1) V \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}$$

Durch Invertieren finden wir, dass μ von T abhängig ist,

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right].$$

Analog finden wir

$$U = \frac{3}{5} \langle N \rangle \varepsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad \text{und} \quad C_V = \langle N \rangle k \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\varepsilon_F}.$$

D.h. für $kT \ll \varepsilon_F$ hängt die Wärmekapazität linear von der Temperatur ab.

Wir vergleichen das verdünnte und das entartete Elektronengas (letzteres in niederster Ordnung in T/T_F)

	klassisches System	“entartetes” Fermigas
$U =$	$\frac{3}{2} N k T$	$\frac{3}{5} N k T_F$
$P V =$	$N k T$	$\frac{2}{5} N k T_F$
$D \approx$	T	$\sim T_F$

(D ist die Diffusionskonstante.) Beide Systeme erfüllen also ähnliche Relationen, solange T durch T_F ersetzt ist. Dies steckt hinter der Bezeichnung "entartet".

5.10 Pauli-Paramagnetismus

Ein Elektron im Magnetfeld ist beschrieben durch den Hamilton Operator (wir wählen hier $e = |e|$, die Ladung eines Elektrons ist also $-e$)

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}; \quad \sigma_z = \sigma = \pm 1, \quad \mu_B = e \hbar / (2 m c)$$

Die Kopplung von Impuls und Vektorpotential führt zum Zeeman-Effekt und Landau-Diamagnetismus, die wir hier nicht weiter diskutieren. Dagegen untersuchen wir nun die Konsequenzen des letzten Terms, der zum Pauli-Paramagnetismus führt.

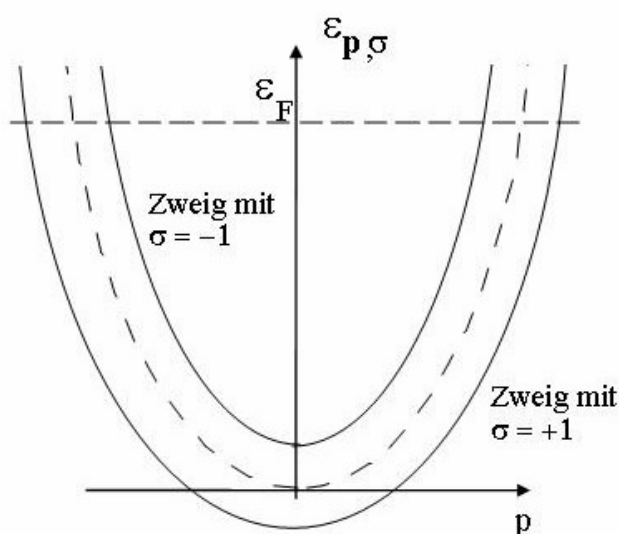
Die Energieeigenwerte sind dann

$$\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \sigma \mu_B H.$$

Der Unterschied zwischen der 'Spin-auf' $\sigma = +1$ und 'Spin-ab' $\sigma = -1$ Komponente ist der Beitrag $\pm \mu_B H$ in der Energie, den wir formal durch eine Verschiebung des chemischen Potentials darstellen können,

$$\mu_{\pm} = \bar{\mu} \pm \mu_B H.$$

Die Zustandssumme ist



$$Z_G = \sum_{\{n_p^+\}} \sum_{\{n_p^-\}} \exp \left\{ -\beta \sum_p \left[(n_p^+ + n_p^-) \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right) - \mu_B H (n_p^+ - n_p^-) \right] \right\}$$

und die Magnetisierung

$$M = \mu_B (\langle N^+ \rangle - \langle N^- \rangle) = \mu_B \sum_p (\langle n_p^+ \rangle - \langle n_p^- \rangle)$$

Für $kT \ll \varepsilon_F$ gelten die Relationen des entarteten Fermi-Gases. D.h.

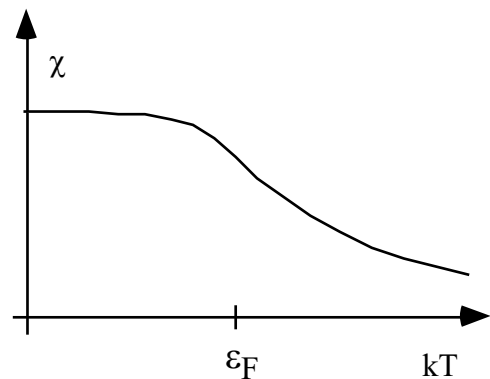
$$\frac{N^+ - N^-}{V} = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} (\mu_+^{3/2} - \mu_-^{3/2}) \approx \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} (\mu_+ - \mu_-) \bar{\mu}^{1/2} = D(\varepsilon_F) 2\mu_B H = n \frac{3 \mu_B H}{2 \varepsilon_F}.$$

Damit gilt für die Magnetisierung und Suszeptibilität

$$\frac{M}{V} = \frac{3 n \mu_B^2 H}{2 \varepsilon_F} = \chi H$$

und
$$\chi = \frac{3 n \mu_B^2}{2 \varepsilon_F} = 2 \mu_B^2 D(\varepsilon_F).$$

Die Suszeptibilität ist also proportional zur Zustandsdichte an der Fermi-Kante.



Für $kT \gg \varepsilon_F \gg \mu_B H$ gelten die Relationen des Fermi-Gases mit geringer Dichte

$$\frac{N_+ - N_-}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} (e^{\beta \mu_+} - e^{\beta \mu_-}) \approx n \frac{\mu_B H}{kT}.$$

D.h. die Magnetisierung ist $\frac{M}{V} = n \frac{\mu_B^2 H}{kT}$ und die Suszeptibilität ist $\chi = n \frac{\mu_B^2}{kT}$.

6 Systeme mit Wechselwirkung

6.1 Wechselwirkende Teilchen

Die Hamilton-Funktion von N wechselwirkenden Teilchen ist

$$H(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j),$$

die Gibbs'sche Verteilungsfunktion ist $\rho(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) \propto \exp[-\beta H(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\})]$ und die klassische (Maxwell-Boltzmann) kanonische Zustandssumme

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} \mathbf{p}}{(2\pi \hbar)^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} \exp[-\beta H(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\})].$$

Jede Impulsintegration liefert $\int \frac{d\mathbf{p}}{2\pi \hbar} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \sqrt{\frac{m kT}{2\pi \hbar^2}} \equiv \frac{1}{\lambda_T}$, was die **thermische de Broglie-**

Wellenlänge λ_T definiert. D.h.

$$Z_N = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} \exp \left\{ -\beta \left[\sum_i U(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \right\}.$$

Eine weitere exakte Auswertung ist nur in Spezialfällen (z.B. bei harmonischer Wechselwirkung) möglich. I.A. sind Approximationen oder Numerik (z. B. Monte-Carlo-Methoden) nötig. Diese werden im Folgenden an einigen Beispielen erläutert. Weiterhin werden die Wechselwirkungen in Festkörpern ausführlicher diskutiert.

6.2 Virialentwicklung

Genügend verdünnte Gase verhalten sich ideal, d.h. $P V = N kT$. Bei nicht-verschwindender Dichte $n = N/V$ führen Wechselwirkungen oder, wie in Kap. 5 gezeigt, die Bose- oder Fermi-Statistik zu Korrekturen. Dies ist die Aussage der Virialentwicklung, einer systematischen Entwicklung in der Dichte

$$\frac{P V}{N kT} = 1 + n B + n^2 C + \dots$$

Für anziehende Wechselwirkung ist der 1. Virialkoeffizient $B < 0$, für abstoßende gilt $B > 0$.

Eine Entwicklung in der Dichte entspricht einer Entwicklung in der Fugazität, $z = e^{\mu/kT} \ll 1$. Die großkanonische Zustandsdichte ist dann

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{N\mu/kT} = 1 + Z_1 e^{\mu/kT} + Z_2 e^{2\mu/kT} + \dots$$

Deutlich weiter führt es, eine Kumulanten-Entwicklung durchzuführen

$$Z_G = \exp [\tilde{Z}_1 e^{\mu/kT} + \tilde{Z}_2 e^{2\mu/kT} + \dots] = 1 + \tilde{Z}_1 e^{\mu/kT} + (\tilde{Z}_2 + \frac{1}{2} \tilde{Z}_1^2) e^{2\mu/kT} + \dots$$

Der Vergleich liefert $\tilde{Z}_1 = Z_1$, $\tilde{Z}_2 = Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2$, Die Kumulanten-Entwicklung liefert direkt das großkanonische Potenzial

$$\Omega(T, V, \mu) = -P V = -kT [\tilde{Z}_1 e^{\mu/kT} + \tilde{Z}_2 e^{2\mu/kT} + \dots]$$

Weiterhin gilt

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \tilde{Z}_1 e^{\mu/kT} + 2 \tilde{Z}_2 e^{2\mu/kT} + \dots$$

Die Kombination liefert $P V = kT [\langle N \rangle - \tilde{Z}_2 e^{2\mu/kT} + \dots] = kT [\langle N \rangle - \tilde{Z}_2 \langle N \rangle^2 / \tilde{Z}_1^2 + \dots]$ und

$$B = -V \tilde{Z}_2 / \tilde{Z}_1^2 = -V (Z_2 / Z_1^2 - 1/2).$$

Virialkoeffizient für ein klassisches Gas mit Paarwechselwirkung

Für ein klassisches System mit Hamilton-Funktion $H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ gilt

$$Z_1 = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 r \exp[-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}] = \frac{V}{\lambda_T^3}$$

$$Z_2 = \frac{1}{2!} \int \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^6} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \exp\{-\beta [\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]\} = \frac{1}{2} \frac{V}{\lambda_T^6} \int d^3 r e^{-\beta V(r)}$$

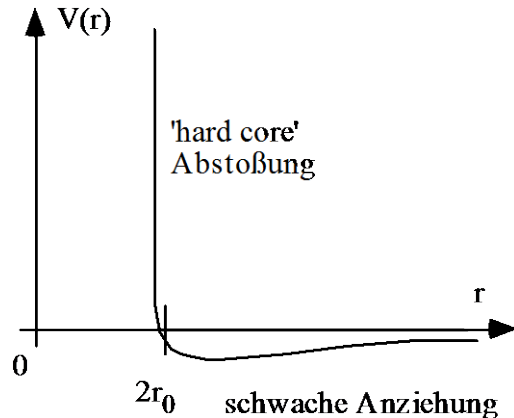
D.h. der 1. Virialkoeffizient ist daher

$$B = -\frac{1}{2} \int d^3 r [e^{-V(r)/kT} - 1].$$

Zur weiteren Auswertung betrachten wir ein Potenzial mit 'hard core' Abstoßung bei kurzen Abständen und schwacher Anziehung bei größeren Abständen

$$e^{-V(r)/kT} - 1 \approx \begin{cases} -1 & \text{für } r < 2r_0 \\ -V(r)/kT & \text{für } r > 2r_0 \end{cases}$$

Hier ist r_0 der Teilchenradius, d.h. der Abstand von zwei Teilchen ist mindestens $2r_0$. Damit ergibt sich



$$B(T) \approx \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 + \frac{1}{2kT} \int_{|r|>2r_0} d^3r V(r) \equiv b - \frac{a}{kT} \quad \text{mit } a, b > 0.$$

Der erste Beitrag, b , beschreibt das durch ein Teilchen für die anderen ausgeschlossene Volumen, während a die anziehende Wechselwirkung charakterisiert. Die Gasgleichung (mit $\langle N \rangle = N$, da die Fluktuationen klein sind) lautet also

$$PV = N kT \left(1 + b n - a \frac{n}{kT} \right).$$

Für hohe Temperaturen dominiert die Abstoßung, für tiefe die Anziehung.

Das van der Waals-Gas

Für geringe Dichten können wir die Virialentwicklung auch in der folgenden Form schreiben $PV + a n^2 V = N kT (1 + b n)$ bzw. $(P + a n^2) V (1 - b n) = N kT$. Dies führt zur bekannten van der Waals-Zustandsgleichung

$$\boxed{\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = N kT},$$

wobei, wie oben gezeigt, a mit der anziehenden Wechselwirkung bei größeren Abständen und b mit dem abstoßenden 'hard core' Potenzial zusammenhängen. Hier haben wir die van der Waals-Gleichung im Grenzfall kleiner Dichte hergeleitet, wo sie äquivalent zur Virialentwicklung ist. Sie wird aber i.A. aber auch bei größeren Dichten als sinnvoll angesehen, und beschreibt dann auch den Flüssig-Gas-Phasenübergang.

Quanteneffekte und Virialkoeffizient

Wir geben noch einmal eine einfache Herleitung des 2. Virialkoeffizienten, der von der Statistik herrührt (vergl. Bosonen und Fermionen im Kap. 5). Dazu betrachten wir ein **nicht-wechselwirkendes** Bose- oder Fermigas mit Energie $\mathbf{p}^2/2m$ und Spin s

$$\Rightarrow Z_1 = \sum_{\mathbf{p}\sigma} e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3}, \quad Z_2 = \sum_{\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma'} e^{-\beta(\mathbf{p}^2 + \mathbf{p}'^2)/2m}.$$

Die Einschränkung bei der Summation in Z_2 (symbolisiert durch den Strich) berücksichtigt, dass Vertauschen von $\mathbf{p}\sigma$ und $\mathbf{p}'\sigma'$ keinen neuen Zustand liefert. Dies hat unterschiedliche Konsequenzen für Fermionen und Bosonen. Für Fermionen müssen wir gleiche Zustände ausschließen. D.h.

$$\sum_{\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma'} \dots = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma \neq \mathbf{p}'\sigma'} \dots = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma} \sum_{\mathbf{p}'\sigma'} \dots - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma = \mathbf{p}'\sigma'} \dots$$

Für Bosonen ist Doppelbesetzung möglich, und die Diagonalterme tragen bei,

$$\sum_{\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma'} \dots = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma \neq \mathbf{p}'\sigma'} \dots + \sum_{\mathbf{p}\sigma = \mathbf{p}'\sigma'} \dots = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma} \sum_{\mathbf{p}'\sigma'} \dots + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma = \mathbf{p}'\sigma'} \dots$$

$$\Rightarrow Z_2 = \frac{1}{2} Z_1^2 \pm \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma} e^{-\beta \frac{2\mathbf{p}^2}{2m}} \quad \text{für } \begin{array}{l} \text{Bose} \\ \text{Fermi} \end{array} \text{ Statistik}$$

$$\Rightarrow \tilde{Z}_2 = Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 = \pm \frac{(2s+1)}{2} \sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta \frac{2\mathbf{p}^2}{2m}} = \pm \frac{(2s+1)}{2} \frac{V}{2^{3/2} \lambda_T^3}.$$

Der Faktor $2^{3/2}$ im Nenner des letzten Ausdruckes rührt davon her, dass wir das bekannte Impulsintegral mit der Masse $m/2$ auswerten müssen. Der Virialkoeffizient ist also $B = -\frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}(2s+1)}$ und hat entgegengesetztes Vorzeichen für $\begin{array}{l} \text{Bose} \\ \text{Fermi} \end{array}$ Teilchen. Damit finden wir das Ergebnis wieder, was wir in Kap. 5 für das Bose- und das Fermi-Gas hergeleitet hatten,

$$PV = NkT \left[1 \mp n \frac{1}{(2s+1) 2^{5/2}} \lambda_T^3 \right].$$

Die Bose-Statistik liefert eine effektive Anziehung, die Fermi-Statistik dagegen eine effektive Abstoßung ("statistisches Potenzial").

6.3 Spin-Modelle mit Wechselwirkung

Ein wichtiges und gründlich studiertes Beispiel wechselwirkender Systeme sind die Spin-Modelle. Wir betrachten ein d -dimensionales Gitter von Spins, z.B. einen Festkörper, wobei an jedem Gitterplatz (nummeriert mit $i = 1, \dots, N$) ein Spin \hat{S}_i sitzt. Zur Erinnerung: Die Spins sind

Operatoren mit den für Spins typischen Vertauschungsrelationen. Wir können Spin-1/2-Operatoren durch Pauli-Matrizen darstellen, $\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{1}{2} (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$, mit

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Der Einfachheit halber setzen wir hier und im folgenden $\hbar=1$. Die Eigenwerte von $\hat{\mathbf{S}}^2$ sind $S(S+1)$, die einer der Komponenten, z.B. die von $\hat{\mathbf{S}}_z$ sind $m = -S, -S+1, \dots, +S$. Jeder Spin hat ein magnetisches Moment $\hat{\mathbf{M}} = \mu_0 \hat{\mathbf{S}}$ mit $\mu_0 = g \mu_B$, wobei $\mu_B = e\hbar/2mc$ das Bohr'sche Magneton und g das gyromagnetische Verhältnis ist, für Elektronenspins gilt $g = 2$. Entsprechend hat ein Spin in einem Magnetfeld \mathbf{H} die Energie $H_{\mathbf{H}} = -\mu_0 \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{H}$. Außerdem gibt es eine Wechselwirkung zwischen Paaren von Spins von der Form $H_{\text{int}} = -J \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j$. Ein Gitter solcher Spins mit Nächster-Nachbar-Wechselwirkung ist beschrieben durch das **Heisenberg-Modell**

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i$$

Für positive J wird eine parallele, für negative J eine antiparallele Ausrichtung benachbarter Spins begünstigt. Die Summation über $\langle i,j \rangle$ ist über alle nächste Nachbar-Paare i und j . Jeder Gitterplatz hat z Nachbarn. (Für ein kubisches Gitter in d Dimensionen ist $z = 2d$.)

Die Ursache einer solchen Wechselwirkung könnte die Dipol-Dipol Wechselwirkung sein. Die ist aber im allgemeinen sehr schwach. Von Bedeutung ist dagegen die **Austausch-Wechselwirkung**, die eine Konsequenz der Coulomb-Wechselwirkung und des Pauli-Prinzips ist. Um dies zu erläutern, betrachten wir 2 Fermionen jeweils mit Spin $S=1/2$. Der Gesamtspin beider Teilchen ist $\hat{\mathbf{S}}_G = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$. Die Gesamtwellenfunktion (Bahn- mal Spinzustand) muss ungerade sein beim Vertauschen der beiden Teilchen.

Gesamtspin	Bahnwellenfunktion	Energieeigenwert
$S_G = 1$ Triplett, gerade	ungerade	E_0
$S_G = 0$ Singulett, ungerade	gerade	E_1

Abhängig vom Spinzustand ist die Bahnwellenfunktion ungerade oder gerade. Für letzteres ist aber die Coulomb-Abstoßung stärker und der Energieeigenwert größer, $E_1 > E_0$. Die Energie für beide Zustände können wir schreiben als $E = E_1 - \frac{1}{2}(E_1 - E_0) S_G (S_G + 1)$. Das Produkt $S_G(S_G+1)$ ist aber gerade der Eigenwert des Operators $\hat{\mathbf{S}}_G^2$, den wir wie folgt umschreiben

$$\hat{\mathbf{S}}_G^2 = (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2 = 2 \cdot S(S+1) + 2 \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$$

Damit finden wir für die Energie $E = \text{const} - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ mit $J = E_1 - E_0$, und wir erkennen die oben angegebene spinabhängige Wechselwirkungsenergie.

Im Sinne des oben diskutierten (die Wechselwirkung der Spins ist durch die Quantenmechanik begründet) ist das Heisenberg-Modell ein quantenmechanisches Modell. Oft wird es aber auch als ein **klassisches** Modell verwendet. Dann sind die "Spins" 3-dimensionale Vektoren (Zahl der Komponenten, $n=3$) mit festem Betrag. Formal ist dies realisiert als Grenzfall, wenn der Spin pro Gitterplatz sehr groß ist, $S \rightarrow \infty$. Dann führen wir als neue Variable den klassischen, normierten Vektor $\vec{S}_i = \hat{S}_i / \sqrt{S(S+1)}$ ein, und es gilt (mit neu definierten Konstanten J und μ)

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mu H \sum_i \vec{S}_i \quad \text{mit} \quad |\vec{S}_i| = 1.$$

U.U. spielt aber auch nur die z -Komponente des Spin-1/2 Teilchens eine Rolle $S_{iz} = \frac{1}{2} \sigma_i$ mit $\sigma_i = \pm 1$. Dies führt zum so genannten **Ising-Modell** (eine Komponente, $n=1$)

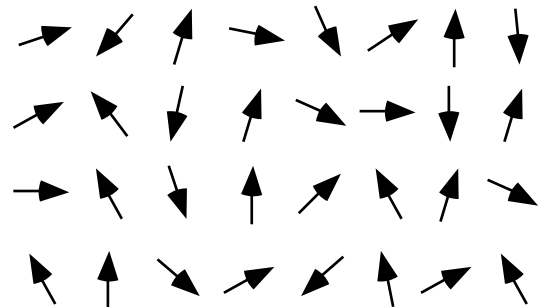
$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \cdot \sigma_j - \mu H \sum_i \sigma_i, \quad \sigma_i = \pm 1$$

Die Zustände des Ising-Modells $\sigma_i = \pm 1$ können durch Vektoren 'auf' und 'ab' dargestellt werden

$$\begin{array}{ccccccc} 1 & 2 & 3 & \dots & & & N \\ \uparrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow & & \downarrow & \downarrow & \downarrow \end{array}$$

Zwar haben wir hier das Ising-Modell als Spezialfall des Heisenberg-Modells eingeführt. Es ist aber auch ein Modell für viele andere Probleme, die durch zwei mögliche Zustände pro Gitterplatz charakterisiert sind. Das Ising-Modell ist eines der einfachsten und daher ausgiebig untersuchten Modelle mit Wechselwirkung.

Manchmal spielt nur die Projektion des Spins auf die xy -Ebene eine Rolle. Das so erhaltene Modell ist das **XY-Modell** (hier ohne Feld und klassisch). Die Variablen sind dann Einheitsvektoren in der Ebene (S_{xi}, S_{yi}) mit $S_{xi}^2 + S_{yi}^2 = 1$ (zwei Komponenten, $n=2$), deren Richtung auch beschrieben werden kann durch die Winkel φ_i . Damit gilt



$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_{xi} S_{xj} + S_{yi} S_{yj}) = -K \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\varphi_i - \varphi_j)$$

6.4 Das 1-dimensionale Ising-Modell

Für eine Kette von „Ising-Spins“ mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung gilt

$$\frac{H}{kT} = -j \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad \text{mit } j = \frac{J}{kT} \quad \text{und } h = \frac{\mu H_z}{kT}.$$

In $d=1$ (auch in $d=2$ für $h=0$) kann das Ising-Modell exakt gelöst werden. Dies demonstrieren wir an zwei Beispielen:

a) Rekursionsmethode für $h=0$

Wir betrachten zunächst eine offene Kette ohne Feld

$$Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left\{ j \sum_{i=2}^N \sigma_{i-1} \sigma_i \right\}.$$

Z_N lässt sich rekursiv bestimmen:

$$\begin{aligned} Z_1 &= 2 \\ Z_N &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} \exp \left\{ j \sum_{i=2}^{N-1} \sigma_{i-1} \sigma_i \right\} \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp(j \sigma_{N-1} \sigma_N) \\ &= Z_{N-1} 2 \cosh j \quad \text{für } N \geq 2. \end{aligned}$$

$$\Rightarrow Z_N = 2 (2 \cosh j)^{N-1}.$$

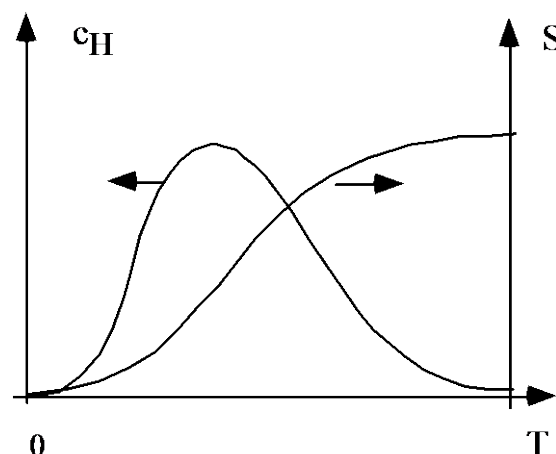
Die freie Energie (genauer freie Enthalpie, da sie von den intensiven Variablen T und \mathbf{H} und der extensiven Teilchenzahl N abhängt) ist dann

$$G(T, H_z = 0, N) = -kT \ln Z_N = -kT [N \ln 2 + (N-1) \ln \cosh \frac{J}{kT}].$$

D.h.

$$\begin{aligned} S(T, H_z = 0, N) &= -\frac{\partial G}{\partial T} \\ &= k \left[N \ln 2 + (N-1) \ln \cosh \frac{J}{kT} \right. \\ &\quad \left. - (N-1) \frac{J}{kT} \tanh \frac{J}{kT} \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{und } C_H(T, H_z=0) &= T \frac{\partial S}{\partial T} \\ &= k (N-1) \left(\frac{J}{kT} \frac{1}{\cosh(J/kT)} \right)^2. \end{aligned}$$



b) Transfermatrixmethode

Als nächstes betrachten wir ein 1-d Ising-Modell auf einem Ring, d.h. mit periodischen Randbedingungen $\sigma_{N+1} = \sigma_1$, mit von Null verschiedenem Feld $h \neq 0$. Wir spalten H auf wie folgt

$$\frac{H}{kT} = - \sum_{i=1}^N j \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{h}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \equiv \sum_{i=1}^N U(\sigma_i, \sigma_{i+1})$$

$$\Rightarrow Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{-U(\sigma_1, \sigma_2)} e^{-U(\sigma_2, \sigma_3)} \dots e^{-U(\sigma_N, \sigma_1)}.$$

Wir führen nun die **Transfermatrix** ein

$$e^{-U(\sigma, \sigma')} = T_{\sigma\sigma'} \quad ; \quad T = \begin{pmatrix} e^{j+h} & e^{-j} \\ e^{-j} & e^{j-h} \end{pmatrix}.$$

Damit lässt sich die Zustandssumme in der Form eines Matrixproduktes schreiben

$$Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} T_{\sigma_1\sigma_2} T_{\sigma_2\sigma_3} \dots T_{\sigma_N\sigma_1},$$

und wegen der Summation über die äußeren Indizes als Spur $Z_N = \text{tr } T^N$. Zur weiteren Auswertung diagonalisieren wir T

$$T = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \lambda_{1,2} = e^j \left[\cosh h \pm (\sinh^2 h + e^{-4j})^{1/2} \right].$$

$$\text{Damit gilt} \quad Z_N = \text{tr } T^N = \text{tr} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N.$$

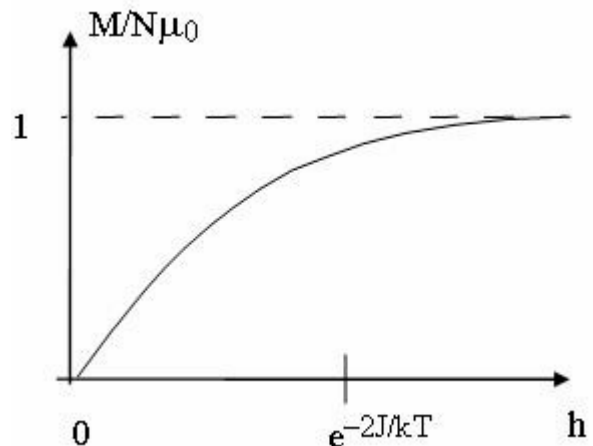
(Für $H_z \rightarrow 0$ ist $\lambda_{1,2} = e^j \pm e^{-j}$. D.h. der Ring unterscheidet sich geringfügig von der oben behandelten offenen Kette.) Für $N \rightarrow \infty$ dominiert der größere der Eigenwerte $\lambda_1^N \gg \lambda_2^N$. Daher gilt

$$Z_N = \lambda_1^N$$

$$G(T, H_z, N) = -N kT \ln \lambda_1.$$

Die Magnetisierung ist also

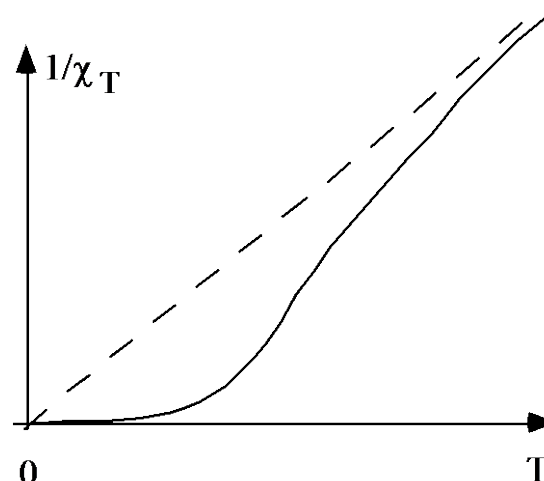
$$\begin{aligned} M(T, H_z, N) &= - \frac{\partial G(T, H_z, N)}{\partial H_z} \\ &= N \mu \frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4j}}} \end{aligned}$$



und die Suszeptibilität

$$\begin{aligned}\chi_T &= \left. \frac{\partial M(T, H_z, N)}{\partial H_z} \right|_{H_z=0} \\ &= \frac{N\mu^2}{kT} e^{2J/kT}.\end{aligned}$$

Die Suszeptibilität hat eine wesentliche Singularität bei $T = 0$. Wir werden bei der Diskussion von Phasenübergängen darauf zurückkommen.



Die Suszeptibilität hängt mit der Korrelationsfunktion zusammen

$$\chi_T = \frac{\mu^2}{kT} \sum_{i,j=1}^N \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \Big|_{H_z=0} \quad (\text{Übungsaufgabe}).$$

Wir haben oben gesehen, dass das 1-dimensionale Ising-Modell bei $T \neq 0$ **keine spontan geordnete Phase** hat. Nur bei $T = 0$ sind alle Spins auch ohne Feld parallel ausgerichtet. Das mag zunächst verwunderlich erscheinen, da der Zustand $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\dots$, d.h. $\sigma_i = +1$ für alle i , die niederste Energie hat (entartet mit $\sigma_i = -1$ für alle i). Aber dieser Zustand hat nicht die niedrigste freie Enthalpie $G = E - TS$. Um dies zu zeigen, betrachten wir eine Konfiguration wie $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$, wo die Spins eines Teils der Kette umgedreht sind. Die Trennwand zwischen den beiden Bereichen erhöht die Energie um $\Delta E = 2J$, sie kann aber an N Stellen liegen. Der Entropiegewinn ist $\Delta S = k \ln N$. Dies bedeutet, dass bei $T \neq 0$ die freie Enthalpie des Systems durch die Trennwand abgesenkt ist. In Kapitel 9 werden wir weitere Systeme, auch das Ising-Modell, in mehr als 1 Dimension untersuchen. Dort werden wir Phasenübergänge und spontan geordnete Phasen auch bei endlichen Temperaturen finden.

6.5 Cluster-Entwicklung

Hier betrachten wir das Ising-Modell in d Dimension auf einem rechtwinkligen Gitter mit Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn $\langle i,j \rangle$ für $H_z = 0$. (Zur Unterscheidung der verschiedenen Symbole schreiben die dimensionslose Kopplung als $K=J/kT$.) Dann ist

$$Z_N(T, H_z = 0) = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{\langle i,j \rangle} e^{K\sigma_i\sigma_j}$$

Da $(\sigma_i \sigma_j)^2 = 1$ gilt $e^{K\sigma_i\sigma_j} = \cosh K + \sigma_i \sigma_j \sinh K = \cosh K [1 + \sigma_i \sigma_j \tanh K]$. Damit wird die Zustandssumme

$$Z_N(T,0) = (\cosh K)^P \sum_{\{\sigma\}} \prod_{\langle i,j \rangle} (1 + \sigma_i \sigma_j \tanh K)$$

P ist die Zahl der nächste Nachbar Paare $\langle i,j \rangle$. Abgesehen von Randeffekten gilt $P = N z/2$, wobei z die Koordinationszahl ist.

$$\Rightarrow Z_N(T,0)/(\cosh K)^P = \sum_{\sigma_1=-1}^1 \sum_{\sigma_2=-1}^1 \dots \sum_{\sigma_N=-1}^1 \{ 1 + \tanh K (\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_1 \sigma_{n+1} + \dots) + \tanh^2 K (\sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_3 + \dots) + \tanh^3 K (\sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_3 \sigma_4 + \dots) + \tanh^4 K (\sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_{n+2} \sigma_{n+2} \sigma_{n+1} \sigma_{n+1} \sigma_1 + \dots + \dots) \}.$$

Alle 'Cluster' kommen vor, in jedem Cluster jede Bindung nur einmal. Offene Cluster geben keinen Beitrag wegen der Summation über $\sigma_i = \pm 1$ eines offenen Endes. Geschlossene Cluster liefern 1, da jedes σ_i quadriert vorkommt. D.h.

$$Z_N(T,0)/(\cosh K)^P = \sum_{\sigma_1=-1}^1 \dots \sum_{\sigma_N=-1}^1 \{ 1 + (\tanh K)^4 \cdot (\text{Anzahl der geschlossenen 4-er Cluster}) + (\tanh K)^6 \cdot (\text{Anzahl der geschlossenen 6-er Cluster}) + \dots \}.$$

Beispiel:

a) Die 1-dimensionale offene Ising-Kette hat keine geschlossenen Cluster

$$\Rightarrow Z_N = (\cosh K)^{N-1} 2^N.$$

b) Die 1-dimensionale geschlossene Ising-Kette hat genau ein Cluster der Länge N

$$\Rightarrow Z_N = (\cosh K)^N 2^N [1 + (\tanh K)^N] = 2^N [(\cosh K)^N + (\sinh K)^N].$$

c) Die Cluster-Methode erlaubt es, das 2-dimensionale Ising-Modell exakt zu lösen (siehe Appendix B von Stanley oder Feynman 'Statistical Mechanics').

6.6 Variationsmethoden

Problem: Gegeben sei ein Hamilton-Operator (oder Funktion) H , zu kompliziert um $Z = \text{tr } e^{-\beta H}$ und $F = -kT \ln Z$ exakt zu bestimmen.

Voraussetzungen: – Wir können ein verwandtes Problem charakterisiert durch H_α lösen, wobei α ein (oder mehrere) Variationsparameter ist:

$$Z_\alpha = \text{tr } e^{-\beta H_\alpha}, \quad F_\alpha = -kT \ln Z_\alpha .$$

– Außerdem können wir $\langle H \rangle_{H_\alpha} = \frac{1}{Z_\alpha} \text{tr } \{ H e^{-\beta H_\alpha} \}$ bestimmen.

Dann gilt $F \leq F_\alpha + \langle H - H_\alpha \rangle_{H_\alpha}$ (Beweis folgt)

Insbesondere können wir den (oder die) Variationsparameter α variieren und das Minimum der rechten Seite suchen:

$$F^* = \text{Min}_\alpha \left\{ F_\alpha + \langle H - H_\alpha \rangle_{H_\alpha} \right\} .$$

Dann gilt noch immer $F \leq F^*$, und F^* stellt die beste obere Schranke dar innerhalb der Klasse, die durch die Menge der H_α gegeben ist.

Beweis von $F \leq F_\alpha + \langle H - H_\alpha \rangle_{H_\alpha}$

a) Wir betrachten das Funktional

$$f(\rho) = \text{tr } \{ \rho H \} + \frac{1}{\beta} \text{tr } \{ \rho \ln \rho \}$$

für beliebige, normierte Dichtematrizen ρ . Wir variieren ρ und suchen das Minimum von $f(\rho)$: $\text{Min}_\rho \{ f(\rho) \} \Big|_{\rho=\bar{\rho}}$ unter der Nebenbedingung $\text{tr } \rho = 1$ (Lagrange Multiplikator γ). Dies erfordert

$$0 = \delta \{ f(\rho) + \gamma (\text{tr } \rho - 1) \} \Big|_{\rho=\bar{\rho}} = \text{tr } \left\{ \delta \rho \left[H + \frac{1}{\beta} (1 + \ln \rho) + \gamma \right] \right\} \Big|_{\rho=\bar{\rho}}$$

was erfüllt ist durch $\bar{\rho} = \frac{1}{\text{tr } e^{-\beta H}} e^{-\beta H}$. Die 2. Ableitung ist $\delta^2 f \Big|_{\rho=\bar{\rho}} = \text{tr} \left(\frac{1}{\beta \bar{\rho}} \delta^2 \rho \right) \geq 0$. d.h. wir

haben ein Minimum gefunden. Im Minimum nimmt das Funktional $f(\rho)$ den folgenden Wert an

$$\begin{aligned} f(\bar{\rho}) &= \frac{\text{tr } H e^{-\beta H}}{\text{tr } e^{-\beta H}} + \frac{1}{\beta} \frac{1}{\text{tr } e^{-\beta H}} \text{tr} \left\{ e^{-\beta H} [-\beta H - \ln \text{tr } e^{-\beta H}] \right\} \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \text{tr } e^{-\beta H} = -kT \ln Z = F . \end{aligned}$$

Für $\rho = \bar{\rho}$ ist also $f(\bar{\rho})$ gerade gleich der thermodynamischen freien Energie F .

b) Wir wählen nun $\rho = \rho_\alpha = \frac{e^{-\beta H_\alpha}}{\text{tr} e^{-\beta H_\alpha}}$ und variieren α . Dies bedeutet, dass die Menge der ρ_α nur ein Teil aller möglichen ρ ist. Das bedeutet, dass $f(\rho_\alpha) \geq f(\bar{\rho}) = F$ also $f(\rho_\alpha)$ größer ist als die freie Energie. Wir können noch schreiben

$$\begin{aligned} f(\rho_\alpha) &= \text{tr} \rho_\alpha H + \frac{1}{\beta} \text{tr} (\rho_\alpha \ln \rho_\alpha) \\ &= \text{tr} \rho_\alpha H_\alpha + \frac{1}{\beta} \text{tr} (\rho_\alpha \ln \rho_\alpha) + \text{tr} \rho_\alpha (H - H_\alpha) \\ &= F_\alpha + \langle H - H_\alpha \rangle_{H_\alpha} . \end{aligned}$$

Bemerkungen:

- Eine gute Schranke erfordert eine gute Wahl von H_α .
- Es gibt weitere Variationsprinzipien, z.B. auch eine untere Schranke, $F_\alpha + \langle H - H_\alpha \rangle_H \leq F$.

6.7 Numerische Monte Carlo-Methoden

Man könnte versuchen, die Zustandssumme z.B. des Ising-Modells und Mittelwerte

$$Z = \sum_s e^{-\beta H(s)} , \quad \langle f \rangle = \sum_s \rho(s) f(s) , \quad \rho(s) = \frac{e^{-\beta H(s)}}{Z} ,$$

numerisch zu bestimmen, indem man über alle Konfigurationen $s = \{\sigma_i\}$ summiert und jeweils mit dem entsprechenden Gewichtungsfaktor $\rho(s)$ multipliziert. Das Problem ist aber die extrem hohe Zahl von Konfigurationen. Zum Beispiel hat in 3 Dimensionen schon ein kleines System von $10 \times 10 \times 10$ Gitterplätzen $2^{1000} \sim 10^{300}$ verschiedene Zustände, und alleine das Abzählen der Zustände würde mehr als astronomische Zeiten in Anspruch nehmen. Abhilfe bietet die Monte Carlo Methode: Dafür wählen wir eine geeignete Folge $\{s_n\}$, $n = 1, \dots, N$ von Zuständen, die mit der Wahrscheinlichkeit $\rho(s_n)$ vorkommen und bestimmen

$$\langle f \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(s_n)$$

Metropolis-Algorithmus (Markov-Kette)

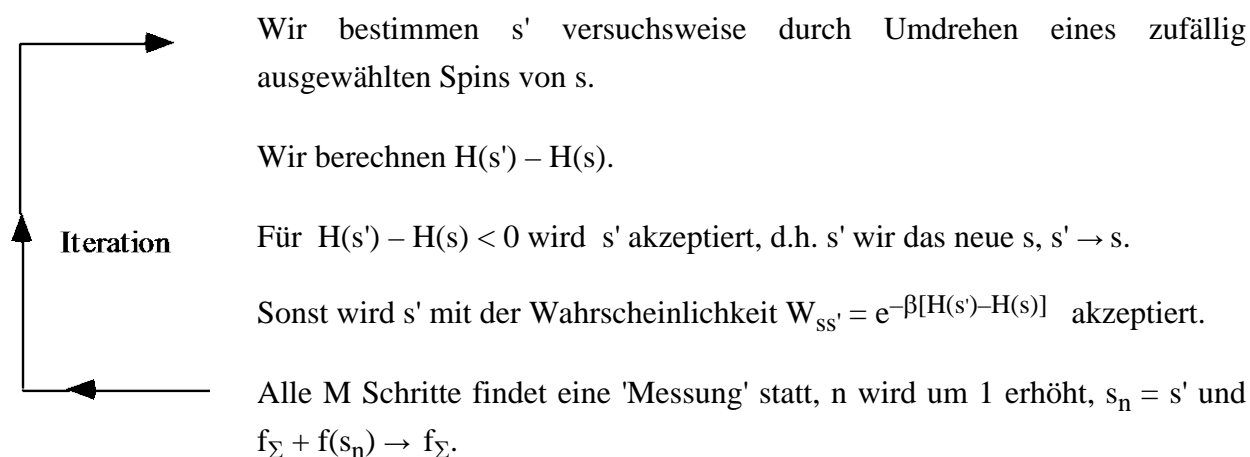
Wir könnten im Prinzip Spinkonfigurationen s_n durch einen Algorithmus zufällig bestimmen lassen, der so gewählt ist, dass die Konfigurationen mit der Wahrscheinlichkeit $\rho(s_n)$ realisiert werden. Es ist aber weit günstiger, die Spinkonfigurationen in jedem Schritt ($s \rightarrow s'$) in einer Weise zu verändern, die charakterisiert sind durch Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{ss'}$. Wenn die $W_{ss'}$ die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts ('detailed balance') erfüllen

$$\frac{W_{ss'}}{W_{s's}} = \frac{\rho(s')}{\rho(s)} = e^{-\beta[H(s')-H(s)]},$$

kommen die gewählten Konfigurationen mit der korrekten Wahrscheinlichkeit $\rho(s)$ vor. (Vergleiche die Überlegungen im Zusammenhang mit der master Gleichung.)

Wir gehen also wie folgt vor:

Wir starten bei $n=0$ von einer beliebigen Konfiguration $s = s_0$ und setzen $f_\Sigma = 0$.



Nach N Messungen bestimmen wir den Mittelwert $\langle f \rangle = f_\Sigma / N$.

Bemerkungen:

1) Die MC Schritte können beliebig gewählt werden. Das Verfahren konvergiert immer, aber die Geschwindigkeit kann verschieden sein. Beispiele sind das Umdrehen eines Spins (dafür ist die Berechnung von $H(s') - H(s)$ besonders einfach und schnell), Austauschen zweier Spins oder globalere Änderungen. Oft wählt man eine Kombination verschiedener Schritte. Die Versuchsrate für den Übergang $s \rightarrow s'$ und für den umgekehrten Übergang $s' \rightarrow s$ müssen gleich sein.

2) Beim Metropolis-Algorithmus ist $W_{ss'} = 1$ für $H(s') < H(s)$ und sonst $W_{ss'} = e^{-\beta[H(s')-H(s)]}$. D.h. die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts ist erfüllt.

3) Um bei $H(s') - H(s) > 0$ zu entscheiden, ob s' akzeptiert wird, erzeugen wir mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators (RNG) eine Zufallszahl r aus dem Intervall $[0,1]$. Wenn $r < e^{-\beta[H(s')-H(s)]}$, wird der Schritt akzeptiert, und s' wird die neue Ausgangskonfiguration s . Ansonsten wird die Konfiguration nicht verändert.

4) Die Anfangskonfiguration s_0 kann beliebig gewählt werden, aber das System muss zunächst ins Gleichgewicht kommen. D. h. die ersten N_0 ($\sim 10^4$) Schritte werden nicht zur Berechnung der Mittelwerte genutzt.

5) Die 'Messung' $f_{\Sigma} + f(s_n) \rightarrow f_{\Sigma}$ wird nicht nach jedem sondern nach jeweils M Schritten durchgeführt, um effektiv unabhängige Messungen zu realisieren.

6) Es bleibt ein statistischer Fehler, der nur langsam verschwindet, bei N Messungen

$$\Delta f = \left[\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (f(s_n) - \langle f \rangle)^2 \right]^{1/2} = O(N^{-1/2}).$$

7) 'Finite size scaling': Die Rechnung wird für endliche System zunehmender Größe durchgeführt, bis sich Konvergenz als Funktion der Systemgröße abzeichnet.

6.8 Feynman'sche Pfadintegrale und Quanten-Monte-Carlo-Methoden

Literatur:

- R.P. Feynman and A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill, New York 1965
- L.S. Schulman, *Techniques and Applications of Path Integrals*, John Wiley & Sons, 1981
- F.W. Wiegand, *Introduction to Path-Integral Methods in Physics and Polymer Science*, World Scientific, 1986

Wir betrachten ein quantenmechanisches Teilchen mit Hamilton-Operator $H = T + V = \frac{p^2}{2m} + V(x)$.

Wir können auch ein N-Teilchen-System betrachten; in dem Fall stehen p und x für die 3N Impuls-Komponenten und Koordinaten, $p = \{\mathbf{p}_i\}$, $x = \{\mathbf{r}_i\}$ mit $i = 1, \dots, N$, und $V(x)$ beschreibt sowohl das externe Potenzial als auch die Wechselwirkung der Teilchen untereinander. Die Zustandssumme $Z = \text{tr} e^{-\beta H}$ lässt sich als Pfadintegral darstellen. Die Pfadintegraldarstellung wurde zunächst von Feynman für quantenmechanische Propagatoren der Form

$$K(x', t_f; x, t_i) = \langle x' | e^{-iH(t_f - t_i)/\hbar} | x \rangle$$

entwickelt. (Hier wurde angenommen, dass H zeitunabhängig ist, der Formalismus kann aber ebenso für zeitabhängige Probleme entwickelt werden). Dieser Propagator ist die Amplitude eines quantenmechanischen Teilchens zur Zeit t_f am Ort x' , wenn dieses Teilchen zur Zeit t_i am Ort x war. Mit seiner Hilfe können wir die Zeitentwicklung eines beliebigen Zustands beschreiben

$$\psi(x', t_f) = \langle x' | \psi(t_f) \rangle = \int dx \langle x' | e^{-iH(t_f - t_i)/\hbar} | x \rangle \langle x | \psi(t_i) \rangle = \int dx K(x', t_f; x, t_i) \psi(x, t_i).$$

Beachten Sie den Wechsel von allgemeinen Zuständen $|\psi(t)\rangle$ zu Zuständen in der Ortsdarstellung $\psi(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle$ und die Vollständigkeitsrelation $\int dx |x\rangle \langle x| = 1$, mit den Ortseigenfunktionen $\hat{x} |x\rangle = x |x\rangle$. Diese formalen Schritte werden wir im Folgenden mehrfach benutzen.

Die Zustandssumme $Z = \text{tr } e^{-\beta H} = \int dx_0 \langle x_0 | e^{-\beta H} | x_0 \rangle$ hat eine ähnliche Form wie der Propagator, wenn wir $i(t_f - t_i)$ durch β/\hbar ersetzen. Also hat β/\hbar die Bedeutung einer "imaginären Zeit". Im Folgenden wird gezeigt, dass die Spur als ein Pfadintegral in imaginärer Zeit dargestellt werden kann. Mit der oben angegebenen Notation gilt die Herleitung sowohl für ein einzelnes Teilchen als auch für ein N-Teilchen-System.

Wir verwenden zunächst die "Trotter Formel". Dazu spalten wir $e^{-\beta H}$ auf in eine große Zahl n von gleichen Faktoren auf

$$e^{-\beta H} = \lim_{n \rightarrow \infty} (e^{-\varepsilon(T+V)})^n \quad \text{mit } n \varepsilon = \beta.$$

In jedem einzelnen Term können wir schreiben $e^{-\varepsilon(T+V)} = e^{-\varepsilon T} e^{-\varepsilon V} + O(\varepsilon^2)$, da der Fehler von der Ordnung ε^2 klein ist. (I. A. wäre diese Art Aufspaltung durch die Baker-Hausdorff-Formel beschrieben.)

Als nächstes führen wir $n-1$ vollständige Sätze von Ortseigenfunktionen $|x_k\rangle$ und n Sätze von Impulseigenfunktionen $|p_k\rangle$ ein

$$\begin{aligned} Z = \int dx_0 \lim_{n \rightarrow \infty} & \left(\int dx_{n-1} \dots \int dx_2 \int dx_1 \right) \left(\int dp_{n-1} \dots \int dp_2 \int dp_0 \right) \\ & \langle x_0 | e^{-\varepsilon T} | p_{n-1} \rangle \langle p_{n-1} | e^{-\varepsilon V} | x_{n-1} \rangle \dots \\ & \dots \langle x_2 | e^{-\varepsilon T} | p_1 \rangle \langle p_1 | e^{-\varepsilon V} | x_1 \rangle \langle x_1 | e^{-\varepsilon T} | p_0 \rangle \langle p_0 | e^{-\varepsilon V} | x_0 \rangle. \end{aligned}$$

Achtung: der hier eingeführte Index $k = 1, \dots, n$ ist **nicht** der Teilchenzahlindex. Bei N Teilchen steht x_k für $3N$ Koordinaten $\mathbf{r}_{i,k}$.

Die Reihenfolge ist so gewählt, dass $e^{-\varepsilon V}$ immer auf einen Ortseigenzustand und $e^{-\varepsilon T}$ immer auf einen Impulseigenzustand wirkt. Darum gilt einfach

$$e^{-\varepsilon V} |x_k\rangle = |x_k\rangle e^{-\varepsilon V(x_k)} \quad \text{und} \quad e^{-\varepsilon T} |p_k\rangle = |p_k\rangle e^{-\varepsilon p_k^2/2m}.$$

Weiterhin gilt für die Impulseigenzustände in der Ortsdarstellung (analog zu oben)

$$\langle p_k | x_k \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip_k x_k/\hbar}, \quad \text{bzw. für } N \text{ Teilchen } \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N/2}} e^{-i\sum_i \mathbf{p}_{i,k} \mathbf{x}_{i,k}/\hbar}.$$

Damit wird (abgesehen von Vorfaktoren) mit $x_n = x_0$

$$Z \propto \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\prod_{k=0}^{n-1} \int dx_k \right) \left(\prod_{k=0}^{n-1} \int dp_k \right) \exp \left\{ -\varepsilon \sum_{k=0}^{n-1} \left[\frac{p_k^2}{2m} + i p_k \frac{x_{k+1} - x_k}{\varepsilon \hbar} + V(x_k) \right] \right\}.$$

Die Gauß'schen p_k -Integrationen können nun ausgeführt werden. Dies liefert für jedes k

$$\int dp_k \exp \left\{ -\varepsilon \left[\frac{p_k^2}{2m} + i p_k \frac{x_{k+1} - x_k}{\varepsilon \hbar} \right] \right\} = \left(\frac{m}{2\pi \varepsilon \hbar} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\varepsilon \frac{m}{2} \frac{(x_{k+1} - x_k)^2}{(\varepsilon \hbar)^2} \right\}.$$

Die Zustandssumme wird also (bis auf Konstanten)

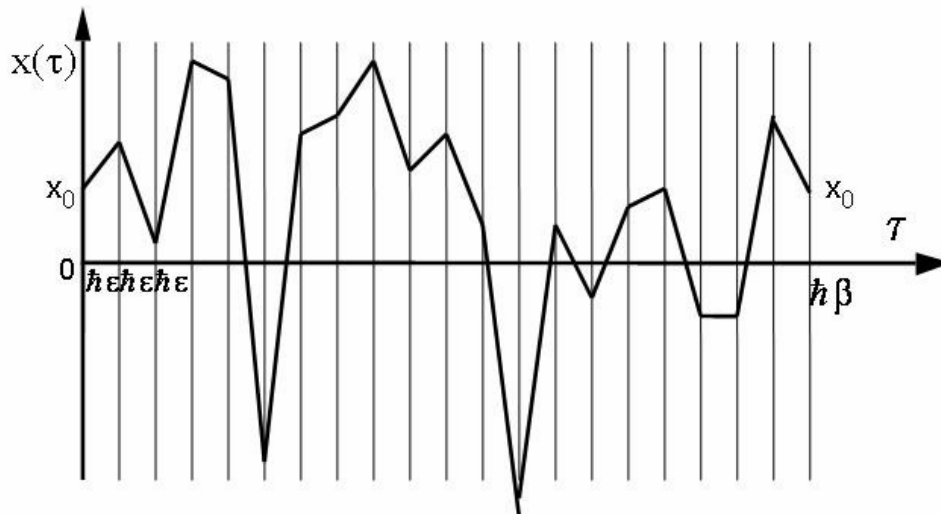
$$Z \propto \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\prod_{k=0}^{n-1} \int dx_k \right) \exp \left\{ -\varepsilon \left[\sum_{k=0}^{n-1} \frac{m}{2} \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\varepsilon \hbar} \right)^2 + V(x_k) \right] \right\}.$$

Diesen Ausdruck können wir nun symbolisch als "Pfadintegral" in imaginärer Zeit $0 \leq \tau \leq \hbar\beta$ umschreiben

$$Z = \int_{x(0)=x_0}^{x(\hbar\beta)=x_0} Dx(\tau) \exp(-S_E[x(\tau)] / \hbar),$$

wobei wir die "Euklid'sche" Wirkung in imaginären Zeiten eingeführt haben

$$S_E[x(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left[\frac{m}{2} \dot{x}^2(\tau) + V(x(\tau)) \right].$$



Das Pfadintegral $\int Dx(\tau)$ ist definiert durch das oben angegebene n -fache Integral über die vollständigen Sätze von Ortseigenfunktionen $|x_k\rangle \langle x_k|$ zu allen Zeiten $\tau = k \varepsilon \hbar$, die "Zeitableitung" durch $\dot{x}(\tau) = [x(\tau + \varepsilon \hbar) - x(\tau)] / \varepsilon \hbar$ und das Integral über imaginäre Zeiten entsprechend. Die formalen Ausdrücke lassen sich durch Bild eines Pfades darstellen.

Die analoge Umformung für den Zeitentwicklungsoperator liefert eine ähnliche Form (siehe die angegebene Literatur), dann ist aber die Wirkung durch den üblichen Ausdruck (und übliches relatives Vorzeichen) gegeben

$$S[x(t)] = \int_{t_i}^{t_f} dt \left[\frac{m}{2} \dot{x}^2(t) - V(x(t)) \right] .$$

Nur wenige physikalische Probleme lassen sich nach der Umschreibung als Pfadintegral exakt auswerten. Dazu gehört natürlich der harmonische Oszillator oder ein Ensemble von Oszillatoren. Jedoch hilft die Pfadintegraldarstellung bei der Begriffsbildung. Z. B. im (häufig wichtigen) semiklassischen Grenzfall (formal für $\hbar \rightarrow 0$) ist der klassische Pfad, für den die Wirkung ein Extremum hat, und die Pfade in seiner Nähe besonders wichtig. Dies ist ausführlich in der angegebenen Literatur diskutiert. Hier sei auf eine andere Konsequenz hingewiesen:

Die Pfadintegraldarstellung erlaubt es, die Zustandssumme von Quantensystemen mit Monte-Carlo-Methoden zu berechnen. Wir hatten in Kap. 6.1 gesehen, dass für ein klassisches N-Teilchen-System eine Integration über alle $3N$ Koordinaten $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}_i\}$ durchzuführen ist, die wir mit gewöhnlichen Monte-Carlo-Methoden durchführen können. Beim Quantenproblem sehen wir, dass jede der $3N$ Koordinaten nun als Funktion der imaginären Zeit τ zu betrachten ist, also statt der Variablen \mathbf{r}_i betrachten wir nun Funktionen $\mathbf{r}_i(\tau)$. Wir können die Zeit diskretisieren $\tau = k\epsilon\hbar$ (so war diese ja eingeführt worden) und haben nun für jedes Teilchen i die Koordinate $\mathbf{r}_{i,k}$ für die verschiedenen Zeiten k durch Monte-Carlo-Schritte auszuwählen. Benachbarte k -Werte sind durch die kinetische Energie, d.h. $(\mathbf{r}_{i,k+1} - \mathbf{r}_{i,k})^2 / (\epsilon\hbar)^2$ gekoppelt. Die Zeitachse stellt also eine zusätzliche Dimension dar. Wir kommen so zu dem wichtigen Schluss: ein d -dimensionales Quantensystem ist äquivalent zu einem $(d+1)$ -dimensionalen klassischen System.

6.9 Wechselwirkungen in Festkörpern

Im Festkörper betrachten wir Ionen und Leitungselektronen. Die ersten bilden ein regelmäßiges Gitter, abgesehen von Störstellen durch Fremdatome oder Gitterfehler und ihrer Schwingungen um die Gleichgewichtslage. Die Leitungselektronen können sich relativ frei bewegen. Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems

$$H = \sum_J \frac{\mathbf{p}_J^2}{2M} + U(\mathbf{R}) + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Ionen (hier betrachten wir nur eine Ionensorte mit Masse M), ihrer Wechselwirkung (abhängend von allen Ionenkoordinaten $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_J\}$),

der kinetischen Energie der Elektronen und ihrer Wechselwirkung (abhängend von $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$) sowie der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen $V(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. Für punktförmige Ionen gilt

$$U(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{J \neq J'} \frac{Z_J Z_{J'} e^2}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_{J'}|} \quad \text{und} \quad V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_{i,J} \frac{Z_J e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} .$$

Bei ausgedehnten Ionen kann die van-der-Waals- oder Austauschwechselwirkung zu komplizierteren Ausdrücken führen.

Adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer)

Die sehr unterschiedliche Masse von Elektronen und Ionen ermöglicht eine Näherung in drei Schritten:

1.) Die leichten und beweglichen Elektronen sehen in niedrigster Ordnung ein statisches Gitter der schweren und langsamen Ionen. Aus diesem Grund setzen wir an, dass die Gesamtwellenfunktion faktorisiert $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{R})$. Dabei hängt die Elektronenwellenfunktion $\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ parametrisch von den Ionenkoordinaten \mathbf{R} ab.

Bei vorgegebenen Ionenkoordinaten ergibt sich also folgendes Eigenwertproblem

$$H^{\text{el}} \phi_{\mathbf{R}, \lambda}(\mathbf{r}) = \left\{ \sum_{i=1} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\} \phi_{\mathbf{R}, \lambda}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{R}, \lambda}^{\text{el}} \phi_{\mathbf{R}, \lambda}(\mathbf{r})$$

für die Vielteilcheneigenzustände $\phi_{\mathbf{R}, \lambda}(\mathbf{r})$ und -energien $E_{\mathbf{R}, \lambda}^{\text{el}}$ der Elektronen. Im idealen periodischen Gitter, wenn die Ionen nicht ausgelenkt sind, $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$, sind die Eigenzustände einzelner Elektronen Bloch-Zustände, charakterisiert durch Wellenvektoren (Impulse), Bandindex und Spin, $\lambda = (\mathbf{p}, n, \sigma)$. Die zugehörigen Eigenenergien definieren die 'Bandstruktur' $\varepsilon_{\mathbf{p}, n, \sigma}$, die von der Kristallstruktur abhängt und i. a. recht kompliziert ist. Einfache Grenzfälle sind die „nahezu freien Elektronen“ oder die Ergebnisse des tight-binding Modells. Die Gesamtwellenfunktion ist dann als Slater-Determinante darstellbar und die gesuchte Gesamtenergie der Elektronen hängt von den Besetzungszahlen ab,

$$E_{\mathbf{R}_0, \lambda}^{\text{el}} = \sum_{\mathbf{p}, n, \sigma} n_{\mathbf{p}, n, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{p}, n, \sigma} .$$

Bei der Berechnung der Bandstruktur wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht oder bestenfalls teilweise berücksichtigt. Es bleibt also ein Problem diese Wechselwirkungseffekte zu beschreiben. Dies kann aber häufig im Rahmen einer Störungstheorie angegangen werden.

2.) Im Prinzip können wir auch die Eigenenergien und -zustände der Elektronen für beliebige Ionenkoordinaten \mathbf{R} berechnen. Für das folgende genügt es anzunehmen, sie seien im Grundzustand. Das Ergebnis bezeichnen wir mit $E_{\mathbf{R}}^{\text{el}}$ und $\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$. Dann bleibt für das gekoppelte System aus Ionen und Elektronen das folgende Eigenwertproblem

$$\begin{aligned} H \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{R}) &= \left\{ \sum_{\mathbf{J}} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{J}}^2}{2M} + U(\mathbf{R}) + E_{\mathbf{R}}^{\text{el}} \right\} \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{R}) = E \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{R}) \\ &= \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \left\{ \sum_{\mathbf{J}} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{J}}^2}{2M} + U(\mathbf{R}) + E_{\mathbf{R}}^{\text{el}} \right\} \chi(\mathbf{R}) - \sum_{\mathbf{J}} \frac{\hbar^2}{2M} \left\{ 2 \frac{\partial \chi(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{J}}} \frac{\partial \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{J}}} + \chi(\mathbf{R}) \frac{\partial^2 \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{J}}^2} \right\}. \end{aligned}$$

Der erste Term liefert das Eigenwertproblem für die Ionen

$$\left\{ \sum_{\mathbf{J}} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{J}}^2}{2M} + U_{\text{eff}}(\mathbf{R}) \right\} \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}).$$

Dabei ist die effektive Ionenwechselwirkung $U_{\text{eff}}(\mathbf{R})$ wesentlich durch die Elektronen beeinflusst $U_{\text{eff}}(\mathbf{R}) = U(\mathbf{R}) + E_{\mathbf{R}}^{\text{el}}$, und zwar wird sie durch die Elektronen abgeschirmt. Diese abgeschirmte Wechselwirkung klingt genügend schnell ab, so dass eine Entwicklung in den Ionenauslenkungen $\mathbf{Q}(t) = \mathbf{R}(t) - \mathbf{R}_0$ gemacht werden darf. Eine harmonische Entwicklung von $U_{\text{eff}}(\mathbf{R})$ in diesen Auslenkungen und anschließende Diagonalisierung führt dann auf die Beschreibung der Gitterschwingungen durch Phononen mit

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \left\{ \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{q}, \lambda}^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_{\mathbf{q}, \lambda}^2 \mathbf{Q}_{\mathbf{q}, \lambda}^2 \right\}.$$

Die Eigenmoden sind Bloch-Zustände, charakterisiert durch die Wellenzahl \mathbf{q} und Polarisationsindex $\lambda = 1, t_1, t_2$ für longitudinale und zwei transversale Auslenkungen. I. A. gibt es sowohl akustische wie optische Phononmoden. Hier beschränken wir uns auf die akustischen.

3.) Der gemischte Term des Eigenwertproblems beschreibt die abgeschirmte Elektron-Phonon Wechselwirkung. In Störungstheorie behandelt (s.u.) führt sie zu Übergängen zwischen den Eigenzuständen. In die Rate geht das Matrixelement

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2M} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{r} \left\{ 2 \phi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}} \chi^*(\mathbf{R}) \frac{\partial \chi(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} + \phi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}^2} |\chi^*(\mathbf{R})|^2 \right\}$$

ein. Der erste Term enthält einen Term proportional zu $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \int d\mathbf{r} |\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})|^2$ der verschwindet, da $\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ normiert ist. Der zweite Term ist um einen Faktor m/M kleiner als die elektronische kinetische Energie. H_1 kann daher konsistent in Störungstheorie behandelt werden.

Störstellen im Gitter oder Gitterfehler werden durch ein Störstellen-Potenzial beschrieben

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = V(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) + V^{\text{imp}}(\mathbf{r}) .$$

Dieses wird ebenso wie die Elektron-Elektron und Elektron-Phonon Wechselwirkung meist in Störungstheorie behandelt.

6.10 Zweite Quantisierung

Wir können die angedeuteten Schritte in mehr Detail nachvollziehen. Eine Beschreibung im Rahmen der sogenannten 2. Quantisierung ist dabei sehr bequem.

1. Phononen

Die Moden der Gitterschwingungen sind durch Wellenzahl \mathbf{q} und Polarisation λ beschrieben. In harmonischer Näherung sind dies alles harmonische Oszillatoren, und ihre Zustände sind durch die Anregungszahlen $n_{\mathbf{q},\lambda} = 0, 1, 2 \dots$ beschrieben (Fock-Raum). Jede Anregung stellt ein Phonon dar. (Hier betrachten wir nur akustische Phononen). Die Zustände des Gesamtsystems sind charakterisiert durch die Angabe der Besetzungszahlen, d.h. der Zahl der Phononen in den verschiedenen Moden

$$|n_1, \dots, n_{\mathbf{q},\lambda}, \dots\rangle .$$

Für jede Mode (\mathbf{q}, λ) führen wir Auf- und Absteigeoperatoren, bzw. bezogen auf die Zahl der Phononen **Erzeugungs-** und **Vernichtungsoperatoren**, $a_{\mathbf{q},\lambda}^+$ und $a_{\mathbf{q},\lambda}$ ein. Ihre Wirkung in der Basis der Besetzungszahlen ist

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{q},\lambda}^+ |n_1, \dots, n_{\mathbf{q},\lambda}, \dots\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{q},\lambda}+1} |n_1, \dots, n_{\mathbf{q},\lambda}+1, \dots\rangle \\ a_{\mathbf{q},\lambda} |n_1, \dots, n_{\mathbf{q},\lambda}, \dots\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{q},\lambda}} |n_1, \dots, n_{\mathbf{q},\lambda}-1, \dots\rangle . \end{aligned}$$

Entsprechend der Bose-Statistik erfüllen die Operatoren die Vertauschungsrelationen

$$[a_{\mathbf{q},\lambda}, a_{\mathbf{q}',\lambda'}^+] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad , \quad [a_{\mathbf{q},\lambda}, a_{\mathbf{q}',\lambda'}] = [a_{\mathbf{q},\lambda}^+, a_{\mathbf{q}',\lambda'}^+] = 0 .$$

Der Operator $n_{\mathbf{q},\lambda} = a_{\mathbf{q},\lambda}^+ a_{\mathbf{q},\lambda}$ zählt, wievielfach der Mode \mathbf{q}, λ angeregt ist. Entsprechend gilt für den Hamiltonoperator

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q},\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q},\lambda} \left(a_{\mathbf{q},\lambda}^+ a_{\mathbf{q},\lambda} + \frac{1}{2} \right) .$$

Weitere Operatoren können mit Hilfe der Erzeuger und Vernichter geschrieben werden. Z.B ist die Amplitude der Gitterschwingung am Ort \mathbf{R} mit Polarisationsrichtung $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{q},\lambda}$

$$\mathbf{Q}_\lambda(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{q},\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2M \omega_{\mathbf{q},\lambda}}} (a_{\mathbf{q},\lambda} + a_{-\mathbf{q},\lambda}^\dagger) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} .$$

2. Bose-Teilchen

Auch für Bose-Teilchen mit Masse bietet sich, wie schon für wechselwirkungsfreie Teilchen gezeigt, eine Darstellung von Energie, Teilchenzahl und Zuständen durch Besetzungszahlen $n_\lambda = 0, 1, 2 \dots$ an (Fock-Raum). Wenn wir analog zum Beispiel der Phononen Erzeuger und Vernichter einführen, können wir beliebige Ein- und Mehrteilchenoperatoren umschreiben. Wir gehen aus von einer Basis gebildet aus den Eigenzuständen des wechselwirkungsfreien Systems

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h_i, \quad \text{mit } h_i |\lambda\rangle_i = \varepsilon_\lambda |\lambda\rangle_i .$$

Bei unterscheidbaren Teilchen ist die Gesamtwellenfunktion dann ein Produkt $|\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots\rangle = |\lambda_1\rangle_1 \dots |\lambda_i\rangle_i \dots$, was bedeutet, dass das Teilchen 1 im Zustand λ_1 ist, ... , das Teilchen i im Zustand λ_i , Wenn die Teilchen ununterscheidbar sind, muss die Wellenfunktion durch Summieren über alle Permutationen symmetrisiert werden. In der Besetzungszahldarstellung geben wir nur an, wie häufig jeder Zustand λ besetzt ist. Nach geeigneter Normierung gilt

$$|\{n_\lambda\}\rangle = |n_1, \dots, n_\lambda, \dots\rangle \propto \frac{1}{\sqrt{n_1! \dots n_\lambda! \dots}} \sum_{\mathbf{P}} P |\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots\rangle$$

(Die Normierung ist etwas subtil und wird hier nicht weiter erläutert. Siehe z.B. Schwabl, *Quantenmechanik für Fortgeschrittene* für weitere Details.) Damit gilt

$$H_0 |\{n_\lambda\}\rangle = E_{\{n_\lambda\}} |\{n_\lambda\}\rangle \quad \text{mit } E_{\{n_\lambda\}} = \sum_{\lambda} \varepsilon_\lambda n_\lambda$$

Wir führen nun **Erzeuger und Vernichter** für die Bose-Teilchen ein mit den Eigenschaften

$$a_\lambda^\dagger |n_1, \dots, n_\lambda, \dots\rangle = \sqrt{n_\lambda + 1} |n_1, \dots, n_\lambda + 1, \dots\rangle$$

$$a_\lambda |n_1, \dots, n_\lambda, \dots\rangle = \sqrt{n_\lambda} |n_1, \dots, n_\lambda - 1, \dots\rangle$$

und den damit konsistent zusammenhängenden Vertauschungsrelationen

$$[a_\lambda, a_{\lambda'}] = [a_\lambda^\dagger, a_{\lambda'}^\dagger] = 0; \quad [a_\lambda, a_{\lambda'}^\dagger] = \delta_{\lambda, \lambda'}$$

Offensichtlich ist $n_\lambda = a_\lambda^\dagger a_\lambda$ ein Zähloperator und es gilt

$$H_0 = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda \quad \text{und} \quad N = \sum_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda$$

Mit Hilfe der Erzeuger und Vernichter können wir aber auch beliebige Operatoren umschreiben, z.B. einen **Einteilchenoperator**, auch wenn er nichtdiagonal in den Basiszuständen ist (aber hier der Einfachheit halber für alle Teilchen i gleich)

$$T = \sum_{i=1}^N t_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \dots) \quad .$$

Mit i.A. nicht-diagonalen Matrixelementen $t_{\lambda, \lambda'} = {}_i \langle \lambda | t_i | \lambda' \rangle_i = \int d^3r \varphi_\lambda^*(\mathbf{r}) t_i(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})$

$$\text{D.h.} \quad t_i = \sum_{\lambda, \lambda'} t_{\lambda, \lambda'} | \lambda \rangle_i \langle \lambda' | \quad \text{bzw.} \quad T = \sum_{\lambda, \lambda'} t_{\lambda, \lambda'} \sum_i | \lambda \rangle_i \langle \lambda' |$$

Nun gilt

$$\sum_i | \lambda \rangle_i \langle \lambda' | | n_1, \dots, n_\lambda, \dots, n_{\lambda'}, \dots \rangle = n_{\lambda'} \frac{\sqrt{n_{\lambda'} + 1}}{\sqrt{n_{\lambda'}}} | n_1, \dots, n_\lambda + 1, \dots, n_{\lambda'} - 1, \dots \rangle$$

Der erste Faktor $n_{\lambda'}$ zählt, wie oft die Einteilchenwellenfunktion $| \lambda' \rangle_i$ in der Vielteilchenwellenfunktion vorkommt und so das Skalarprodukt einen von Null verschiedenen Wert annimmt. Da durch das Skalarprodukt diese Einteilchenwellenfunktion wegfällt, nimmt $n_{\lambda'}$ um 1 ab. Andererseits kommt eine Einteilchenwellenfunktion im Zustand $| \lambda \rangle_i$ hinzu, und n_λ nimmt um 1 zu. Das Verhältnis der Wurzeln berücksichtigt die veränderte Normierung. Der neue Zustand auf der rechten Seite incl. der Vorfaktoren kann aber auch als $a_\lambda^\dagger a_{\lambda'} | n_1, \dots, n_\lambda, \dots, n_{\lambda'}, \dots \rangle$ geschrieben werden. Daraus schließen wir dass

$$\sum_i | \lambda \rangle_i \langle \lambda' | = a_\lambda^\dagger a_{\lambda'}$$

und

$$T = \sum_{\lambda, \lambda'} t_{\lambda, \lambda'} a_\lambda^\dagger a_{\lambda'} \quad .$$

Der Operator bewirkt Übergänge von Zuständen λ nach λ' mit den Amplituden $t_{\lambda, \lambda'}$, was durch Vernichten und gleichzeitiges Erzeugen eines Pairs von Teilchen in den entsprechenden Zuständen dargestellt werden kann.

Analog gilt (hier ohne Herleitung; unten folgt eine detaillierte Herleitung für Fermionen) für einen **Zweiteilchenoperator** $F = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, dass

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \rho} \langle \lambda, \mu | f^{(2)} | \nu, \rho \rangle a_{\lambda}^{\dagger} a_{\mu}^{\dagger} a_{\rho} a_{\nu} .$$

Der Operator bewirkt Übergänge von 2 Teilchen aus den Zuständen ρ, ν nach μ, λ mit den Amplituden

$$\langle \lambda, \mu | f^{(2)} | \nu, \rho \rangle = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\rho}(\mathbf{r}_2)$$

3. Fermi-Teilchen: Elektronen im Festkörper

Die Zustände des Vielteilchenproblems sind, wie schon diskutiert, durch die Angabe der Besetzungszahlen der Einteilchenzustände mit $h_i | \lambda \rangle_i = \varepsilon_{\lambda} | \lambda \rangle_i$ beschrieben (Fock-Raum)

$$|n_1, \dots, n_{\lambda}, \dots \rangle .$$

Für Fermionen gilt das Pauli Prinzip und $n_{\lambda} = 0, 1$.

Im idealen Gitter sind die Eigenzustände einzelner Elektronen Bloch-Zustände, charakterisiert durch Wellenvektoren (Impulse), Bandindex und Spin, $\lambda = (\mathbf{p}, n, \sigma)$, und die zugehörigen Eigenenergien definieren die 'Bandstruktur' $\varepsilon_{\mathbf{p}, n, \sigma}$. Im Folgenden betrachten wir der Einfachheit halber nur ein Band und unterdrücken den Bandindex.

Auch für Fermionen führen wir **Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren** c_{λ}^{\dagger} und c_{λ} ein, die die Besetzungszahl eines Einteilchenzustands erhöhen oder erniedrigen

$$\begin{aligned} c_{\lambda}^{\dagger} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 0, \dots \rangle &= (-1)^{\sum_{\nu < \lambda} n_{\nu}} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 1, \dots \rangle \\ c_{\lambda} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 1, \dots \rangle &= (-1)^{\sum_{\nu < \lambda} n_{\nu}} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 0, \dots \rangle \\ c_{\lambda}^{\dagger} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 1, \dots \rangle &= c_{\lambda} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 0, \dots \rangle = 0 \end{aligned}$$

Der Faktor $(-1)^{\sum_{\nu < \lambda} n_{\nu}}$ ist nötig, um den Vorzeichenwechsel der Vielteilchenwellenfunktion bei Vertauschen von zwei Fermionen korrekt zu liefern. (Offensichtlich war hier eine zunächst willkürlich wählbare, aber dann feste Reihenfolge der Zustände nötig.) Die Erzeuger und Vernichter von Fermi-Teilchen erfüllen die **Antivertauschungsrelationen**

$$[c_{\lambda}, c_{\lambda'}^{\dagger}]_{+} = \delta_{\lambda \lambda'} \quad , \quad [c_{\lambda}, c_{\lambda'}]_{+} = [c_{\lambda}^{\dagger}, c_{\lambda'}^{\dagger}]_{+} = 0 .$$

Der Operator $n_{\lambda} = c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda}$ zählt die Besetzung des Zustands λ . Der Teilchenzahl- und Hamilton-Operator wechselwirkungsfreier Elektronen können daher einfach geschrieben werden als

$$N_{\text{el}} = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda} \quad \text{und} \quad H_{\text{el}} = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda}$$

bzw. für Bloch-Zustände (hier nur ein Band) bei Berücksichtigung des Spins

$$N_{\text{el}} = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} c_{\mathbf{p}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}, \sigma} \quad \text{und} \quad H_{\text{el}} = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{p}, \sigma} c_{\mathbf{p}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}, \sigma}$$

Anstelle der Erzeuger und Vernichter im Fockraum (Besetzung der Einteilchenzustände) können wir auch entsprechende „**Feldoperatoren**“ im Ortsraum einführen. Mit $\varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \lambda \rangle$ sei

$$\psi^{\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\dagger} \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \quad ; \quad \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} c_{\lambda} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r})$$

bzw. für eine - häufig verwendete - Basis aus ebenen Wellen und Spinoren

$$\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}, \sigma}^{\dagger} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \chi_{\sigma}^{\text{T}*}; \quad \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}, \sigma} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \chi_{\sigma}$$

Hier bezeichnet χ_{σ} den Zustand im Spinraum. Für Spin-1/2-Teilchen ist es ein zweikomponentiger Spinor, z.B. $\chi_{\uparrow}^{\text{T}*} = (1, 0)$ und $\chi_{\downarrow}^{\text{T}*} = (0, 1)$. (Zur Unterscheidung vom Wechselwirkungspotenzial ist im Folgenden das Volumen des Systems mit Ω bezeichnet.)

Die Feldoperatoren erfüllen die Antivertauschungsrelationen

$$[\psi(\mathbf{r}), \psi^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad ; \quad [\psi^{\dagger}(\mathbf{r}), \psi^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} = [\psi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')]_{+} = 0$$

bzw. wenn wir den Spin explizit schreiben

$$[\psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\sigma, \sigma'} \quad ; \quad [\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} = [\psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}')]_{+} = 0$$

Dies folgt aus

$$\begin{aligned} [\psi(\mathbf{r}), \psi^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} &= \sum_{\lambda, \lambda'} [c_{\lambda}, c_{\lambda'}^{\dagger}]_{+} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda'}^*(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Feldoperatoren können wir auch weitere Operatoren ausdrücken. Zum Beispiel ist der **Operator für die lokale Teilchendichte**

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad \text{bzw. bei Berücksichtigung des Spins} \quad \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}).$$

Zur Begründung zeigen wir, dass der Erwartungswert dieses Operators im Fock-Raum mit dem Erwartungswert in der üblichen Darstellung (1. Quantisierung) übereinstimmt: Üblicherweise würden wir den Teilchendichteoperator eines N-Teilchensystems wie folgt schreiben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$$

Wir bestimmen seinen Erwartungswert in einem Zustand $\Phi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, bei dem N Fermionen die Zustände $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$ besetzen. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen ist Φ eine Slater-Determinante aufgebaut aus den $\varphi_{\lambda_j}(\mathbf{r}_i)$. Es gilt

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \rho(\mathbf{r}) | \Phi \rangle &= \int d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N \Phi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \left[\sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \right] \Phi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N |\varphi_{\lambda_i}(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

Andererseits gilt $\rho(\mathbf{r}) = \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda, \lambda'} c_{\lambda'}^+ c_{\lambda} \varphi_{\lambda'}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda}(\mathbf{r})$. Um die Äquivalenz zu zeigen, berechnen wir den Erwartungswert von $c_{\lambda'}^+ c_{\lambda}$ für einen Zustand im Fock-Raum $|n_{\lambda_1}=1, n_{\lambda_2}=1, \dots, n_{\lambda_N}=1, 0, 0, \dots\rangle$, bei dem die Zustände $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$ besetzt sind und alle anderen leer. (Wir haben die Zustände o.B.d.A. so angeordnet.)

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda, \lambda'} \langle n_{\lambda_1}=1, n_{\lambda_2}=1, \dots, n_{\lambda_N}=1, 0, 0, \dots | c_{\lambda'}^+ c_{\lambda} | n_{\lambda_1}=1, n_{\lambda_2}=1, \dots, n_{\lambda_N}=1, 0, 0, \dots \rangle \\ \times \varphi_{\lambda'}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{besetzte Zustände}} |\varphi_{\lambda}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{i=1}^N |\varphi_{\lambda_i}(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

Offensichtlich trägt in der Doppelsumme nur $\lambda = \lambda'$ bei, und wir erhalten dasselbe Ergebnis wie zuvor.

Analog können wir jeden **Einteilchenoperator**, den wir von der üblichen Quantenmechanik her kennen (1. Quantisierung), durch einen entsprechenden Operator in 2. Quantisierung schreiben:

$$O^{(1)} = \sum_{i=1}^N O^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow O^{(1)} = \int d^3 r \psi^+(\mathbf{r}) O^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda, \lambda'} O_{\lambda, \lambda'}^{(1)} c_{\lambda'}^+ c_{\lambda}$$

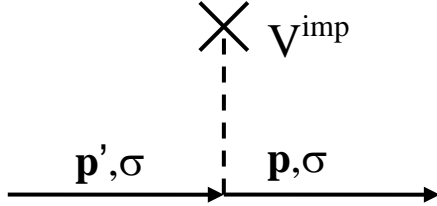
$$\text{mit } O_{\lambda, \lambda'}^{(1)} = \int d^3 \mathbf{r} \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) O^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}) = \langle \lambda | O^{(1)} | \lambda' \rangle$$

Ein Beispiel bietet die **kinetische Energie**. Durch Feldoperatoren ausgedrückt bzw. in der Basis der ebenen Wellen-Zustände und Spinoren ist sie

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = - \sum_{\sigma} \int d^3 r \psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} c_{\mathbf{p}, \sigma}^+ c_{\mathbf{p}, \sigma}$$

Störstellen im Gitter führen zu einem extra Potenzial $V^{\text{imp}}(\mathbf{r})$ für die Elektronen. Der entsprechende Beitrag zum Hamilton-Operator lautet

$$H_{\text{el-imp}} = \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) V^{\text{imp}}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r})$$

$$= \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \sigma} V_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}^{\text{imp}} c_{\mathbf{p}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}', \sigma}$$


wobei $V_{\mathbf{q}}^{\text{imp}} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r V^{\text{imp}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$ die Fourier-Transformierte des Störstellenpotenzials ist.

(Hier und im Folgenden definieren wir die Fourier-Transformation so, dass die Dimension, hier Energie, erhalten bleibt. Dies ist aber in der Literatur nicht einheitlich so. Tatsächlich wird dort häufig, um dem Problem elegant aus dem Weg zu gehen, das Volumen $\Omega=1$ gesetzt, und erst in Endergebnissen wieder Ω eingesetzt.)

I. A. wird $H_{\text{el-imp}}$ störungstheoretisch behandelt und führt zu Übergängen zwischen den ungestörten Zuständen \mathbf{p} und \mathbf{p}' .

Die 2. Quantisierung erlaubt es auch Mehrteilchenoperatoren bequem darzustellen. Z.B. ist die **Elektron-Elektron-Wechselwirkung** beschrieben durch den Hamilton-Operator

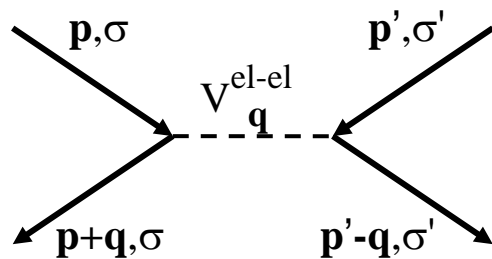
$$H_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V^{\text{el-el}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' V^{\text{el-el}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') [\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')]]$$

wobei $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ die totale Elektronendichte ist. Mit den Feldoperatoren ausgedrückt wird

$$H_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \int d^3r' V^{\text{el-el}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'\mathbf{q}, \sigma\sigma'} V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}, \sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{p}', \sigma'} c_{\mathbf{p}, \sigma}$$

Die Ordnung der Erzeuger und Vernichter wie angeschrieben ist zu beachten. Die Vertauschung dieser Operatoren hat auch den Term $\rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ in dem oben angegebenen Hamilton-Operator weggehoben. Die Wirkung der Erzeuger und Vernichter ist in dem Diagramm rechts dargestellt.



$V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}}$ ist die Fourier-Transformierte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. In Thomas-Fermi-Näherung (s.u.) gilt für die abgeschirmte Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}} = \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{\mathbf{q}^2 + \mathbf{q}_{\text{TF}}^2}.$$

(\mathbf{q} hat die Dimension eines Impulses, daher der Faktor \hbar^2 .) Die Wechselwirkung $H_{\text{el-el}}$ wird häufig in Störungstheorie berücksichtigt.

Die allgemeine Übersetzungsregel für **2-Teilchenoperatoren** lautet

$$\begin{aligned} O^{(2)} &= \sum_{i \neq j}^N O^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) = \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \int d^3r' \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') O^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathbf{r}', \mathbf{p}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} O_{\alpha\beta\delta\gamma}^{(2)} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\gamma} c_{\delta} \end{aligned}$$

mit $O_{\alpha\beta\delta\gamma}^{(2)} = \langle \alpha, \beta | O^{(2)} | \delta, \gamma \rangle = \int d^3r \int d^3r' \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}') O^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathbf{r}', \mathbf{p}') \phi_{\delta}(\mathbf{r}) \phi_{\gamma}(\mathbf{r}')$.

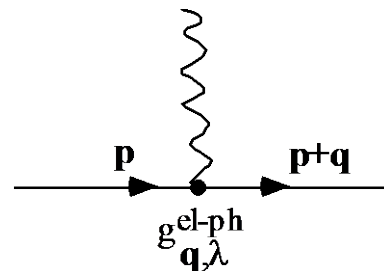
Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Ausgangspunkt ist die Ionen-Elektron-Wechselwirkung, die durch die Gitterschwingungen beeinflusst wird, $\sum_{\mathbf{J}, i} V(\mathbf{R}_{\mathbf{J}} - \mathbf{r}_i) = \sum_{\mathbf{R}_0, i} V(\mathbf{R}_0 + \mathbf{Q}_{\lambda}(\mathbf{R}_0) - \mathbf{r}_i)$. In

einer Entwicklung in der Phononenamplitude finden wir für den Term erster Ordnung

$$H_{\text{el-ph}} = \int d^3r \sum_{\mathbf{R}_0, \lambda} \rho(\mathbf{r}) \mathbf{Q}_{\lambda}(\mathbf{R}_0) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R}-\mathbf{r})|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0}.$$

Nach Einsetzen der Feldoperatoren sowie des oben gegebenen Ausdrucks für die Auslenkung und nach Übergang in die Fourier-Darstellung erhalten wir daraus

$$H_{\text{el-ph}} = \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}, \sigma, \lambda} g_{\mathbf{q}, \lambda}^{\text{el-ph}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}, \sigma} (a_{\mathbf{q}, \lambda} + a_{-\mathbf{q}, \lambda}^{\dagger}).$$



Die hier auftretende Elektron-Phonon-Kopplungskonstante ist

$$g_{\mathbf{q}, \lambda}^{\text{el-ph}} = \frac{i}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar N}{2M \omega_{\mathbf{q}, \lambda}}} \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{q}, \lambda} V(\mathbf{q}).$$

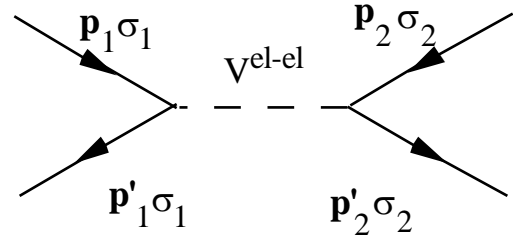
Auch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung hängt von der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung $V(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \frac{Z 4\pi e^2 \hbar^2}{q^2 + q_{TF}^2}$ ab. Die Stärke der Wechselwirkung kann so abgeschätzt werden. Oft wird allerdings $g_{\mathbf{q},\lambda}^{\text{el-ph}}$ als Fitparameter genutzt.

6.11 Stoßraten

Oft genügt es im Festkörper, die Wechselwirkungen störungstheoretisch zu behandeln. Sie führen dazu, dass Elektronen mit einer gewissen Rate aus einem gegebenen Zustand gestreut werden. Die Rate kann mit der goldenen Regel berechnet werden.

Als Beispiel betrachten wir hier den Effekt der Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$H_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'\mathbf{q},\sigma\sigma'} V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\sigma}^+ c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q},\sigma'}^+ c_{\mathbf{p}',\sigma'} c_{\mathbf{p},\sigma}$$



Zunächst bestimmen wir die Rate für die Streuung aus einem gewissen (besetzten) Einteilchenzustand $\mathbf{p}_1\sigma_1$ mit Energie ε_1 in den Endzustand $\mathbf{p}_1'\sigma_1$ mit Energie ε_1' , wobei gleichzeitig ein anderes Elektron von $\mathbf{p}_2\sigma_2$ mit Energie ε_2 in den Endzustand $\mathbf{p}_2'\sigma_2$ mit Energie ε_2' gestreut wird. Natürlich muss dazu der Zustand $\mathbf{p}_2\sigma_2$ besetzt sein, und die beiden Endzustände wegen des Pauli Prinzips unbesetzt. Da die Coulomb-Wechselwirkung nicht vom Spin abhängt, ändert sich der Spin der Teilchen nicht. Die goldene Regel liefert die Rate für diesen Übergang

$$W_{\substack{\mathbf{p}_1\sigma_1 \rightarrow \mathbf{p}_1'\sigma_1 \\ \mathbf{p}_2\sigma_2 \rightarrow \mathbf{p}_2'\sigma_2}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p}_1'\sigma_1, \mathbf{p}_2'\sigma_2 | H_{\text{el-el}} | \mathbf{p}_1\sigma_1, \mathbf{p}_2\sigma_2 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1' - \varepsilon_2'),$$

wobei das Matrixelement zwischen Anfangs- und Endzustand das Folgende bedeutet und liefert

$$\begin{aligned} & \langle n_{\mathbf{p}_1\sigma_1} = 1, n_{\mathbf{p}_2\sigma_2} = 1, n_{\mathbf{p}_1'\sigma_1} = 0, n_{\mathbf{p}_2'\sigma_2} = 0, \dots | H_{\text{el-el}} | n_{\mathbf{p}_1\sigma_1} = 0, n_{\mathbf{p}_2\sigma_2} = 0, n_{\mathbf{p}_1'\sigma_1} = 1, n_{\mathbf{p}_2'\sigma_2} = 1, \dots \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'\mathbf{q},\sigma\sigma'} \langle \dots | V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\sigma}^+ c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q},\sigma'}^+ c_{\mathbf{p}',\sigma'} c_{\mathbf{p},\sigma} | \dots \rangle \\ &= [V_{\mathbf{p}_1'-\mathbf{p}_1}^{\text{el-el}} - \delta_{\sigma_1\sigma_2} V_{\mathbf{p}_2'-\mathbf{p}_1}^{\text{el-el}}] \delta_{\mathbf{p}_1'+\mathbf{p}_2', \mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2} \end{aligned}$$

Die Impulserhaltung, die schon im Hamilton-Operator explizit ist, spiegelt sich im Matrixelement wieder. Die beiden Beiträge ergeben sich aus der folgenden Überlegung: Wir wählen z.B. $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1$ und $\mathbf{p}' = \mathbf{p}_2$ (die Alternative $\mathbf{p} = \mathbf{p}_2$ und $\mathbf{p}' = \mathbf{p}_1$ liefert im Endergebnis einen Faktor 2). Dann muss bei verschiedenen Spins, $\sigma_1 \neq \sigma_2$, für die Impulse $\mathbf{p} + \mathbf{q} = \mathbf{p}_1'$ und $\mathbf{p}' - \mathbf{q} = \mathbf{p}_2'$ gelten, d.h. $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'$ und $\mathbf{q} = \mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1$. Bei gleichen Spins, $\sigma_1 = \sigma_2$, kann *zusätzlich* $\mathbf{p} + \mathbf{q} = \mathbf{p}_2'$ und $\mathbf{p}' - \mathbf{q} = \mathbf{p}_1'$ gelten, d.h. wieder $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'$ aber diesmal $\mathbf{q} = \mathbf{p}_2' - \mathbf{p}_1$. Die veränderte Reihenfolge der Operatoren führt zu einem Vorzeichenwechsel.

Die Lebensdauer eines Elektrons im Zustand $\mathbf{p}_1\sigma_1$ ist bestimmt durch die Rate, dass das Elektron aus dem Zustand $\mathbf{p}_1\sigma_1$ in *irgend* einen anderen Zustand $\mathbf{p}_1'\sigma_1$ gestreut wird, und auch der Anfangs- und Endzustand des Streupartners ist beliebig. Wir summieren daher über all diese Zustände, haben aber zu berücksichtigen, dass diese entsprechend der Fermi-Statistik besetzt waren bzw. als Endzustand zur Verfügung stehen. Die gesuchte Rate ist daher

$$\begin{aligned} \tau_{\mathbf{p}_1\sigma_1}^{-1} &= \sum_{\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2', \mathbf{p}_2, \sigma_2} W_{\mathbf{p}_1\sigma_1 \rightarrow \mathbf{p}_1'\sigma_1, \mathbf{p}_2\sigma_2 \rightarrow \mathbf{p}_2'\sigma_2} f(\varepsilon_2) [1 - f(\varepsilon_1')][1 - f(\varepsilon_2')] \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2', \mathbf{p}_2, \sigma_2} \left| V_{\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1}^{\text{el-el}} - \delta_{\sigma_1\sigma_2} V_{\mathbf{p}_2' - \mathbf{p}_1}^{\text{el-el}} \right|^2 \delta_{\mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2', \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2} \\ &\quad \times f(\varepsilon_2) [1 - f(\varepsilon_1')][1 - f(\varepsilon_2')] \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1' - \varepsilon_2'). \end{aligned}$$

Zur weiteren Auswertung schreiben wir $\sum_{\mathbf{p}} \dots = \int d\varepsilon D(\varepsilon) \int \frac{d\Omega_{\mathbf{p}}}{4\pi} \dots$, wobei $D(\varepsilon)$ die energieabhängige Zustandsdichte der Elektronen ist. Die wichtigste Energie- und Temperaturabhängigkeit kommt von den Fermi-Funktionen. Daher können wir zur Vereinfachung das Matrixelement und die Winkelintegrationen durch Konstanten ersetzen. Auch liegen typische Energien nahe der Fermi-Energie (d.h. $D(\varepsilon) \approx D(\varepsilon_F)$). Die Streurrate eines Elektrons mit Energie ε ist also

$$\tau_{\varepsilon}^{-1} = \text{const} \int d\varepsilon_1' \int d\varepsilon_2' f(\varepsilon_1' + \varepsilon_2' - \varepsilon) [1 - f(\varepsilon_1')][1 - f(\varepsilon_2')].$$

Bei tiefen Temperaturen liefert dies $\tau_{\varepsilon}^{-1}(T=0) = \frac{1}{2} \text{const} (\varepsilon - \varepsilon_F)^2$, während für Elektronen an der Fermi-Kante $\varepsilon = \varepsilon_F$ gilt $\tau_{\varepsilon_F}^{-1}(T) = \frac{1}{2} \text{const} (kT)^2$. Zusammenfassend gilt also

$$\tau_{\varepsilon}^{-1}(T) = \frac{1}{2} \text{const} [(\varepsilon - \varepsilon_F)^2 + (kT)^2].$$

6.12 Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung in Festkörpern

Die nackte Coulomb-Wechselwirkung ist langreichweitig, aber Abschirmungseffekte machen die Wechselwirkung effektiv kurzreichweitig. Als Beispiel betrachten wir nahezu freie Elektronen, und wir nehmen an, dass die Ionenladungen homogen verschmiert sind (Jellium-Modell). Im Mittel ist die Ladungsdichte gleich Null.

Thomas-Fermi-Theorie der Abschirmung

Wir bringen nun eine Testladung in das System $\rho_0(\mathbf{r}) = q\delta(\mathbf{r})$. Im Vakuum erzeugt dies ein Potenzial $\phi(\mathbf{r}) = q/|\mathbf{r}|$. Im Festkörper führt die Coulomb-Wechselwirkung aber zur Abstoßung anderer Elektronen, sodass ein positiver Hintergrund der homogen verschmierten Ionen in der Nachbarschaft der Testladung überwiegt. Dies bewirkt die Abschirmung.

Angenommen $\phi(\mathbf{r})$ ändert sich langsam, und dass die Elektronen lokal im Gleichgewicht mit dem lokalen elektrochemischen Potenzial $\mu - e\phi(\mathbf{r})$ sind. Dann ist

$$\langle n_{\mathbf{p}\sigma}(\mathbf{r}) \rangle = f(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - e\phi(\mathbf{r})) = \frac{1}{e^{[\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - \mu - e\phi(\mathbf{r})]/kT} + 1}.$$

Dies bedeutet eine Änderung der lokalen Elektronendichte

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{r}) &= (-e) \delta n(\mathbf{r}) = \frac{-e}{\Omega} \sum_{\mathbf{p},\sigma} \langle \delta n_{\mathbf{p}\sigma}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{-e}{\Omega} \sum_{\mathbf{p},\sigma} [f(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - e\phi(\mathbf{r})) - f(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma})] \\ &= (-e) \int d\varepsilon 2 D(\varepsilon) [f(\varepsilon - e\phi(\mathbf{r})) - f(\varepsilon)] \approx (-e) 2D(\varepsilon_F) e\phi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Die letzte Form gilt für Metalle, wo wir nur die Zustandsdichte (pro Spinkomponente) an der Fermi-Kante $D(\varepsilon_F)$ brauchen.

Die so erzeugte Ladungsänderung bewirkt gemäß der Poisson-Gleichung wiederum eine Änderung des Potenzials. Wir müssen also eine selbstkonsistente Lösung finden für

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) &= -4\pi \rho(\mathbf{r}) = -4\pi q \delta(\mathbf{r}) + 4\pi e 2D(\varepsilon_F) e\phi(\mathbf{r}) \\ \Rightarrow \quad \left(\nabla^2 - 1/\lambda_{\text{TF}}^2 \right) \phi(\mathbf{r}) &= -4\pi q \delta(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Hier haben wir die Thomas-Fermi-Abschirmlänge $\lambda_{\text{TF}} = \frac{1}{\sqrt{8\pi e^2 D(\varepsilon_F)}}$ eingeführt. Für Metalle ist λ_{TF} typisch von derselben Größenordnung wie die atomaren Abstände. Die Lösung der Poisson-Gleichung im Fourier-Raum lautet

$$\phi(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi q}{k^2 + 1/\lambda_{TF}^2}.$$

Nach Rücktransformation finden wir das abgeschirmte Coulomb-Potenzial (Yukawa-Potenzial)

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{q}{|\mathbf{r}|} e^{-|\mathbf{r}|/\lambda_{TF}}.$$

Für die Abschirmung in Halbleitern gilt eine ähnliche Relation. Dort ist die Elektronendichte gering, und die Maxwell-Boltzmann-Statistik kann verwendet werden.

$$\Rightarrow \quad \phi(\mathbf{r}) = \frac{q}{|\mathbf{r}|} e^{-|\mathbf{r}|/\lambda_D} \quad \text{mit} \quad \lambda_D = \sqrt{\frac{kT}{4\pi e^2 \langle n \rangle}}.$$

Die Abschirmlänge wird nun Debye-Länge genannt. Sie hängt nicht von der Fermi-Energie sondern von der Temperatur ab. $\langle n \rangle$ ist die Temperatur-abhängige Elektronendichte.

6.13 Quasiteilchen

Obwohl die unabgeschirmte langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Teilchen eines Festkörpers i.A. nicht störungstheoretisch zu behandeln ist, genügt doch oft eine effektive Beschreibung mit nahezu unabhängigen Quasiteilchen. Dafür gibt es folgende Gründe:

1) Zwar haben die Elektronen im periodischen Potenzial der Ionen oft ein komplizierte Bandstruktur $\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma n}$. In Halbleitern sind wir aber hauptsächlich an Zuständen an der Bandkante eines Bandes n interessiert. (Wir schreiben daher den Bandindex nicht mehr.) Zwei wichtige Fälle sind:

- An der unteren Bandkante gilt $\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} = \varepsilon_c + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e}$, dabei weicht die effektive Elektronenmasse i.a. von der freien Elektronenmasse ab, $m_e \stackrel{\neq}{\text{i.ä.}} m$.
- An der oberen Bandkante gilt $\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} = \varepsilon_v - \frac{\mathbf{p}^2}{2m_h}$, wobei die effektive Löchermasse i.a. von der freien Elektronenmasse abweicht, $m_h \stackrel{\neq}{\text{i.ä.}} m$.

Beim entarteten Fermi-Gas interessieren uns die Zustände in der Nähe der Fermi-Energie.

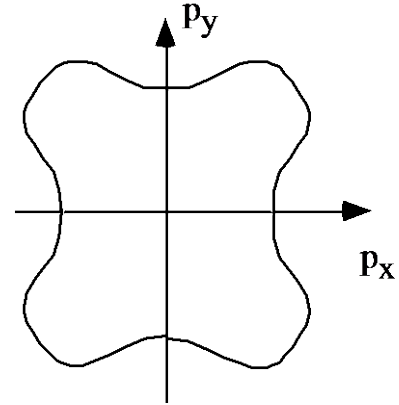
Der Fermi-See ist i. A. nicht mehr eine Kugel. Ein Beispiel ist hier dargestellt. Das Volumen des Fermi-Sees, Ω_F , hängt mit der Dichte zusammen

$$n = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \Omega_F.$$

In der Nähe der Fermi-Kante ist die Energie einfach charakterisiert durch die Fermi-Geschwindigkeit

$$\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} = \varepsilon_F + \mathbf{v}_F \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}_F)$$

und die Zustandsdichte (pro Spin) $D(\varepsilon_F)$.



2) Die Wechselwirkungen sind abgeschwächt durch Abschirmungseffekte (s.o.).

3) Die Stoßprozesse sind eingeschränkt durch die Energieerhaltung und das Pauli Prinzip. Die goldene Regel liefert die Streurrate für den Übergang eines Quasiteilchens von einem herausgegriffenen Zustand $\mathbf{p}_1\sigma_1$ nach irgendeinem Zustand $\mathbf{p}_1'\sigma_1$ während ein anderes Quasiteilchen von irgendeinem Zustand $\mathbf{p}_2\sigma_2$ nach $\mathbf{p}_2'\sigma_2$ gestreut wird

$$\tau_{\mathbf{p}_1\sigma_1}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2', \sigma_2} |\langle \mathbf{p}_1' \mathbf{p}_2' | H_{e1-e1} | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1' - \varepsilon_2') f(\varepsilon_2) [1-f(\varepsilon_1')] [1-f(\varepsilon_2')].$$

Wegen des Pauli Prinzips liegen bei $T \approx 0$ die Energien aller Zustände $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_1', \varepsilon_2'$ nahe ε_F . Dies schränkt die möglichen Streuprozesse stark ein. Als Ergebnis (s.o.) ist die Rate für die Streuung eines Elektrons mit Energie ε nahe der Fermi-Kante mit anderen Elektronen klein,

$$\tau_e^{-1}(T) \propto (\varepsilon - \varepsilon_F)^2 + (kT)^2.$$

Ähnliches gilt für die Streuung an Phononen, wofür $\tau_e^{-1}(T) \propto (\varepsilon - \varepsilon_F)^3 + (kT)^3$.

4) Bei *hoher* Elektronendichte n ist die mittlere Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen schwach gegen die kinetische Energie. Beide hängen ab von der Dichte

$$\langle e^2/r \rangle \approx e^2 n^{1/3}, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

D.h. die Wechselwirkungsenergie ist kleiner als ε_F , wenn der mittlere Elektronenabstand r_s klein ist gegen den Bohr'schen Radius $a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \dots \text{\AA}$. Genauer gesagt, wenn

$$r_s \equiv \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} < \frac{3\pi}{4} \sqrt[3]{2} a_0.$$

5) Es besteht eine 1:1 Beziehung zwischen den angeregten Zuständen des wechselwirkenden Systems und den angeregten Zuständen des wechselwirkungsfreien. (Wir können uns vorstellen, dass die Wechselwirkung langsam eingeschaltet wird, d.h. alle Zustände entwickeln sich kontinuierlich.). Dies hat die folgenden Konsequenzen:

- die Quasiteilchen sind Fermionen
- weiterhin sind die Einteilchenzustände beschrieben durch Bloch-Zustände mit \mathbf{p}, σ .
- Die durch die Besetzungszahlen $|\{n_{\mathbf{p}\sigma}\}\rangle$; $n_{\mathbf{p}\sigma} = 0, 1$ charakterisierten Zustände stellen eine Basis der Vielteilchenzustände dar. Auch die Energie hängt davon ab $E = E(\{n_{\mathbf{p}\sigma}\})$.

- Im Grundzustand gilt $n_{\mathbf{p}\sigma}^0 = \begin{cases} 1 & \text{für } \mathbf{p} \in \text{Fermi-See} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$.

Angeregte Zustände sind Teilchen- oder Lochartig $v_{\mathbf{p}\sigma} = n_{\mathbf{p}\sigma} - n_{\mathbf{p}\sigma}^0 = \begin{cases} 1 & \text{"Elektron"} \\ -1 & \text{"Loch"} \end{cases}$.

Die oben gegebenen Argumente sind die Grundlage der **Landau'schen Theorie der Fermi-Flüssigkeiten** (siehe Festkörper-Theorie).

7. Boltzmann-Transporttheorie

7.1 Die BBGKY-Hierarchie und die Boltzmann-Gleichung

Die hier beschriebene Hierarchie ist benannt nach Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood und Yvon. In Kap. 4 hatten wir ein **klassisches** statistisches Ensemble mit N Teilchen und Zuständen, die als Punkte im $6N$ -dimensionalen Phasenraum (x_1, x_2, \dots, x_N) mit $x_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ dargestellt werden, durch die Gibbs'sche Verteilungsfunktion $\rho(x_1, \dots, x_N, t)$ beschrieben. Dies ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, Teilchen 1 beim Ort \mathbf{r}_1 mit Impuls \mathbf{p}_1 , Teilchen 2 beim Ort \mathbf{r}_2 mit Impuls \mathbf{p}_2, \dots zu finden. Mittelwerte beliebiger physikalischer Größe können damit berechnet werden,

$$\langle O(t) \rangle = \int dx_1 dx_2 \dots dx_N O(x_1, \dots, x_N) \rho(x_1, \dots, x_N, t).$$

$\rho(x, t)$ erfüllt die Liouville-Gleichung

$$0 = \frac{d}{dt} \rho(x, t) = \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N (\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i}) \right] \rho(x, t).$$

Das System sei beschrieben durch die Hamilton-Funktion

$$H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

$$\Rightarrow \quad \dot{\mathbf{r}}_i = \nabla_{\mathbf{p}_i} H = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad ; \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} H = \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) + \sum_{j \neq i} \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

Die Ableitung des Wechselwirkungspotentials definiert \mathbf{K}_{ij} . Damit gilt

$$\Rightarrow \quad \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \right) \right] \rho(x_1, \dots, x_N, t) = - \sum_{j \neq i} \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \rho(x_1, \dots, x_N, t).$$

Für viele Zwecke genügt es, reduzierte Verteilungsfunktionen zu betrachten. Beispiele sind die Einteilchen-Verteilungsfunktion, d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte, irgendeines der Teilchen bei $\mathbf{x} = \mathbf{r}, \mathbf{p}$ zu finden

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \equiv f_1(x, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^6(\mathbf{x} - x_i) \right\rangle = N \int dx_2 \dots dx_N \rho(x, x_2 \dots x_N, t)$$

oder die Korrelationsfunktion (n-Teilchen-Verteilungsfunktion), d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte gleichzeitig Teilchen bei $x_1 \dots x_n$ zu finden

$$f_n(x_1, \dots, x_n, t) = \frac{N!}{(N-n)!} \int dx_{n+1} \dots dx_N \rho(x_1, \dots, x_n, x_{n+1}, \dots, x_N, t).$$

Damit können wir einfache physikalische Größen, z.B. 1-Teilchen-Größen wie

$$\text{Teilchendichte} \quad n(\mathbf{r}, t) = \int d^3p f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

$$\text{(Teilchen)Stromdichte} \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int d^3p \frac{\mathbf{p}}{m} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

oder 2-Teilchen-Größen wie die mittlere Wechselwirkungsenergie bestimmen.

Entsprechend können wir die Liouville-Gleichung integrieren. Formales Integrieren liefert

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \mathbf{F}(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \right) f_1(x_1, t) = - \int dx_2 \mathbf{K}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f_2(x_1, x_2, t)$$

...

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) (\nabla_{\mathbf{p}_i} - \nabla_{\mathbf{p}_j}) \right) f_n(x_1, \dots, x_n, t)$$

$$= - \sum_{i=1}^n \int dx_{n+1} \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{n+1}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f_{n+1}(x_1, \dots, x_{n+1}, t).$$

Auf der linken Seite berücksichtigen wir durch \mathbf{F} äußere Kräfte, z.B. angelegten elektromagnetischen Felder für Teilchen mit Ladung e , $\mathbf{F} = e\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{e}{c}(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$. Ein Problem macht die Wechselwirkung, die mehrere Teilchen koppelt und verantwortlich ist für die Kerne $\mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, aufgrund derer die Gleichung für f_n auch an das jeweils höhere f_{n+1} koppelt. Dies ist die BBGKY-Hierarchie. Um ein geschlossenes System zu erhalten, müssen wir diese approximativ abbrechen. Eine solche Approximation stellt die **Boltzmann-Gleichung** dar

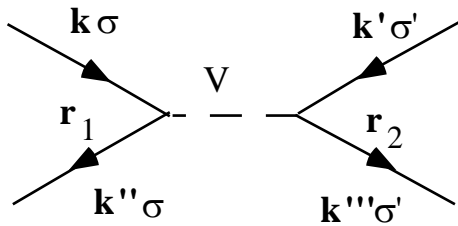
$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \right)_{\text{coll}}.}$$

Das Problem ist nun, das Stoßintegral auf der rechten Seite, das von den Wechselwirkungen herrührt, zu bestimmen. Die Boltzmann-Gleichung war für verdünnte Gase entwickelt worden. Sie hat aber auch eine wichtige Bedeutung bei der Beschreibung von Elektronen in Festkörpern. Im Folgenden beschreiben wir ein entartetes Elektronengas.

7.2 Elektron-Elektron Stöße

Wir betrachten nahezu freie Elektronen mit Gitterimpulsen $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ und Spins σ und abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung (s. Kap. 6),

$$V(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi e^2}{k^2 + \lambda_{\text{TF}}^{-2}}$$



Die Übergangsrates von den Zuständen $\mathbf{k} \sigma$ und $\mathbf{k}' \sigma'$ nach $\mathbf{k}'' \sigma''$ und $\mathbf{k}''' \sigma'''$ ist gemäß der Goldenen Regel (Born'sche Näherung)

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}''\mathbf{k}'''} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}'', \mathbf{k}''' | V | \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}''} - \epsilon_{\mathbf{k}'''})$$

Zur Vereinfachung haben wir den Spin nicht geschrieben. Bei der Berechnung des Matrixelementes müssen aber wir die Ununterscheidbarkeit der Elektronen bei gleichem Spin berücksichtigen. Damit wird das Matrixelement (siehe Kap. 6)

$$\langle \mathbf{k}'', \mathbf{k}''' | V | \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}', \mathbf{k}''+\mathbf{k}'''} [V(\mathbf{k} - \mathbf{k}'') - \delta_{\sigma\sigma'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}''')].$$

Im Kontinuumsmodell bleibt der Impuls bei dem Übergang erhalten. Eigentlich gilt dies in einem Festkörper nicht, da \mathbf{k} nur modulo reziproker Gittervektoren (Umklapp Prozesse) erhalten bleibt. Hier wollen wir diese Komplikation ignorieren.

Im Stoßintegral berücksichtigen wir die möglichen Übergänge. Analog zu dem, was wir von der Master-Gleichung her kennen, gibt es Übergänge weg vom betrachteten Ausgangszustand (‚Rausstreuung‘) oder in diesen hinein (‚Reinstreuung‘). Zusätzlich zu der oben angegebenen Rate W müssen wir aber noch durch Verteilungsfunktionen berücksichtigen, ob \mathbf{k} und \mathbf{k}' am Anfang wirklich besetzt waren ($\rightarrow f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'}$), und wegen des Pauli Prinzips, ob die Endzustände \mathbf{k}'' und \mathbf{k}''' frei sind ($\rightarrow (1-f_{\mathbf{k}''}) (1-f_{\mathbf{k}'''})$). Wir nehmen weiter an, dass sich $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ im Ort über die Reichweite der Wechselwirkung und auch in der Zeit nur langsam ändert. Dann ist für alle Verteilungsfunktionen in den Stoßintegralen \mathbf{r} und t dasselbe und wir schreiben zur Vereinfachung nur $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) \rightarrow f_{\mathbf{k}}$. D.h.

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{el-el}} = - \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}'''} \left[W_{\mathbf{k}\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}''\mathbf{k}'''} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}''}) (1 - f_{\mathbf{k}'''}) - W_{\mathbf{k}''\mathbf{k}''' \rightarrow \mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}''} f_{\mathbf{k}'''} (1 - f_{\mathbf{k}}) (1 - f_{\mathbf{k}'}) \right].$$

Hierbei beschreibt der erste Term die ‚Rausstreuungsprozesse‘ aus dem betrachteten Zustand \mathbf{k} , der zweite die Prozesse, die in das betrachtete Niveau \mathbf{k} ‚reinstreuen‘. Es gilt die

'**Mikroreversibilität**', d.h. die Übergangsmatrixelemente für die Raus- und Reinstreuprozesse sind gleich, $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}''\mathbf{k}'''} = W_{\mathbf{k}''\mathbf{k}''' \rightarrow \mathbf{k}\mathbf{k}'}$. Verwenden wir noch die Impulserhaltung, so können wir vereinfachen

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{el-el}} = - \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{q}} \left| V(\mathbf{q}) - \delta_{\sigma\sigma'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q}) \right|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}) \times \left[f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) (1 - f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}) - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} (1 - f_{\mathbf{k}}) (1 - f_{\mathbf{k}'}) \right]$$

Die Elektron-Elektron-Stöße erfüllen die folgenden **Erhaltungssätze**:

- Teilchenzahl $\sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{el-el}} = 0$

- Impuls $\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{el-el}} = 0$ (Gilt nur solange Umklapp-Prozesse ignoriert werden.)

- Energie $\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{el-el}} = 0$.

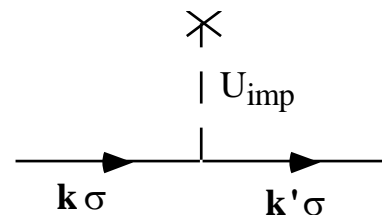
Außerdem ist bei Spin-unabhängigen Wechselwirkungen der Spin erhalten.

7.3 Störstellenstreuung und Elektron-Phonon-Streuung

Störstellen werden durch ein Potenzial $\sum_{\mathbf{r}} U_{\text{imp}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ berücksichtigt und führen in Störungstheorie auf ein weiteres Stoßintegral. Die goldene Regel liefert die Rate für die Streuung eines Elektrons an einer Störstelle von \mathbf{k} nach \mathbf{k}'

$$W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}^{\text{imp}} = \frac{2\pi}{\hbar} N_{\text{imp}} \left| \langle \mathbf{k}' | U_{\text{imp}} | \mathbf{k} \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) .$$

Damit wird das Stoßintegral



$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{imp}} = - \sum_{\mathbf{k}'} \left[W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}^{\text{imp}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) - W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}^{\text{imp}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) \right] = - \frac{2\pi}{\hbar} N_{\text{imp}} \sum_{\mathbf{k}'} |U_{\text{imp}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) [f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}'}] .$$

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{imp}} = -n_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} v_F \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) [f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}'}] \Big|_{\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}}}$$

In der letzten Form haben wir die Dichte der Störstellen n_{imp} , den Streuwinkel $\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ und den Wirkungsquerschnitt für Streuung an einer einzelnen Störstelle $\sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'})$ eingeführt. In Born'scher Näherung ist dieser gerade proportional zu $|U_{\text{imp}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|^2$. Die Integration erfolgt über alle Richtungen des Impulses $d\Omega_{\mathbf{k}'} = \sin \theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} d\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} d\phi_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$. Der erste Beitrag des Integrals definiert eine Stoßrate (inverse Lebensdauer)

$$\frac{1}{\tau_{\text{imp}}} = n_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} v_F \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) .$$

Damit gilt

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{imp}} = -\frac{1}{\tau_{\text{imp}}} f_{\mathbf{k}} + n_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} v_F \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) f_{\mathbf{k}'} \Big|_{\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}}} .$$

Oft verwenden wir eine Approximation: Bei s-Wellen Streuung ist $\sigma(\theta) = \text{const}$. Dann gilt

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{imp}} = -\frac{1}{\tau_{\text{imp}}} [f_{\mathbf{k}} - \langle f_{\mathbf{k}} \rangle] ,$$

wobei $\langle f_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} \Big|_{\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}}}$ den Mittelwert von $f_{\mathbf{k}}$ über die Richtung des Impulses bei fester Energie bezeichnet.

Die Störstellenstreuung erfüllt die folgenden **Erhaltungssätze**:

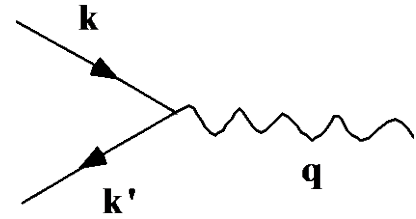
- Teilchenzahl $\sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{imp}} = 0$
- Energie $\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{imp}} = 0 .$

Der Impuls der Elektronen ist aber nicht erhalten, sondern kann an das Gitter abgegeben werden.

Elektron-Phonon Stöße

Die Stöße mit den Phononen sind inelastisch. Überlegungen wie in oben geschildert führen zu folgendem Stoßintegral

$$\left(\frac{df_{\mathbf{k}}}{dt}\right)_{\text{el-ph}} = - \sum_{\mathbf{k}'} [W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}^{\text{el-ph}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) - W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}^{\text{el-ph}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}})].$$



Wenn die Phononen thermisch verteilt sind, gilt aufgrund des detaillierten Gleichgewichts gelten

$$\frac{W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}^{\text{el-ph}}}{W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}^{\text{el-ph}}} = \exp [(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})/kT].$$

Bei den Elektron-Phonon Stößen bleibt nur die Teilchenzahl erhalten.

Relaxationsraten und Relaxationszeitapproximation

Wenn das System im thermischen Gleichgewicht ist, also die Verteilungsfunktion eine Fermi-Verteilung $f_{\mathbf{k}}^0$, verschwinden alle Stoßintegrale. Dies gilt auch, wenn die Verteilungsfunktion ein **lokales** Gleichgewicht beschreibt, z.B.

$$f_{\mathbf{k}}^{\text{l.e.}} = \left[\exp \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) - \mu(\mathbf{r})}{kT(\mathbf{r})} + 1 \right]^{-1} \rightarrow \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{\text{l.e.}}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = 0.$$

mit ortsabhängigem (und u.U. auch zeitabhängigem) chemischem Potential $\mu(\mathbf{r})$, Verschiebung im Impulsraum um $m\mathbf{v}(\mathbf{r})$ und lokaler Temperatur $T(\mathbf{r})$.

Wenn die Abweichungen vom lokalen Gleichgewicht klein sind, können wir die Stoßintegrale in

$$\delta f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^{\text{l.e.}}$$

linearisieren und erhalten

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{1}{\tau_{\text{col}}} \delta f_{\mathbf{k}} + \int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta f_{\mathbf{k}'}.$$

Hierbei beschreibt der erste Term 'Rausstreuprozesse' aus dem betrachteten Zustand \mathbf{k} , der zweite die Prozesse, die in das betrachtete Niveau \mathbf{k} 'reinstreuen'. Diese sind i. A. ein Integral über die Verteilungsfunktion mit geeigneten Kernen $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ und entsprechend schwer exakt auszuwerten.

Die Stoßrate $1/\tau_{\text{col}}$, definiert durch den ersten Term, ist ein Integral der Stoßkerne. Bei der Störstellen-Streuung ist $1/\tau_{\text{imp}}$ eine Konstante. I.A. ist die Rate jedoch temperatur- und energieabhängig. Z.B gilt für die Elektron-Elektron-Streureate $\frac{1}{\tau_{\text{el-el}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}, T)} \propto (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\text{F}})^2 + (kT)^2$

und für die Elektron-Phonon-Streurate $\frac{1}{\tau_{\text{el-ph}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}, T)} \propto (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F)^3 + (kT)^3$. Diese Abhängigkeiten sind im Wesentlichen durch den Phasenraum für die Streuprozesse bestimmt.

Eine weitere Auswertung der Boltzmann-Gleichung erfordert Approximationen. Häufig verwendet man die sogenannte **Relaxationszeitapproximation**

$$\boxed{\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{1}{\tau_{\text{coll}}} \delta f_{\mathbf{k}}}$$

Die Relaxation erfolgt zum lokalen Gleichgewicht. Diese Approximation ist oft qualitativ ausreichend, solange keine Erhaltungssätze verletzt werden. Sie beschreibt aber, wie das folgende Beispiel zeigt, die Streuprozesse zu pauschal.

7.4 Elektrische Leitfähigkeit

Mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung können wir die verschiedenen Transportprobleme diskutieren. Wir berechnen zunächst den elektrischen Strom $\mathbf{j}_e = e \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}$ für Teilchen mit Ladung e

(d.h. für Elektronen ist $e = -|e|$) als lineare Antwort auf ein angelegtes elektrisches Feld \mathbf{E} . Als konkretes Beispiel berücksichtigen wir hier nur die Störstellenstreuung im stationären Fall eines räumlich homogenen Problems. Dann reduziert sich die Boltzmann-Gleichung auf

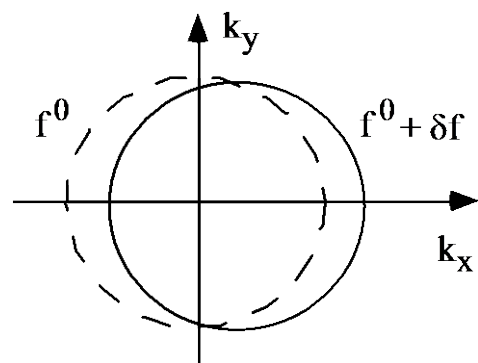
$$\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{imp}}$$

In linearer Ordnung spalten wir $f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^0 + \delta f_{\mathbf{k}}$. Dann gilt

$$e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} = -v_F n_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) [\delta f_{\mathbf{k}} - \delta f_{\mathbf{k}'}]$$

In der Relaxationszeitapproximation reduziert sich die rechte Seite auf $-\frac{1}{\tau_{\text{imp}}} \delta f_{\mathbf{k}}$ und wir finden

$$\delta f_{\mathbf{k}} = e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \tau_{\text{imp}} \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right)$$



Zur Lösung der allgemeinen Gleichung machen wir den Ansatz

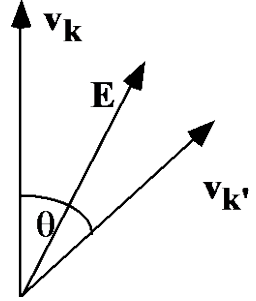
$$\delta f_{\mathbf{k}} = e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right),$$

wobei $\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}$ eine zu bestimmende Konstante ist. Einsetzen liefert

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} = v_F n_{\text{imp}} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}') \mathbf{E} \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}'}) .$$

Mit $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ in z-Richtung und \mathbf{E} in der x-z-Ebene lautet dies

$$v_F E_z = v_F n_{\text{imp}} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \sigma(\theta) (v_F E_z - v_F E_z \cos\theta - v_F E_x \sin\theta \cos\varphi) .$$



Der letzte Beitrag im Integral verschwindet. Also gilt für die 'Transportrate'

$$\frac{1}{\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}} = v_F n_{\text{imp}} 2\pi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \sigma(\theta) (1 - \cos\theta) .$$

Die Transportrate unterscheidet sich von der 'Rausstreureate' im Stoßintegral

$$\frac{1}{\tau_{\text{imp}}} = v_F n_{\text{imp}} 2\pi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \sigma(\theta) ;$$

durch den Faktor $(1 - \cos\theta)$ im Integral; denn Streuprozesse mit $\theta \approx \pi$ beeinflussen den Transport stärker als die mit $\theta \approx 0$. Nur für s-Wellen-Streuung mit $\sigma(\theta) = \text{const}$ gilt $\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} = \tau_{\text{imp}}$.

Der elektrische Strom ist dann

$$\mathbf{j}_e = e^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) = \hat{\sigma} \mathbf{E}$$

was den Leitfähigkeitstensor $\hat{\sigma}_{\alpha\beta}$ definiert. Für isotrope Systeme gilt $\hat{\sigma}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \sigma$ und

$\sigma = \frac{2e^2}{3} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon D(\varepsilon) v^2$. Im Rahmen der Sommerfeld-Entwicklung (für $kT \ll \varepsilon_F$) finden wir

$$\sigma = \frac{2e^2 D(\varepsilon_F) v_F^2}{3} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} = \frac{n e^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}}{m} = 2e^2 D(\varepsilon_F) D .$$

Im letzten Ausdruck haben wir die Diffusionskonstante $D = v_F^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} / 3$ eingesetzt.

7.5 Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrische Effekte

Wir betrachten nun Situationen, wo es neben dem elektrischen Feld $e\mathbf{E}$ auch ein räumlich variierendes chemisches Potential und Temperatur, $\nabla\mu$ und ∇T , gibt. Wir betrachten wieder nur kleine Abweichungen von einem lokalen Gleichgewicht charakterisiert durch lokale Parameter $\mu(\mathbf{r})$ und $T(\mathbf{r})$

$$f^{\text{l.e.}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \left\{ e^{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu(\mathbf{r})) / k_B T(\mathbf{r})} + 1 \right\}^{-1} .$$

$f^{\text{l.e.}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ geht in die linke Seite der linearisierten Boltzmann-Gleichung $\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f^{\text{l.e.}} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{\text{l.e.}}$

ein. Daraus folgt

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \left\{ e\mathbf{E} - \nabla\mu - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla T \right\} = -v_F n_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) [\delta f_{\mathbf{k}} - \delta f_{\mathbf{k}'}] .$$

Das elektrische Feld tritt in Kombination mit dem Gradienten des chemischen Potentials auf. Die Summe ist der Gradient des eichinvarianten elektrochemischen Potentials. In Analogie zum oben verwendeten Verfahren finden wir sofort die Lösung

$$\delta f_{\mathbf{k}} = \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[e\mathbf{E} - \nabla\mu + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} (-\nabla T) \right]$$

mit dem oben bestimmten $\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}$. Damit wird der elektrische Strom und Wärmestrom

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e &= 2e \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \delta f_{\mathbf{k}} \\ &= 2e \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} \int d\Omega_{\mathbf{k}} D(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[e\mathbf{E} - \nabla\mu + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} (-\nabla T) \right] \\ \mathbf{j}_q &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \delta f_{\mathbf{k}} \\ &= 2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} \int d\Omega_{\mathbf{k}} D(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[e\mathbf{E} - \nabla\mu + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} (-\nabla T) \right] (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) . \end{aligned}$$

Wir führen die Tensoren \hat{K}_n ein mit den Komponenten

$$\left(\hat{K}_n \right)_{\alpha\beta} = 2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} \int d\Omega_{\mathbf{k}} D(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{v}_{\mathbf{k}\beta} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^n .$$

Dann gilt das folgende wichtige Schema

$$\begin{array}{l} \mathbf{j}_e = e^2 \hat{K}_0 \left(\mathbf{E} - \frac{\nabla \mu}{e} \right) + \frac{e}{T} \hat{K}_1 (-\nabla T) \\ \mathbf{j}_q = e \hat{K}_1 \left(\mathbf{E} - \frac{\nabla \mu}{e} \right) + \frac{1}{T} \hat{K}_2 (-\nabla T) \end{array} .$$

Wir werten die Integrale aus für eine isotrope Fermi-Oberfläche. Dann gilt $(\hat{K}_n)_{\alpha\beta} = K_n \delta_{\alpha\beta}$. Im Rahmen der Sommerfeld-Entwicklung ersetzen wir die Zustandsdichte durch ihren Wert an der Fermi-Oberfläche und die Geschwindigkeit durch v_F . Dann brauchen wir

$$\int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) = 1 ; \quad \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) = 0 ; \quad \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 = \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 .$$

Somit gilt

$$\begin{aligned} K_0 &= 2D(\varepsilon_F) \frac{v_F^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}}{3} = \frac{1}{e^2} \sigma(\varepsilon_F) , \\ K_2 &= 2D(\varepsilon_F) \frac{v_F^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}}{3} \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \frac{1}{e^2} \sigma(\varepsilon_F) , \end{aligned}$$

während das Integral $K_1 = 0$ verschwindet. Dies gilt solange wir $D(\varepsilon)v^2 = \text{const}$ setzen, also "Teilchen-Loch Symmetrie" annehmen. Dies bedeutet, Elektronen oberhalb der Fermi-Kante haben dieselben Eigenschaften (Zustandsdichte und Geschwindigkeit) wie Löcher unterhalb. In dieser Näherung gibt es keine thermoelektrischen Effekte. Wir finden diese erst, wenn wir K_1 sorgfältiger auswerten, indem wir die Zustandsdichte $D(\varepsilon)v^2$ nicht konstant setzen sondern um die Fermi-Kante entwickeln, $D(\varepsilon)v^2 = D(\varepsilon_F)v_F^2 + (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [D(\varepsilon)v^2] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F}$. Dann gilt

$$\begin{aligned} K_1 &= 2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [D(\varepsilon)v^2] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \\ &= 2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \frac{\pi^2}{9} (kT)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [D(\varepsilon)v^2] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} = \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \sigma(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} . \end{aligned}$$

Der Ausdruck für K_1 ist nun von Null verschieden aber klein solange $T/\varepsilon_F \ll 1$.

Wir erhalten also die folgenden **Transportkoeffizienten**:

1) Elektrische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}$

Wenn nur ein elektrisches Feld \mathbf{E} angelegt ist, gilt $\mathbf{j}_e = \hat{\sigma} \mathbf{E}$ mit $\hat{\sigma} = e^2 \hat{K}_0$.

2) Thermische Leitfähigkeit $\hat{\kappa}$ (der Elektronen)

Nun sei ein Temperaturgradient ∇T aufgeprägt. Die thermische Leitfähigkeit ist dann definiert durch $\mathbf{j}_q \equiv \hat{\kappa}(\nabla T)$. Aus den oben gegebenen Relationen schließen wir, dass $\hat{\kappa}(\mathbf{E} = 0) = \hat{K}_2/T$ ist. Ein typisches Experiment wird jedoch bei $\mathbf{j}_e = 0$ durchgeführt, d.h. es existiert auch ein elektrisches Feld $e \hat{K}_0 \mathbf{E} = \frac{1}{T} \hat{K}_1 \nabla T$. Dann ist der Wärmestrom

$$\mathbf{j}_q = \frac{\hat{K}_1 \hat{K}_0^{-1} \hat{K}_1}{T} \nabla T - \frac{1}{T} \hat{K}_2 \nabla T = \hat{\kappa} \nabla T,$$

und der so erhaltene Wert von $\hat{\kappa}$

$$\hat{\kappa} = \frac{\hat{K}_2 - \hat{K}_1 \hat{K}_0^{-1} \hat{K}_1}{T} \approx \frac{\hat{K}_2}{T}$$

weicht geringfügig von \hat{K}_2/T ab. Das Verhältnis zwischen Wärme- und elektrischer Leitfähigkeit ist $\hat{\kappa} = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2} T \hat{\sigma}$. Dies ist die Aussage des Wiedemann-Franz-Gesetzes.

3) thermoelektrischen Effekte

Es gibt eine ganze Reihe von thermoelektrischen Effekten. Sie sind alle schwache Effekte (kleine Spannungen, ...), da \hat{K}_1 klein ist. Beispiele sind

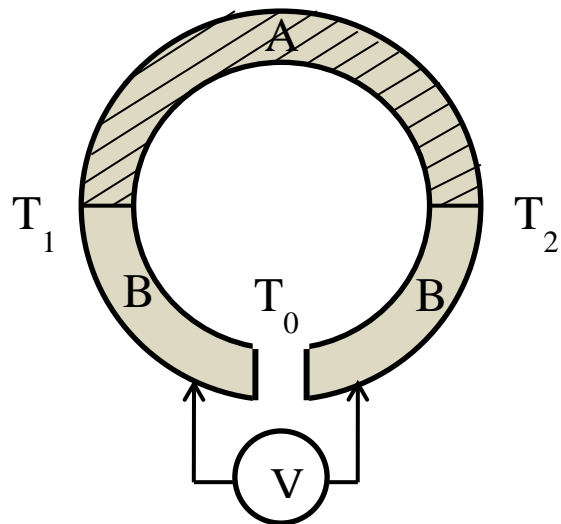
a) Seebeck Effekt

Hier untersucht man einen offenen Stromkreis bestehend aus zwei verschiedenen Materialien A und B, an die ein Temperaturgradient angelegt ist. Da $\mathbf{J}_e = 0$ ist, gilt wieder $e \hat{K}_0 \mathbf{E} = \frac{1}{T} \hat{K}_1 \nabla T$. Die Thermokraft \hat{Q} , definiert durch

$$\mathbf{E} = \hat{Q} \nabla T, \text{ ist } \hat{Q} = \frac{1}{eT} \hat{K}_0^{-1} \hat{K}_1 .$$

Aufgrund der Thermokraft misst man eine Spannung (für isotrope Materialien)

$$V = \int \mathbf{dx} \cdot \mathbf{E} \, dx = \int_{x_0}^{x_1} dx E_B + \int_{x_1}^{x_2} dx E_A + \int_{x_2}^{x_0} dx E_B = (Q_A - Q_B) (T_2 - T_1),$$



die proportional zur Temperaturdifferenz und der Differenz der Thermokräfte ist. (Hier ist $T(x_i) = T_i$, $i=0,1,2$, siehe Skizze.)

b) Peltier Effekt

Ein elektrischer Strom ist i.a. verbunden mit einem Wärmefluss. Wir betrachten eine Situation ohne Temperaturgradient, $\nabla T = 0$, aber $\mathbf{E} \neq 0$. Dann gilt $\mathbf{j}_q = e \hat{K}_1 \mathbf{E}$, und $\mathbf{j}_e = e \hat{K}_0 \mathbf{E}$, also

$$\mathbf{j}_q = \frac{1}{e} \hat{K}_1 \hat{K}_0^{-1} \mathbf{j}_e = \hat{\Pi} \mathbf{j}_e.$$

Der so definierte Koeffizient $\hat{\Pi}$ wird als Peltier Koeffizient bezeichnet.

c) Thomson Effekt

Die Energiedichte $q = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) f_{\mathbf{k}}$ ändert sich durch Wärmeströme und Joule'sche Wärmeproduktion

$$\frac{dq}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_q + \left(\mathbf{E} - \frac{1}{e} \nabla \mu \right) \cdot \mathbf{j}_e.$$

Eine etwas mühsame Rechnung liefert dafür

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\mathbf{j}_e^2}{\sigma} + \frac{d\kappa}{dT} (\nabla T)^2 - T \frac{dQ}{dT} (\nabla T \cdot \mathbf{j}_e).$$

Wechseln wir die Richtung von \mathbf{j}_e , dann ändert auch $\nabla T \cdot \mathbf{j}_e$ das Vorzeichen. Dies bedeutet, dass $\frac{dq}{dt}$ nicht symmetrisch ist.

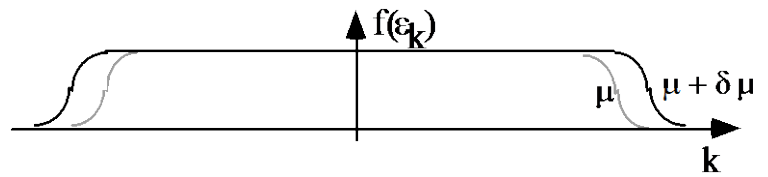
Im magnetischem Feld gibt es eine ganze Reihe weiterer Effekte: Nernst, Ettinghausen, Righi-Leduc Effekt, die hier nicht weiter diskutiert werden.

Symmetrien der Verteilungsfunktionen

Wir können verschiedene Nichtgleichgewichtssituationen erzeugen, die sich in der Symmetrie der Verteilungsfunktion unterscheiden.

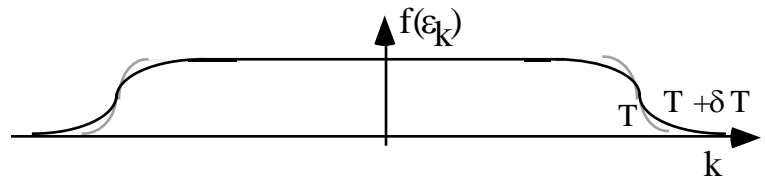
Zugefügte Teilchen ergeben eine Verschiebung des chemischen Potentials $\delta\mu$

$$\delta f = \delta\mu \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right).$$



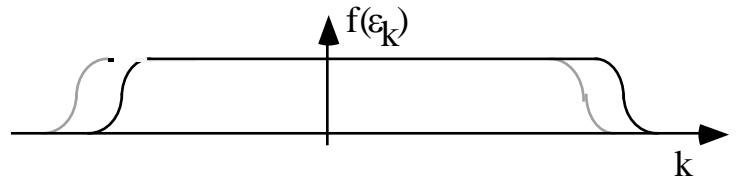
'Heiße' Elektronen sind beschrieben durch δT (>0)

$$\delta f = \delta T \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right).$$



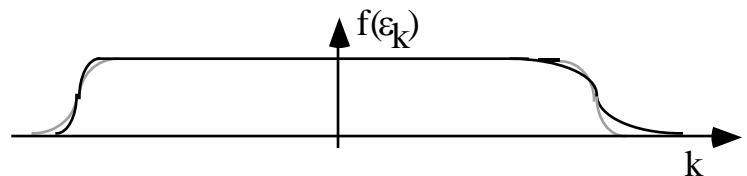
Ein elektrischer Strom verschiebt die Verteilung

$$\delta f \propto \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right).$$



Ein Wärmestrom ist beschrieben durch

$$\delta f \propto \nabla T \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right).$$



7.6 Onsager Relationen

Bei der Thermodynamik irreversibler Prozesse spielt die Entropieproduktion eine wichtige Rolle. Sie kann als bilineare Form in verallgemeinerten Strömen und verallgemeinerten Kräften entwickelt werden, $\frac{d}{dt} S = \sum_n \mathbf{j}_n \cdot \mathbf{F}_n$. Weiterhin gilt zwischen Strömen und Kräften die lineare Relation $\mathbf{j}_n = \sum_m L_{nm} \mathbf{F}_m$. Für ein solches Schema fand Onsager, dass die Matrix der L_{nm} symmetrisch ist, $L_{nm} = L_{mn}$.

Beispiel: thermoelektrische Koeffizienten

$$\dot{S} = \mathbf{j}_e \cdot \frac{\mathbf{E} - \nabla\mu/e}{T} + \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{j}_q}{T} \right) = \mathbf{j}_e \cdot \frac{\mathbf{E} - \nabla\mu/e}{T} + \mathbf{j}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\Rightarrow \mathbf{j}_e = \hat{L}_{ee} \frac{\mathbf{E} - \nabla\mu/e}{T} + \hat{L}_{eq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\mathbf{j}_q = \hat{L}_{qe} \frac{\mathbf{E} - \nabla\mu/e}{T} + \hat{L}_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right).$$

Die oben beschriebene Lösung der Boltzmann-Gleichung lieferte tatsächlich, dass die nebendiagonalen Koeffizienten gleich sind, $\hat{L}_{eq} = \hat{L}_{qe} = T e \hat{K}_1$. Die anderen Koeffizienten sind $\hat{L}_{ee} = T e^2 \hat{K}_0$, $\hat{L}_{qq} = T \hat{K}_2$.

7.7 Boltzmann-Gleichung im magnetischen Feld

Im magnetischen Feld lautet die Boltzmann-Gleichung

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla_r + \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_k \right] f_k = \left(\frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_{\text{coll}}.$$

Wir linearisieren und suchen eine stationäre, homogene Lösung bei Verwendung der Relaxationszeitnäherung für das Stoßintegral

$$\Rightarrow \quad e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_k \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_k} + \frac{e}{\hbar c} (\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_k \delta f_k = -\frac{1}{\tau} \delta f_k.$$

Hierbei haben wir verwendet, dass $(\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_k f^0 = (\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{v}_k \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} = 0$. Mit dem Ansatz:

$$\delta f_k = e\tau \mathbf{v}_k \mathbf{F} \left(\frac{\partial f_k^0}{\partial \varepsilon_k} \right) \text{ und } \hbar \mathbf{k} = m^* \mathbf{v}, \text{ sowie } (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C} = (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) \cdot \mathbf{A} = \dots \text{ erhalten wir}$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{v} \cdot \left(\mathbf{F} + \frac{e\tau}{m^*c} \mathbf{B} \times \mathbf{F} \right) \quad (*).$$

Der Ansatz liefert die Stromdichte $\mathbf{j} = e \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_k \delta f_k = \sigma_0 \mathbf{F}$ mit $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*}$. Durch

entsprechendes Summieren der Gleichung (*) (ohne vorherige Auflösung nach \mathbf{F}) erhalten wir

$$\boxed{\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma_0} \mathbf{j} + \frac{e\tau}{m^*c} \frac{1}{\sigma_0} \mathbf{B} \times \mathbf{j} = \hat{\rho} \mathbf{j}}.$$

Diese Relation definiert einen spezifischen-Widerstandstensor $\hat{\rho}$. Mit \mathbf{B} in z-Richtung und $\gamma = \frac{e\tau}{m^*c} B$ finden wir

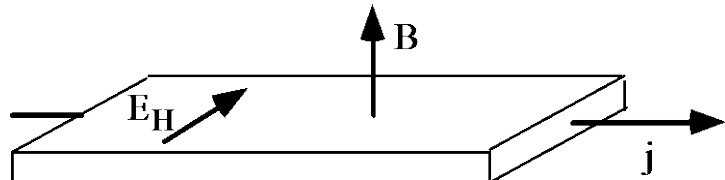
$$\hat{\rho} = \frac{1}{\sigma_0} \begin{pmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Wir können die Relation (*) auch invertieren, mit dem Ergebnis $\mathbf{F} = \frac{\mathbf{E} - \gamma \mathbf{B} \times \mathbf{E} + \gamma^2 \mathbf{B} \mathbf{B} \cdot \mathbf{E}}{1 + \gamma^2 \mathbf{B}^2}$, und daraus $\mathbf{j} = \hat{\sigma} \mathbf{E}$ und den Leitfähigkeitstensor $\hat{\sigma}$ bestimmen. Dieser ist (für \mathbf{B} in z-Richtung)

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma_0}{1 + \gamma^2} \begin{pmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ -\gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \gamma^2 \end{pmatrix}.$$

Offensichtlich gilt $\hat{\sigma}^{-1} = \hat{\rho}$.

Wir betrachten nun eine typische Hall-Geometrie wie dargestellt. Die zu \mathbf{j} parallele und senkrechte Komponenten des Widerstandstensors liefern dann



$$E_{\parallel} = \rho_0 j \quad ; \quad \rho_0 = \frac{1}{\sigma_0}$$

$$E_{\perp} \equiv E_H = \frac{e\tau}{m^*c} \frac{1}{\sigma_0} B j \equiv R_H B j.$$

Der so definierte Hall-Widerstand ist also $R_H = \frac{e\tau}{m^*c} \frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{nec}$. Er hängt ab von der Dichte und dem Vorzeichen der Ladungsträger. Messung des Hall-Widerstands erlaubt es, diese zu bestimmen. Der Widerstand für Transport in \mathbf{B} -Richtung ist in dem Grenzfall, den wir hier betrachten, nicht beeinflusst durch ein magnetisches Feld. D.h. der Magnetowiderstand, der die B -abhängigen Abweichungen bezeichnet, verschwindet.

7.8 Wigner-Funktion

Im Prinzip können wir, ähnlich wie die Boltzmann-Einteilchen-Verteilungsfunktion $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ aus der klassischen Gibbs'schen Verteilung durch Ausintegrieren der anderen $N-1$ Teilchen erhalten wurde, auch in der Quantenmechanik verfahren. Ausgangspunkt ist dann die Dichtematrix $\hat{\rho}(t)$, deren Zeitentwicklung aus der Liouville-Gleichung folgt $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]$.

Betrachten wir zunächst ein einzelnes Teilchen, dessen Zustand durch eine Dichtematrix beschrieben ist. Dann können wir das Matricelement

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\rho}(t) | \mathbf{r}' \rangle = \sum_{n,n'} \psi_n^*(\mathbf{r}) \langle n | \hat{\rho}(t) | n' \rangle \psi_n(\mathbf{r}')$$

auch in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten $\langle \mathbf{R}+\mathbf{r}/2 | \hat{\rho}(t) | \mathbf{R}-\mathbf{r}/2 \rangle$ betrachten. Wenn wir viele (N) Teilchen haben, können wir aus der Dichtematrix eine 1-Teilchengröße dadurch erhalten, dass wir eine Spur über die anderen N-1 Teilchen bilden

$$\tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{r},t) = \text{tr}_{\{N-1\}} \langle \mathbf{R}+\mathbf{r}/2 | \hat{\rho}(t) | \mathbf{R}-\mathbf{r}/2 \rangle .$$

Die so erhaltene Größe wird nach Fourier-Transformation bezüglich \mathbf{r} die sogenannte "Wigner-Funktion"

$$\tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t) \equiv \int d^3r e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \text{tr}_{\{N-1\}} \langle \mathbf{R}+\mathbf{r}/2 | \hat{\rho}(t) | \mathbf{R}-\mathbf{r}/2 \rangle .$$

Sie hat formale Ähnlichkeiten mit der Boltzmann-Verteilungsfunktion. Die Dichten im Orts- oder Impulsraum sowie die Stromdichte

$$\begin{aligned} n(\mathbf{R},t) &= \langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(t) | \mathbf{R} \rangle = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t) \\ n(\mathbf{k},t) &= \langle \mathbf{k} | \hat{\rho}(t) | \mathbf{k} \rangle = \int d^3R \tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t) \\ \mathbf{j}(\mathbf{R},t) &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} \tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t) , \end{aligned}$$

können korrekt aus $\tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t)$ gewonnen werden. Bei diesen Größen wird entweder über den Impuls oder über den Ort integriert. Die Unschärferelation in der Quantenmechanik verhindert jedoch, eine Größe einzuführen, bei der **sowohl** Ort als auch Impuls festgelegt werden. Entsprechend ist die Größe $\tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t)$ nicht allgemein als eine Verteilungsfunktion zu interpretieren. Man findet unter anderem, dass $\tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t)$ negativ werden kann. Aus diesen Gründen hat die Wigner Funktion i.A. keine einfache anschauliche Bedeutung, sie charakterisiert aber den quantenmechanischen Zustand des Systems.

8. Linear Response, Kubo-Formalismus

8.1 Schrödinger-, Heisenberg- und Wechselwirkungsbild

Wir betrachten einen zeitabhängigen Hamilton Operator $H(t) = H_0 + H_1(t)$, wobei $H_1(t)$ im folgenden den Effekt einer schwachen aber zeitabhängigen Störung beschreibt.

a) **Schrödinger-Bild** (Darstellung):

Die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung kann formal mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators $U(t, t_0)$ geschrieben werden

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi_S(t) = H(t) \psi_S(t) \quad \leftrightarrow \quad \psi_S(t) = U(t, t_0) \psi_S(t_0)$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0) \quad ; \quad U(t_0, t_0) = 1$$

$$\Rightarrow \quad U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') U(t', t_0) = T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') \right].$$

Hier ist der Zeitordnungsoperator T eingeführt worden. Er ordnet Operatoren entsprechend ihrer Zeit so, dass die mit der spätesten Zeit links stehen. Für $H(t) = H_0$ reduziert sich der Zeitentwicklungsoperator auf $U_0(t, t_0) = e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}$.

b) **Heisenberg-Bild**:

Im Heisenberg-Bild enthalten Operatoren die Zeitabhängigkeit, während Zustände zeitunabhängig sind

$$O_H(t) \equiv U^\dagger(t, t_0) O_S(t) U(t, t_0)$$

$$\psi_H = U^\dagger(t, t_0) \psi_S(t) = \psi_S(t_0).$$

Erwartungswerte sind in beiden Bildern gleich,

$$\langle O \rangle = \langle \psi_H(t) | O_H(t) | \psi_H(t) \rangle = \langle \psi_S(t) | O_S | \psi_S(t) \rangle.$$

Die Operatoren erfüllen die Heisenberg-Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} O_H(t) = [O_H(t), H_H(t)] + i\hbar U^\dagger(t, t_0) \left(\frac{\partial}{\partial t} O_S(t) \right) U(t, t_0).$$

Der letzte Term berücksichtigt eine explizite Zeitabhängigkeit, die in $O_S(t)$ enthalten sein kann.

c) Wechselwirkungsbild:

Im Wechselwirkungsbild wird die einfache Zeitabhängigkeit, die von H_0 herrührt, abgespalten

$$O_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} O_S(t) e^{-iH_0 t/\hbar} \quad , \quad \psi_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \psi_S(t)$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{dt} O_I(t) = [O_I(t), H_0] + i\hbar e^{iH_0 t/\hbar} \left(\frac{\partial}{\partial t} O_S(t) \right) e^{-iH_0 t/\hbar} .$$

Wir betrachten nun ein System, das durch eine Dichtematrix $\rho(t)$ beschrieben ist. Diese erfüllt die **Liouville-Gleichung** $i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)]$.

In der Wechselwirkungsdarstellung gilt $\rho_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \rho(t) e^{-iH_0 t/\hbar}$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{dt} \rho_I(t) = [H_{II}(t), \rho_I(t)]$$

$$\Rightarrow \quad \rho_I(t) = \rho(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [H_{II}(t'), \rho_I(t')] .$$

Diese Form eignet sich besonders für die unten folgende Störentwicklung.

8.2 Linear Response

Bei t_0 sei das System in einem Zustand beschrieben durch eine Dichtematrix $\rho_0 = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_0}$.

Dabei ist die Normierung die Zustandssumme $Z_0 = \text{tr} e^{-\beta H_0}$. Weiterhin greife eine externe Störung $F(\mathbf{r}, t)$ an, die an eine physikalische Größe $Q(\mathbf{r})$ koppelt in dem Sinne, dass der Beitrag zum Hamilton-Operator gegeben ist durch

$$H_I(t) = - \int d^3r F(\mathbf{r}, t) Q(\mathbf{r})$$

Beispiele: Ein elektrisches Potential ϕ koppelt an die Ladungsdichte $e\psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$, ein Vektorpotential \mathbf{A} an den Strom (s. unten), ein Magnetfeld \mathbf{H} an die Magnetisierung \mathbf{M} .

In linearer Näherung können wir die Integralgleichung für $\rho_I(t)$ nach einer Iteration abbrechen

$$\rho_I(t) \approx \rho_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [H_{II}(t'), \rho_0] .$$

Damit bestimmen wir den Erwartungswert einer physikalischen Größe $O(t)$

$$\langle O(t) \rangle = \text{tr} [\rho_I(t) O_I(t)] = \langle O \rangle_{\rho_0} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \text{tr} \left\{ \rho_0 [O_I(t), H_{II}(t')] \right\}.$$

(Hier haben wir die Invarianz der Spur unter zyklischen Permutationen des Argumentes ausgenutzt.) Wir führen die Abweichung vom ungestörten Wert $\delta O(\mathbf{r}, t) = O(\mathbf{r}, t) - \langle O \rangle_{\rho_0}$ ein, setzen H_I ein und lassen $t_0 \rightarrow -\infty$

$$\Rightarrow \langle \delta O(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0 \rightarrow -\infty}^t dt' \int d^3 r' \text{tr} \left\{ \rho_0 [O_I(\mathbf{r}, t), Q_I(\mathbf{r}', t')] \right\} F(\mathbf{r}', t').$$

Die verallgemeinerte Suszeptibilität oder Lineare-Antwort-Funktion ("linear response") ist definiert durch

$$\langle \delta O(\mathbf{r}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3 r' \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') F(\mathbf{r}', t').$$

Der Vergleich zeigt

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \left\{ \rho_0 [O_I(\mathbf{r}, t), Q_I(\mathbf{r}', t')] \right\} \theta(t - t').$$

Dies ist die **Kubo-Formel**. Sie drückt die Lineare-Antwort-Funktion χ durch Eigenschaften des *ungestörten Systems* aus.

Bei räumlicher und zeitlicher Translationsinvarianz hängt χ nur von Orts- und Zeitdifferenzen ab. Nach Fourier-Transformation $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \rightarrow \chi(\mathbf{k}, \omega)$ wird aus der oben geschriebenen Faltungsrelation

$$\langle \delta O(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \chi(\mathbf{k}, \omega) F(\mathbf{k}, \omega)$$

Oft sind wir an der Änderung der Größe Q , an die F ankoppelt, interessiert, d.h. $O = Q$. Dann gilt

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \left\{ \rho_0 [\delta Q_I(\mathbf{r}, t), \delta Q_I(\mathbf{r}', t')] \right\} \theta(t - t').$$

(Der Einfachheit halber betrachten wir im Folgenden nur die Zeitabhängigkeit.) Wir können χ weiter auswerten, indem wir Energieeigenzustände $H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$ einschieben

$$\Rightarrow \chi(t - t') = \frac{i}{\hbar} \frac{\theta(t - t')}{Z_0} \sum_{mn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 \left[e^{i(E_n - E_{n'})(t-t')/\hbar} - e^{-i(E_n - E_{n'})(t-t')/\hbar} \right].$$

Nach Fourier-Transformation und mit $\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \theta(t) = \frac{-1}{i\omega - \eta} = i \frac{P}{\omega} + \pi \delta(\omega)$ finden wir

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega); \quad \chi'(-\omega) = \chi'(\omega) \quad ; \quad \chi''(-\omega) = -\chi''(\omega)$$

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{Z_0} \sum_{nn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 \left[\delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) - \delta\left(\omega - \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) \right] \\ &= \frac{\pi}{\hbar} \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{Z_0} \sum_{nn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) \\ \chi'(\omega) &= -\frac{1}{Z_0} \sum_{nn'} \frac{P}{E_n - E_{n'} - \hbar \omega} (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_{n'}}) |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 . \end{aligned}$$

8.3 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Wir betrachten die Korrelationsfunktion im Gleichgewicht $\langle \delta Q(t) \delta Q(t') \rangle$. Da bei quantenmechanischen Operatoren i.A. die Ordnung der Operatoren eine Rolle spielt, definiert man die Korrelationsfunktion durch die symmetrisierte Form

$$G(t-t') = \frac{1}{2} \text{tr} \left\{ \rho_0 [\delta Q(t) \delta Q(t') + \delta Q(t') \delta Q(t)] \right\} .$$

Nach Fourier-Transformation erhalten wir analog zu den oben gezeigten Schritten

$$G(\omega) \equiv \langle \delta Q \delta Q \rangle_{\omega} = \pi \frac{1 + e^{-\beta \hbar \omega}}{Z_0} \sum_{nn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) .$$

Der Vergleich mit der Responsefunktion liefert das Fluktuation-Dissipations-Theorem

$$\boxed{\langle \delta Q \delta Q \rangle_{\omega} = \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \hbar \chi''(\omega)}$$

Im klassischen Grenzfall $\hbar \omega \ll kT$ gilt also $\langle \delta Q \delta Q \rangle_{\omega} \approx \frac{2kT}{\omega} \chi''(\omega)$.

Zur Erläuterung der Bezeichnung "Dissipation" zeigen wir, dass χ'' die Energiezunahme beschreibt und daher im stationären Fall proportional zur Dissipation ist.

$$\frac{d}{dt} \langle E(t) \rangle = \frac{d}{dt} \text{tr} [\rho H(t)] = \text{tr} [\rho \dot{H}] = \left\langle \frac{\partial}{\partial t} H_1(t) \right\rangle .$$

Hier haben wir benutzt, dass $i \hbar \text{tr} \{ \dot{\rho} H \} = \text{tr} \{ [H, \rho] H \} = \text{tr} \{ \rho [H, H] \} = 0$.

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle E(t) \rangle = -\langle Q(t) F(t) \rangle = -\int dt' \chi(t-t') F(t') \dot{F}(t)$$

$$\text{und } \Delta E = \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{d}{dt} \langle E(t) \rangle = \int d\omega (-i\omega) \chi(\omega) |F(\omega)|^2 = \int d\omega \omega \chi''(\omega) |F(\omega)|^2.$$

$\Delta E \geq 0$ nimmt zu, d.h. χ'' hängt mit der Energieänderung und damit der Dissipation zusammen.

8.4 Kramers-Kronig-Relationen

Die Responsefunktion ist "kausal", $\chi(t-t') \propto \theta(t-t')$, d.h. der Response zur Zeit t hängt nur von der Störung $F(t')$ zu Zeiten $t' \leq t$ ab. Aus der Kausalität folgt die wichtige Eigenschaft, dass $\chi(\omega)$ analytisch in der oberen ω -Halbebene ist. Es gilt außerdem für alle sinnvollen Modelle, dass $|\chi(\omega)| \lesssim 1/|\omega|$ für $|\omega| \rightarrow \infty$. Wir wenden nun zunächst Cauchy's Theorem an (mit einer Kontur längs der reellen Achse und zurück in der oberen Halbebene) und verwenden dann die Relation $1/(x-i0) = P/x + i\pi\delta(x)$

$$\chi(\omega + i0) = \oint \frac{d\omega'}{2\pi i} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega - i0} = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi i} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} + \frac{\pi\chi(\omega)}{2\pi}$$

$$\Rightarrow \chi(\omega) = \frac{P}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega}.$$

Eine Zerlegung nach Real- und Imaginärteil liefert die Kramers-Kronig-Relationen

$$\text{Re } \chi(\omega) = \chi'(\omega) = \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega}$$

$$\text{Im } \chi(\omega) = \chi''(\omega) = -\frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega}.$$

Sie erlauben die Berechnung des Imaginärteils der Responsefunktion, wenn der Realteil gemessen ist und umgekehrt. Daher sind sie von großer praktischer Bedeutung.

8.5 Die elektrische Leitfähigkeit

Als konkretes Beispiel werten wir nun die elektrische Leitfähigkeit aus

$$\langle j_{\alpha}(\omega) \rangle = \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) E_{\beta}(\omega) \quad ; \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad .$$

Der Leitfähigkeitstensor $\sigma_{\alpha\beta}$ ist die lineare Responsefunktion, die Änderungen des Stromes als Antwort auf ein elektrisches Feld $\mathbf{E} = -\text{grad } \phi - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}$ beschreibt. Für die weitere Auswertung

wählen wir die Eichung $\phi = 0$. D.h. $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}$

$$\Rightarrow \langle \mathbf{j}_\alpha(\omega) \rangle = \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) \frac{i\omega}{c} A_{\beta}(\omega) \quad \mathbf{A}(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \mathbf{A}(\omega).$$

Zu beachten ist das Auftreten des Faktors $i\omega$ in der Relation zwischen $\langle \mathbf{j}(\omega) \rangle$ und $\mathbf{A}(\omega)$. Das Vektorpotential geht in der eichinvarianten Ableitung in den Hamilton-Operator ein

$$H = \int d^3r \psi^\dagger(\mathbf{r}) \left\{ \frac{1}{2m} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r},t) \right]^2 + U(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) + \dots$$

Nach Linearisierung finden wir also

$$H_1 = - \int d^3r \frac{\mathbf{A}(\mathbf{r},t)}{c} \mathbf{j}_1(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \mathbf{j}_1(\mathbf{r}) \equiv \frac{e}{2m} \left[\psi^\dagger(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}) - \frac{\hbar}{i} (\nabla \psi^\dagger(\mathbf{r})) \psi(\mathbf{r}) \right].$$

Der Strom

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \frac{e}{2m} \left\{ \psi^\dagger(\mathbf{r}) \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi(\mathbf{r}) + \left[\left(-\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi^\dagger(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) \right\}$$

besteht aus 2 Beiträgen $\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \mathbf{j}_1(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{mc} \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r},t)$. In linearer Ordnung in \mathbf{A} finden

wir dann auch 2 Terme

$$\langle \mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r},t) \rangle = -\frac{e^2}{mc} \langle \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \rangle A_{\alpha}(\mathbf{r},t) + \sum_{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3r' \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r},t, \mathbf{r}',t') \frac{1}{c} A_{\beta}(\mathbf{r}',t').$$

Dabei ist $\langle \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \rangle = n(\mathbf{r},t)$ die Dichte der Elektronen, während die Responsefunktion χ nun nach den obigen Regeln folgt

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r},t, \mathbf{r}',t') = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \left\{ \rho_0 \left[j_{1\alpha I}(\mathbf{r},t), j_{1\beta I}(\mathbf{r}',t') \right] \right\} \theta(t-t').$$

Wenn wir Raum- und Zeittranslationsinvarianz annehmen, wird dies

$$\langle \mathbf{j}_\alpha(\mathbf{k},\omega) \rangle = -\frac{e^2}{mc} n A_{\alpha}(\mathbf{k},\omega) + \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k},\omega) \frac{1}{c} A_{\beta}(\mathbf{k},\omega)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k},\omega) = \frac{1}{i\omega} \left[-\frac{e^2}{m} n \delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k},\omega) \right].$$

Der erste Term beschreibt eine freie Beschleunigung (vergleiche die Drude-Leitfähigkeit) und ist rein imaginär, der zweite Term beschreibt den dissipativen Anteil.

Einstein-Relation

Zur weiteren Auswertung nehmen wir, dass ein homogenes Feld angelegt ist, $\mathbf{k} = 0$, und betrachten nur die ω -Abhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) &= \frac{e^2}{\hbar\omega m^2} \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \operatorname{tr} \left\{ \rho_0 [p_{\alpha I}(t), p_{\beta I}(t')] \right\} \theta(t-t') \\ &= \frac{e^2}{\hbar\omega m^2} \operatorname{Re} \sum_{nn'} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \left\{ \langle n | \rho_0 e^{iH_0 t/\hbar} p_{\alpha} e^{-iH_0 t/\hbar} | n' \rangle \langle n' | p_{\beta} | n \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle n' | \rho_0 p_{\beta} | n \rangle \langle n | e^{iH_0 t/\hbar} p_{\alpha} e^{-iH_0 t/\hbar} | n' \rangle \right\} \\ &= \frac{e^2}{\omega m^2} \operatorname{Re} \sum_{nn'} (-) \langle n | p_{\alpha} | n' \rangle \langle n' | p_{\beta} | n \rangle \frac{f(E_n) - f(E_{n'})}{i(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) - \eta}. \end{aligned}$$

In der letzten Form haben wir berücksichtigt, dass für die Elektronen die Besetzungswahrscheinlichkeit durch die Fermifunktion gegeben ist.

Wir betrachten nun ein isotropes System. D.h. $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma \delta_{\alpha\beta}$; $\langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle = \dots$

$$\Rightarrow \operatorname{Re} \sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{3\omega m^2} \sum_{nn'} \langle n | \mathbf{p} | n' \rangle^2 \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) [f(E_n) - f(E_{n'})],$$

und ein entartetes Elektronengas, d.h. $\hbar\omega, kT \ll E_F \Rightarrow [f(E_n) - f(E_n + \hbar\omega)] / \hbar\omega = \delta(E_n - E_F)$

$$\Rightarrow \operatorname{Re} \sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{3m^2} \hbar \sum_{nn'} \delta(E_n - E_F) \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) |\langle n | \mathbf{p} | n' \rangle|^2.$$

Jetzt drücken wir die zweite δ -Funktion wieder als Integral aus $\operatorname{Re} \int_0^{\infty} \frac{dt}{\pi\hbar} e^{i\omega t + iE_n t/\hbar - iE_{n'} t/\hbar}$

$$\Rightarrow \operatorname{Re} \sigma(\omega) = \frac{e^2}{3m^2} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt \sum_n \delta(E_n - E_F) \langle n | \mathbf{p}(t) \mathbf{p}(0) | n \rangle e^{i\omega t}.$$

Es bleibt eine Mittelung über die Richtung der Impulse auf der Fermi-Oberfläche. Mit Hilfe der Zustandsdichte pro Spin $N(E_F)$ schreiben wir $\sum_n \delta(E_n - E_F) \langle n | \dots | n \rangle = 2 N(E_F) \langle \dots \rangle_{\text{FS}}$. Damit

wird die Gleichstromleitfähigkeit ausgedrückt durch die Diffusionskonstante

$$\operatorname{Re} \sigma(\omega = 0) = 2e^2 N(E_F) D \quad \text{Einstein-Relation}$$

$$D = \int_0^\infty dt \frac{1}{3} \operatorname{Re} \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle_{\text{FS}} \quad \text{Diffusionskonstante}$$

Für freie Elektronen gilt weiter $N(E_F) = \frac{p_F m}{2\pi^2 \hbar^3 V}$ und die Dichte ist $n = 2 \frac{4\pi}{3} \frac{p_F^3}{(2\pi\hbar)^3 V}$.

Schließlich nehmen wir ein einfaches Relaxationsmodell an, $\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle_{\text{FS}} = e^{-t/\tau} v_F^2$, und finden

so die altbekannten Ergebnisse wieder, $D = \frac{v_F^2 \tau}{3}$ und $\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}$.

9. Phasenübergänge

9.1 Paramagnetismus

Wir betrachten zunächst N wechselwirkungsfreie Teilchen mit Spin $S = 1/2$ und magnetischem Moment μ_0 in einem externen Magnetfeld beschrieben durch

$$H = -2\mu_0 \sum_{i=1}^N \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i .$$

Für Elektronen ist $\mu_0 = g\mu_B/2$, das Bohr'sche Magneton $\mu_B = e\hbar/(2m_e c)$ und $g = 2$. Für ein Feld in z -Richtung betrachten wir nur die z -Komponente $S_{iz} = (1/2)\sigma_i$ mit $\sigma_i = \pm 1$. Damit wird

$$H = -h \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad \text{mit} \quad h = \mu_0 H_z .$$

Die Zustandssumme des Systems ist

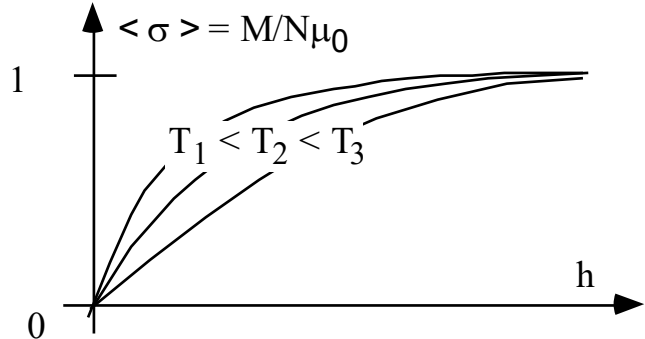
$$Z = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} e^{\beta h \sum_i \sigma_i} = \left(\sum_{\sigma = \pm 1} e^{\beta h \sigma} \right)^N = 2^N \cosh^N(\beta h)$$

Daraus folgt die freie Enthalpie

$$\begin{aligned} G(T, H_z) &= -kT \ln Z \\ &= -kT N [\ln 2 + \ln \cosh(\beta h)] \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} M(T, H_z) &= -\frac{\partial G}{\partial H_z} = N \mu_0 \tanh(\beta h) . \\ &= N \mu_0 \langle \sigma \rangle \end{aligned}$$



Der Mittelwert eines Spins ist also $\langle \sigma \rangle = \tanh(\beta h)$. Dasselbe Ergebnis erhalten wir aus

$$\langle \sigma_j \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} \sigma_j e^{\beta h \sum_i \sigma_i} = \left(\sum_{\sigma_j = \pm 1} e^{\beta h \sigma_j} \right)^{-1} \sum_{\sigma_j = \pm 1} \sigma_j e^{\beta h \sigma_j} = \tanh(\beta h)$$

Für Teilchen mit allgemeinem Spin S gilt $S_{iz} = m_i$; $m_i = -S, -S+1, \dots +S$ und

$$Z_S = \left(\sum_{m=-s}^s e^{2\beta h m} \right)^N = \left[\frac{\sinh [(2S+1)\beta h]}{\sinh(\beta h)} \right]^N .$$

Daraus ist wieder $G(T, H_z)$ und die Magnetisierung direkt zu bestimmen.

9.2 Molekularfeld-Näherung (mean field) für das Ising-Modell

Wir betrachten nun wechselwirkende Spin-1/2 Teilchen im Magnetfeld (in z-Richtung), beschrieben durch das Ising Modell

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i$$

Die Summen laufen über alle Gitterplätze. Die Doppelzählung der Paare in der ersten Summe wird durch den Faktor 1/2 kompensiert. Oft betrachten wir den Fall nächster-Nachbar-Wechselwirkung (nn). Dann ist $J_{ij} = J$ für i, j nächste Nachbarn, und $J_{ij} = 0$ sonst. In 1 Dimension existiert eine exakte Lösung, die keinen Phasenübergang zeigt (siehe Kap. 6). In 2 Dimensionen existiert nur für $h = 0$ eine exakte Lösung (von Onsager, siehe Kap. 9.4.). Sonst brauchen wir Näherungen, z.B. die Molekularfeld-Näherung, Numerik wie Monte-Carlo-Methoden, oder Renormierungsgruppenmethoden, die das singuläre Verhalten am Phasenübergang beschreiben .

Molekularfeld-Näherung

Jeder Spin sieht ein Molekularfeld erzeugt durch das äußere Feld und alle anderen Spins

$$H = - \sum_i h_i(\{\sigma_j\}) \sigma_i \quad \text{mit} \quad h_i(\{\sigma_j\}) = h + \frac{1}{2} \sum_j J_{ij} \sigma_j .$$

In der Molekularfeld-Näherung (MFA) wird

- (1) das lokale, konfigurationsabhängige Feld durch ein mittleres (effektives) Feld ersetzt

$$h_i(\{\sigma_j\}) \rightarrow h_{\text{eff}} = h + \sum_j J_{ij} \langle \sigma_j \rangle ,$$

- (2) $\langle \sigma_j \rangle$ abhängig von h_{eff} berechnet. Dies liefert eine Selbstkonsistenzbedingung für $\langle \sigma_j \rangle$.

Zur Begründung (und Bestimmen der Faktoren) nehmen wir an, dass die Abweichungen vom Mittelwert $\sigma_i - \langle \sigma \rangle$ klein sind. Bei Vernachlässigung von Termen 2. Ordnung erhalten wir dann

$$H_{\text{MF}} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \left\{ \langle \sigma \rangle^2 + 2 (\sigma_i - \langle \sigma \rangle) \langle \sigma \rangle \right\} - h \sum_i \sigma_i .$$

Also

$$H_{\text{MF}} = -\sum_i h_{\text{eff}} \sigma_i + \sum_{ij} J_{ij} \langle \sigma \rangle^2 \quad \text{mit} \quad h_{\text{eff}} = h + \sum_j J_{ij} \langle \sigma \rangle .$$

Wir definieren nun $J_0 \equiv \sum_j J_{ij}$. Für n.n.-Kopplung bei z nächsten Nachbarn gilt $J_0 = z J$.

$$\Rightarrow H_{MF} = - \sum_i (h + J_0 \langle \sigma \rangle) \sigma_i + \frac{1}{2} N J_0 \langle \sigma \rangle^2.$$

Die Zustandsumme und die weiteren thermodynamischen Größen können nun wie beim paramagnetischen System bestimmt werden,

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H_{MF}} = e^{-\frac{1}{2} N J_0 \langle \sigma \rangle^2} \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta (h + J_0 \langle \sigma \rangle) \sum_i \sigma_i} = e^{-\frac{1}{2} N J_0 \langle \sigma \rangle^2} 2^N \cosh^N(\beta h + \beta J_0 \langle \sigma \rangle)$$

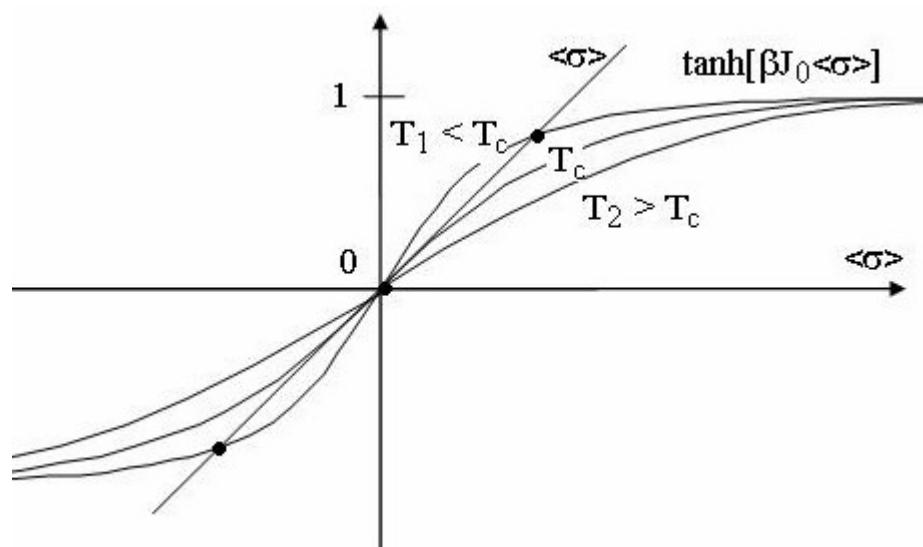
Die Gibbs'sche freie Energie ist nun

$$G(T, H) = -kT \ln Z = N kT \left\{ -\ln 2 - \ln \cosh[\beta(h + J_0 \langle \sigma \rangle)] \right\} + \frac{N J_0}{2} \langle \sigma \rangle^2.$$

Daraus folgt die Magnetisierung $M(T, H) = -\partial G / \partial H$ bzw. der Mittelwert von σ

$$\langle \sigma \rangle = \tanh[\beta(h + J_0 \langle \sigma \rangle)].$$

Wir haben also ein Selbstkonsistenzproblem zu lösen. Die Auflösung der transzendenten Gleichung nach $\langle \sigma \rangle$ ist analytisch nicht möglich. Es bietet sich aber ein graphisches Verfahren an, das hier für $h = 0$ verdeutlicht ist.



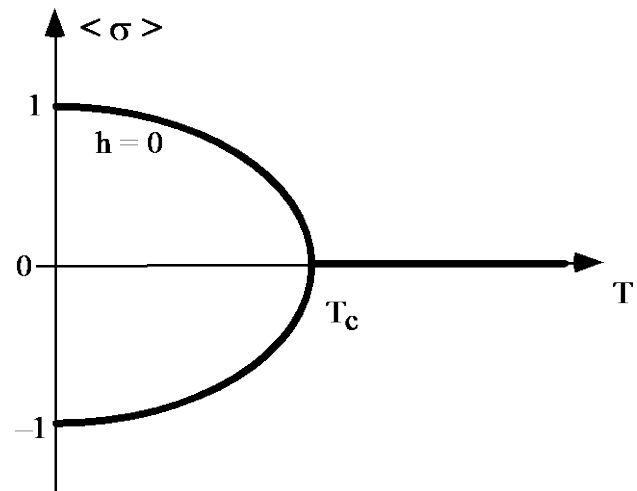
Oberhalb der kritischen Temperatur, $T > T_c$, gibt es nur 1 Lösung: $\langle \sigma \rangle = 0$.

Unterhalb der kritischen Temperatur, $T < T_c$, gibt es 3 Lösungen: $\langle \sigma \rangle = 0$ und $\langle \sigma \rangle = \pm \sigma_0$, dabei sind nur $\langle \sigma \rangle = \pm \sigma_0$ stabile Lösungen, dagegen ist $\langle \sigma \rangle = 0$ instabil (s.u.).

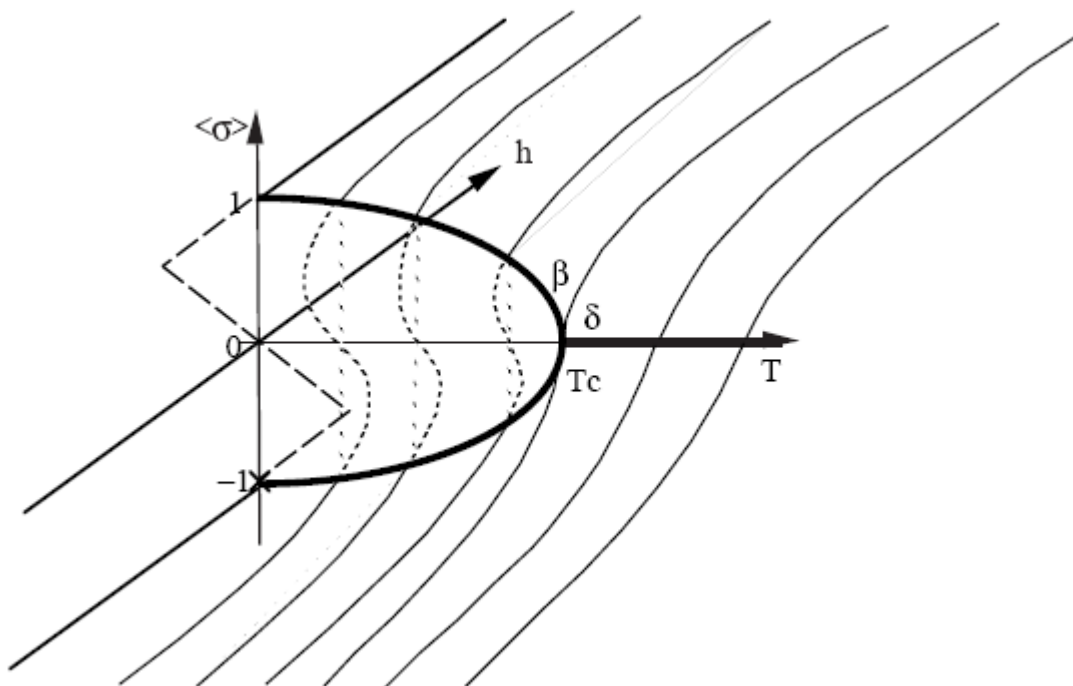
Bei der **kritischen Temperatur** T_c ist die Gerade $\langle \sigma \rangle$ gerade die Tangente der Funktion $\tanh(\beta J_0 \langle \sigma \rangle)$ am Ursprung. Dies bedeutet dass $\beta_c J_0 = 1$, d.h.

$$kT_c = J_0$$

Für $T < T_c$ ist $\langle \sigma \rangle$ auch ohne angelegtes Feld von Null verschieden. Es gibt also eine geordnete Phase mit **spontaner Symmetriebrechung** und **spontaner Magnetisierung** $M = N \mu_0 \langle \sigma \rangle$. Wir können $\langle \sigma \rangle$ als einen **Ordnungsparameter** ansehen. In der ungeordneten Hochtemperaturphase verschwindet der Ordnungsparameter, $\langle \sigma \rangle = 0$. Dagegen ist $\langle \sigma \rangle \neq 0$ in der geordneten Tieftemperaturphase.



Für endliche Felder, $h \neq 0$, sehen die Lösungen wie folgt aus

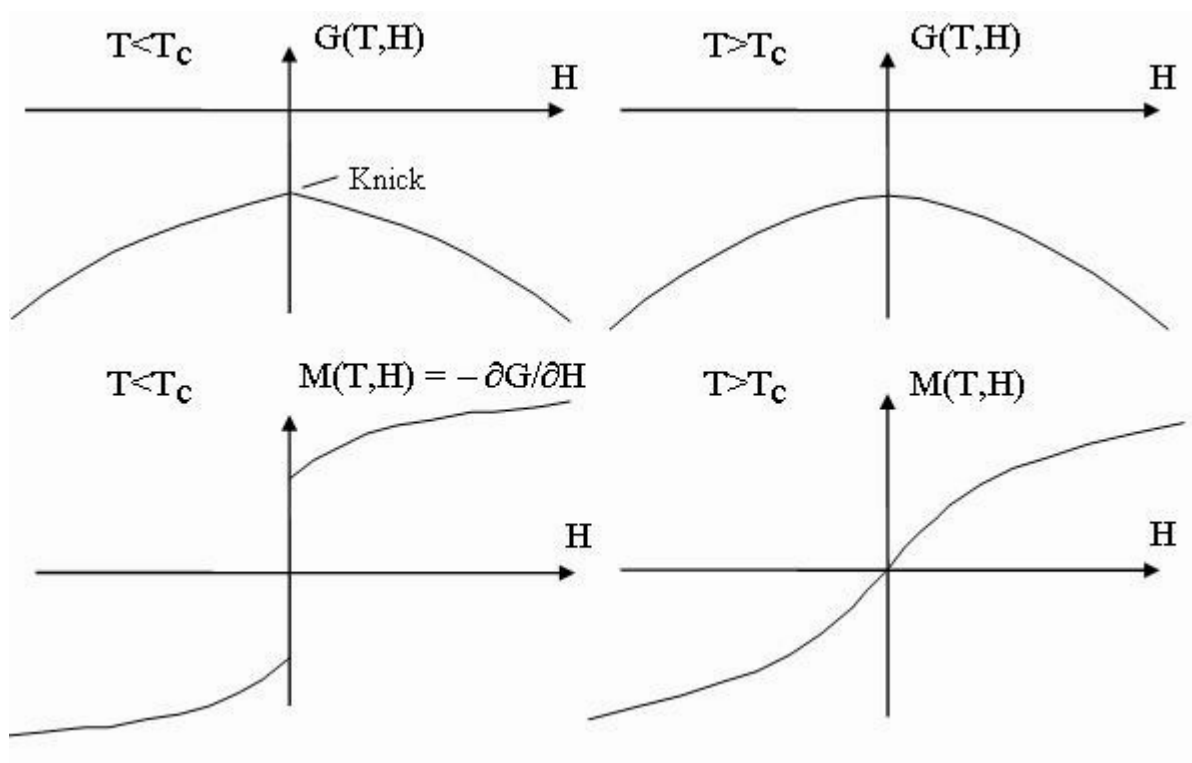


Die ausgezogenen Linien sind die stabilen Lösungen, die gestrichelten Lösungen bezeichnen instabile bzw. metastabile Lösungen.

Da $\langle \sigma \rangle = \tanh [\beta(h + J_0 \langle \sigma \rangle)]$, gilt $\cosh[\beta(h + J_0 \langle \sigma \rangle)] = 1/\sqrt{1 - \langle \sigma \rangle^2}$. Damit erhalten wir für die Gibbs'sche freie Energie in Molekularfeld-Näherung

$$G(T, H) = NkT \left[-\ln 2 + \frac{1}{2} \ln \left(1 - \langle \sigma(T, H) \rangle^2 \right) \right] + \frac{N}{2} kT_c \langle \sigma(T, H) \rangle^2.$$

Damit finden wir für $G(T,H)$ die folgende Skizze (am einfachsten, indem wir von der obigen Skizze für $M(T,H)$ ausgehen und diese über die Relation $M(T,H) = -\partial G / \partial H$ integrieren):



Für die freie Energie erhalten wir

$$F(T,M) = G(T,H(M)) + M H(M) \quad , \quad M = N\mu_0 \langle \sigma \rangle .$$

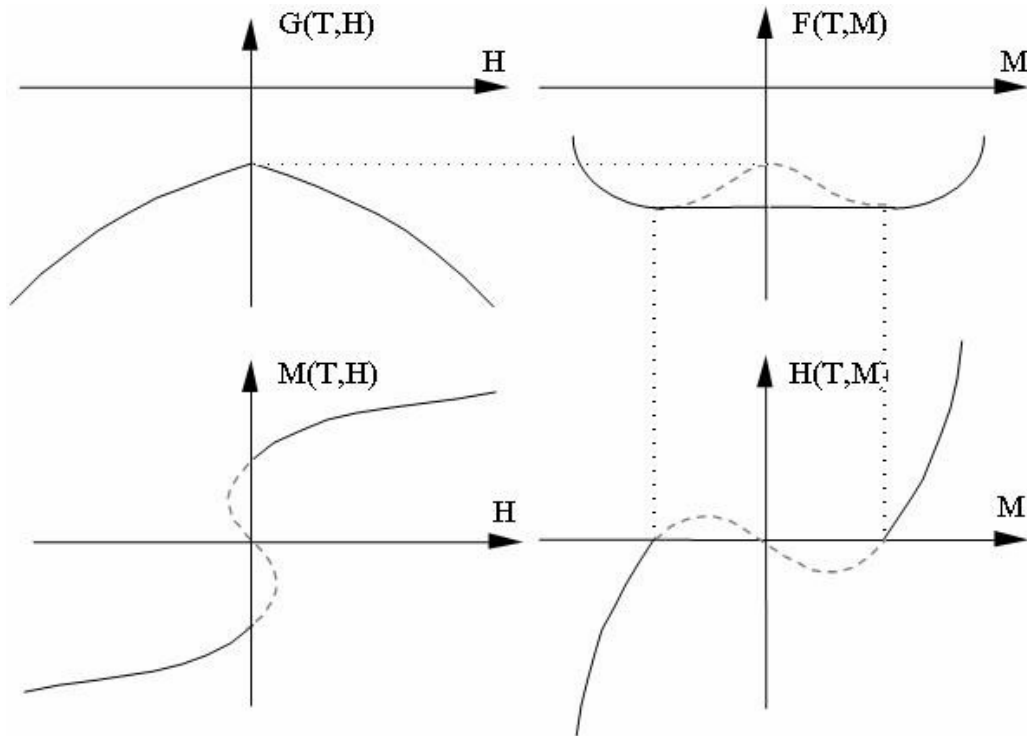
Um $H(M)$ zu eliminieren, lösen wir die Selbstkonsistenzgleichung nach βh auf

$$\beta h = \text{Arth} \langle \sigma \rangle - \beta J_0 \langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{1 - \langle \sigma \rangle} - \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle .$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks können wir $M H \propto \langle \sigma \rangle h$ durch $\langle \sigma \rangle$ ausdrücken und erhalten

$$F(T,M) = N kT \left\{ -\ln 2 + \frac{1}{2} \ln(1 - \langle \sigma \rangle^2) + \frac{1}{2} \langle \sigma \rangle \ln \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{1 - \langle \sigma \rangle} \right\} - \frac{1}{2} N kT_c \langle \sigma \rangle^2 .$$

Das Ergebnis (am einfachsten wieder durch Integration der Relation $H = \partial F(T,M) / \partial M$ zu erhalten) ist unten dargestellt. In dieser Form wäre $F(T,M)$ nicht überall eine konvexe Funktion von M . Wir korrigieren dies durch die Maxwell-Konstruktion, wobei zu beachten ist, dass M die extensive Größe ist analog zum Volumen V beim Flüssig-Gas-Phasenübergang. Diese Analogie zeigt dann auch, welche Zweige von $M(H)$ thermodynamisch stabil und welche instabil (oder metastabil) sind.



Singuläres Verhalten am Phasenübergang T_c

Die Potenzgesetze bzw. das singuläre Verhalten in der Nähe des Phasenübergangs definiert so genannte **kritische Exponenten**. Um sie zu bestimmen, entwickeln wir die oben hergeleitete Relation zwischen h und $\langle \sigma \rangle$ für kleine $\langle \sigma \rangle$

$$\beta h = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\langle \sigma \rangle}{1-\langle \sigma \rangle} - \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle \approx \langle \sigma \rangle \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) + \frac{1}{3} \langle \sigma \rangle^3 + \dots \quad (*)$$

Wir definieren die Größe $\varepsilon \equiv \frac{T-T_c}{T_c} \approx \frac{T-T_c}{T}$, die nahe T_c ein kleiner Parameter ist, und erhalten:

a) Für $h = 0$ und $T < T_c$ gilt $\langle \sigma \rangle^2 = -3\varepsilon$. Unterhalb T_c wächst der Ordnungsparameter also wie die Wurzel $\langle \sigma \rangle \propto (-\varepsilon)^\beta$. Der Exponent wird mit β bezeichnet und ist in Molekularfeld-Näherung

$$\boxed{\beta = 1/2}$$

b) Für $\varepsilon = 0$ (d.h. $T = T_c$) finden wir für die Magnetfeldabhängigkeit $\langle \sigma \rangle^3 = 3\beta h$

$$\Rightarrow \langle \sigma \rangle \propto h^{1/\delta} \quad \text{mit} \quad \boxed{\delta = 3} .$$

c) Zur Berechnung der Suszeptibilität verwenden wir $\partial\langle\sigma\rangle/\partial h = \beta/(\varepsilon + \langle\sigma\rangle^2)$, was durch Ableiten der oben gegebenen Relation (*) folgt. Oberhalb T_c ist $\langle\sigma\rangle^2 = 0$, unterhalb gilt $\varepsilon + \langle\sigma\rangle^2 = 2|\varepsilon|$. Daraus folgt

$$\chi_T = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} = \mu_0^2 N \frac{\partial\langle\sigma\rangle}{\partial h} = \begin{cases} N \frac{\mu_0^2}{kT_c} \frac{1}{\varepsilon} & \text{für } T > T_c \\ N \frac{\mu_0^2}{kT_c} \frac{1}{2|\varepsilon|} & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

Die Divergenz der Suszeptibilität bei T_c ist beschrieben durch die kritischen Exponenten γ und γ' ,

$$\chi_T \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\gamma} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\gamma'} & \text{für } T < T_c \end{cases} . \text{ Dann gilt in MFA} \quad \boxed{\gamma = \gamma' = 1} .$$

d) Die Wärmekapazität bei fester Magnetisierung verschwindet, $C_M = -T \left(\frac{\partial^2 F(T, M)}{\partial T^2} \right)_M = 0$.

Die Wärmekapazität bei festem Feld, $C_H = -T \left(\frac{\partial^2 G(T, H)}{\partial T^2} \right)_H$, bestimmen wir am bequemsten unter Verwendung der thermodynamischen Relation

$$C_H - C_M = T \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right]^2 \frac{1}{\chi_T} .$$

(In Kap 1.7 ist die analoge Relation für $C_p - C_v = -T (\partial V / \partial T)_p^2 / (\partial V / \partial p)_T$ hergeleitet.) Wieder gewinnen wir die Ableitung $\partial\langle\sigma\rangle/\partial T$ aus der Relation (*). Für $H = 0$ verschwindet es oberhalb T_c . Unterhalb gilt $\frac{\partial\sigma}{\partial T} = \frac{\langle\sigma\rangle}{T_c} \frac{1}{\varepsilon + \langle\sigma\rangle^2} = \frac{\sqrt{3|\varepsilon|}}{T_c} \frac{1}{2|\varepsilon|}$. Daraus folgt in MFA

$$C_H = \begin{cases} 0 & \text{für } T > T_c \\ \frac{3}{2} N k [1 + O(\varepsilon)] & \text{für } T < T_c \end{cases} \quad \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\alpha} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\alpha'} & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

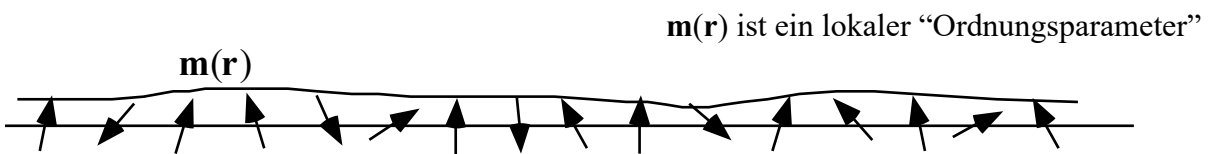
Die Wärmekapazität hat einen Sprung bei T_c . Also ist $\partial G / \partial T$ stetig aber $\partial^2 G / \partial T^2$ unstetig. Dies bedeutet, dass der **Phasenübergang von 2. Ordnung** ist. Das Verhalten von C_H am Phasenübergang definiert kritische Exponenten. Da keine Divergenz vorliegt gilt $\boxed{\alpha = \alpha' = 0}$.

Kritik an der Molekularfeld-Näherung: Die Fluktuationen sind nicht (ausreichend) berücksichtigt. Sie sind besonders groß dicht bei T_c . Dies hat zur Folge, dass das kritische Verhalten und damit die Werte der kritischen Exponenten i. A. durch die MFA nicht korrekt beschrieben sind.

9.3 Die Landau-freie-Energie

1. Das freie-Energie-Funktional

Das Landau-freie-Energie-Funktional ist eine effektive Hamilton-Funktion, die die wesentlichen Eigenschaften von Phasenübergängen enthält. Es ist eine phänomenologische Beschreibung, konstruiert für die Nähe des Phasenübergangs, ist aber auch oft aus mikroskopischen Modellen herleitbar. Als Beispiel betrachten wir ein magnetisches System im Magnetfeld $\mathbf{H} = \mathbf{h}/\mu_0$ mit einer “coarse grained” Magnetisierung $\mathbf{m}(\mathbf{r})$. Diese ergibt sich durch Mitteln der mikroskopischen Konfiguration über Längen, die groß sind im Vergleich zum Gitterabstand, aber klein im Vergleich zu makroskopischen Längen.



Die Summe in der Zustandssumme wird entsprechend aufgespalten:

$$Z = \text{tr} e^{-\beta H} = \int D\mathbf{m}(\mathbf{r}) \left\{ \text{tr}' e^{-\beta H} \Big|_{\mathbf{m}(\mathbf{r})} \right\}$$

\uparrow \uparrow
 2. Summe über alle 1. Spur über mikroskopische
 Konfigurationen $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ Konfigurationen bei festem $\mathbf{m}(\mathbf{r})$

$$\text{tr}' e^{-\beta H} \Big|_{\mathbf{m}(\mathbf{r})} = W(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}) e^{-\beta E(\{\mathbf{m}(\mathbf{r}), \mathbf{h}\})} = e^{-\beta F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r}), \mathbf{h}\})}.$$

\uparrow \uparrow \uparrow
 Zahl der Zustände mit $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ Energie für freie-Energie-Funktional
 $W = e^{S(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\})/k}$ gegebenes $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ für $\mathbf{m}(\mathbf{r})$

Das “freie-Energie-Funktional” $F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}, \mathbf{h})$ ist nicht die thermodynamische freie Energie $F(T, \mathbf{M})$ oder Enthalpie $G(T, \mathbf{H})$ sondern ein Funktional der lokalen Magnetisierung $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, über deren Konfigurationen mit $e^{-\beta F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}, \mathbf{h})}$ gewichtet zu summieren ist. Die thermodynamischen Potentiale erhalten wir aus der Zustandssumme, nachdem diese Summation ausgeführt ist

$$Z = \int D\mathbf{m}(\mathbf{r}) e^{-\beta F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}, \mathbf{h})} = e^{-\beta G(T, \mathbf{H})}.$$

Das freie-Energie-Funktional F kann wiederum als Raumintegral eines freie-Energiedichte-Funktional f geschrieben werden

$$F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}, \mathbf{h}) = \int d^d r f(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}, \mathbf{h}).$$

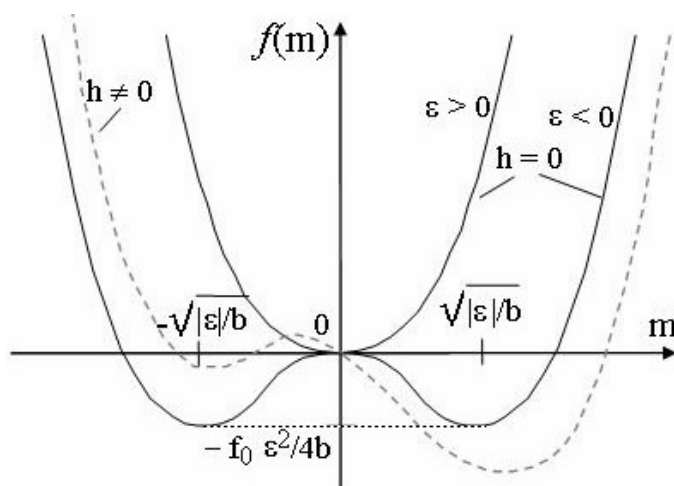
I. A. kennen wir das freie-Energie-Funktional nicht, aber in der Nähe des Phasenüberganges, wo $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ klein ist, können wir es durch eine **Entwicklung** ausdrücken, die weitgehend durch allgemeine Überlegungen und Symmetrien festgelegt ist. Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst ein skalares Feld $m(\mathbf{r})$. Auch vom Magnetfeld soll nur eine Komponente eine Rolle spielen, z.B. $\mathbf{H} = h/\mu_0 \hat{e}_z$. Dann gilt

$$f(\{m(\mathbf{r})\}, h) = f_N + f_0 \left\{ \frac{a(T)}{2} m^2(\mathbf{r}) + \frac{b(T)}{4} m^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \xi_0^2 |\nabla m(\mathbf{r})|^2 \right\} - h \cdot m(\mathbf{r}).$$

Erläuterungen:

- (1) f_N beschreibt die Eigenschaften der ungeordneten Phase, hat aber nichts mit dem Phasenübergang zu tun. Daher kann f_N oft ignoriert werden.
- (2) Für $h = 0$ können nur gerade Potenzen von m auftreten, da m und $-m$ gleichwertig sind.
- (3) Wir haben eine Gradientenentwicklung gemacht. ξ_0 definiert eine natürliche Längenskala.
- (4) Für $h \neq 0$ kommt ein Feld-Term hinzu, an den m linear ankoppelt.
- (5) $a(T)$ hängt von der Temperatur ab. Wir werden sehen, dass der Phasenübergang (bei T_c) durch ein Verschwinden des Koeffizienten $a(T)$ charakterisiert ist.
- (6) Dagegen können wir b meist als temperaturunabhängig annehmen mit $b > 0$. Sonst muss ein weiterer Term $c m^6$ berücksichtigt werden, da die Stabilität erfordert, dass $f(|m| \rightarrow \pm\infty) \rightarrow \infty$.
- (7) Hier haben wir a, b und m dimensionslos gewählt und geeignet normiert. f_0 enthält die nötige Energieskala.

Für räumlich konstante m erhalten wir also folgendes Bild (mit $a(T) = \varepsilon$):



2. Molekularfeld-Näherung

Die Molekularfeld-Näherung ergibt sich als Sattelpunkt der Funktionalintegralbeschreibung: Der Hauptbeitrag zu Z kommt von dem $m(\mathbf{r})$, das $F(\{m\}, h)$ minimal macht

$$0 = \frac{1}{f_0} \left. \frac{\delta F(\{m\}, h)}{\delta m(\mathbf{r})} \right|_{m_0} = a(T) m_0(\mathbf{r}) + b m_0^3(\mathbf{r}) - \xi_0^2 \nabla^2 m_0(\mathbf{r}) - \frac{h}{f_0} .$$

Eine homogene Lösung für $h = 0$ ist

$$m_0 = \begin{cases} 0 & \text{für } a(T) > 0 \\ \pm \sqrt{|a(T)|/b} & \text{für } a(T) < 0 \end{cases} .$$

Für diese Werte ist $\left. \frac{\delta^2 F}{\delta m^2} \right|_{m=m_0} > 0$, also $F(m_0)$ ein Minimum. Dagegen ist für die bei $a(T) < 0$

ebenfalls existierende Lösung $m_0 = 0$ das Funktional ein lokales Maximum.

Es kommt also zu einem **Phasenübergang**, wenn $a(T)$ von positiven nach negativ wechselt. Nur für $a < 0$ gibt es einen von Null verschiedenen Ordnungsparameter. Die Temperatur, wo $a(T)$ verschwindet, $a(T_c) = 0$, ist die kritische Temperatur T_c . In einer Entwicklung nahe T_c gilt (bis auf einen möglichen konstanten Faktor, der in f_0 absorbiert wird)

$$a(T) = \frac{T - T_c}{T_c} \equiv \varepsilon .$$

Für $T < T_c$ ist also $m_0 = \pm \sqrt{|\varepsilon|/b}$. Dies bedeutet, wir finden, wie zuvor bei der Molekularfeld-Näherung des Ising Modells, den Wert für den **kritischen Exponenten** $\beta = 1/2$.

Die Suszeptibilität und der damit verbundene kritische Exponent sind

$$\chi \propto \left. \frac{\partial m_0}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{1/f_0}{\varepsilon + 3b m_0^2(T)} \propto \begin{cases} 1/\varepsilon & \text{für } T > T_c \\ 1/(2|\varepsilon|) & \text{für } T < T_c \end{cases} \Rightarrow \gamma = \gamma' = 1 .$$

Für die h -Abhängigkeit bei T_c ($\varepsilon = 0$) finden wir

$$m_0(h, T_c) = \sqrt[3]{h/bf_0} \Rightarrow \delta = 3 .$$

In der MFA drücken wir das Funktionalintegral approximativ durch den Wert am Sattelpunkt aus (wir können das Integral aber auch besser auswerten, siehe Kap. 9.4.) und erhalten so für die Zustandssumme und das entsprechende thermodynamische Potential

$$Z \approx e^{-\beta F(m_0, h)} \Rightarrow G(T, H) \approx F\{m_0, h\} .$$

D.h.

$$G(T, H=0) \approx F\{m_0, 0\} = F_N + f_0 V \left(\frac{1}{2} \varepsilon m_0^2 + \frac{1}{4} b m_0^4 \right)$$

$$= \begin{cases} F_N & \text{für } T > T_c \\ F_N - \frac{f_0 V}{4b} \varepsilon^2 & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

Der erste Beitrag F_N ist regulär bei T_c . Damit erhalten wir für die Wärmekapazität

$$C_{H=0} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \begin{cases} C_N & \text{für } T > T_c \\ C_N + \frac{V f_0}{2 b} \frac{T}{T_c^2} & \text{für } T < T_c \end{cases} \Rightarrow \alpha = \alpha' = 0 .$$

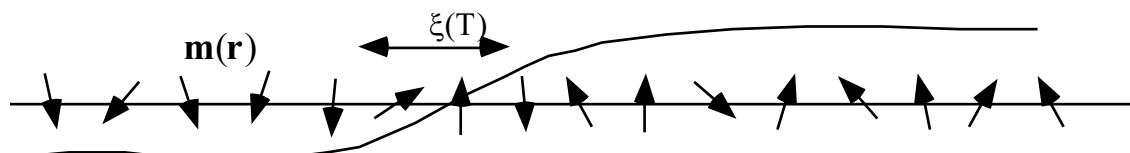
Sie hat einen Sprung bei T_c , divergiert aber nicht, d.h. der zugehörige kritische Exponent verschwindet. Alle hier gefundenen kritischen Exponenten sind also dieselben wie die der MFA des Ising Modells.

Mit dem Landau'schen freie-Energie-Funktional können wir auch **inhomogene Lösung** beschreiben, z.B. eine Domänenwand bei x_0 , die Bereiche mit $m = +m_0$ für $x \rightarrow \infty$ von anderen mit $m = -m_0$ für $x \rightarrow -\infty$ trennt. (Hier betrachten wir eine 1-dimensionale Abhängigkeit bei $T < T_c$ und $h = 0$.) Eine Lösung der DGL

$$-|\varepsilon| m(x) + b m^3(x) - \xi_0^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} m(x) = 0 ,$$

die die Randbedingungen erfüllt, ist

$$m(x) = m_0 \tanh \frac{x - x_0}{2\xi(T)} \quad \text{mit} \quad m_0 = \sqrt{|\varepsilon|/b} \quad \text{und} \quad \xi(T) = \xi_0 / \sqrt{2\varepsilon} .$$



Die Skala der räumlichen Variationen $\xi(T)$ divergiert beim Phasenübergang. Mehr dazu s. u..

3. Korrelationsfunktion

Neben dem Mittelwert m_0 sind auch die Fluktuationen, d.h. die Stärke und Korrelationen der Abweichungen $\delta m(\mathbf{r}) = m(\mathbf{r}) - m_0$ interessant. Sie sind charakterisiert durch die Korrelationsfunktion

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \langle m(\mathbf{r}) m(\mathbf{r}') \rangle - \langle m_0 \rangle^2 = \langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}') \rangle .$$

Um sie zu bestimmen, entwickeln wir das Landau-freie-Energie-Funktional um den Sattelpunkt bis zur zweiten Ordnung

$$F[\{m\},h] \approx F[m_0,h] + \frac{f_0}{2} \int d^d r \delta m(\mathbf{r}) [\varepsilon + 3b m_0^2 - \xi_0^2 \nabla^2] \delta m(\mathbf{r}) .$$

Es gibt keinen linearen Term, da m_0 ein Extremum ist. Zur Abkürzung definieren wir den Koeffizienten

$$A \equiv \varepsilon + 3b m_0^2 = \begin{cases} \varepsilon & \text{für } h = 0 \text{ und } T > T_c \\ 2|\varepsilon| & \text{für } h = 0 \text{ und } T < T_c \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow F[\{m\},h] &= F_0 + \frac{f_0}{2} \int d^d r \delta m(\mathbf{r}) (A - \xi_0^2 \nabla^2) \delta m(\mathbf{r}) \\ &= F_0 + \frac{f_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} \delta m(\mathbf{k}) (A + \xi_0^2 \mathbf{k}^2) \delta m(-\mathbf{k}) . \end{aligned}$$

Die letzte Form ergibt sich nach Fourier-Transformation. Im Fourier-Raum ist die Berechnung der Korrelationsfunktion nun reduziert auf die Berechnung eines Mittelwertes mit einer Gauß'schen Verteilung (siehe auch das Gauß'sche Modell in Kap.9.4). Es folgt

$$\begin{aligned} \langle \delta m(\mathbf{k}) \delta m(\mathbf{k}') \rangle &= \frac{1}{Z_0} \left[\prod_{\mathbf{k}''} \int d m(\mathbf{k}'') \right] \delta m(\mathbf{k}) \delta m(\mathbf{k}') e^{-\beta \frac{f_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} (A + \xi_0^2 \mathbf{k}^2) |\delta m(\mathbf{k})|^2} \\ &= \delta_{\mathbf{k},-\mathbf{k}'} \frac{kT}{f_0 (A + \xi_0^2 \mathbf{k}^2)} . \end{aligned}$$

Das Ergebnis ist konsistent mit dem Gleichverteilungssatz. Die spezielle Form der Korrelationsfunktion im \mathbf{k} -Raum wird als **Ornstein-Zernike-Form** bezeichnet. Durch Rück-Fourier-Transformation (in d Dimensionen) erhalten wir

$$\begin{aligned} \Rightarrow G(\mathbf{r}) = \langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{0}) \rangle &= \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle \delta m(\mathbf{k}) \delta m(-\mathbf{k}) \rangle \\ &= \frac{kT}{f_0 \xi_0^2} \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{k^2 + 1/\xi_0^2(T)} \\ &= \frac{kT}{f_0 \xi_0^2} \frac{r^{2-d}}{(2\pi)^d} \int d^d \Omega q^{d-1} dq \frac{e^{iq\Omega}}{q^2 + r^2/\xi_0^2(T)} \quad \text{mit } r = |\mathbf{r}|, q = k r, \Omega = \frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}{kr} . \end{aligned}$$

Hier wurde die temperaturabhängige Korrelationslänge $\xi(T) = \xi_0/\sqrt{A}$ eingeführt, d.h.

$$\xi(T) = \begin{cases} \xi_0/\sqrt{\varepsilon} & \propto \varepsilon^{-\nu} & \text{für } T > T_c \\ \xi_0/\sqrt{2|\varepsilon|} & \propto |\varepsilon|^{-\nu'} & \text{für } T < T_c \end{cases}.$$

Sie divergiert nahe T_c . Die so definierten kritischen Exponenten sind in der betrachteten Näherung $\boxed{\nu = \nu' = 1}$.

$d^d\Omega$ beschreibt die Winkelintegration in d Dimensionen. Für 3 Dimensionen ist das Integral bekannt, da es die Form des abgeschirmten Coulomb-Potenzials (Yukawa Potenzial) liefert. In d Dimensionen ist es proportional zu $x^{d/2-1} K_{d/2-1}(x)$. Dabei ist $x = r/\xi(T)$ und $K_\nu(x)$ eine modifizierte Bessel-Funktion mit dem asymptotischen Verhalten

$$K_\nu(x) \rightarrow \begin{cases} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} & \text{für } x \rightarrow \infty \\ \frac{1}{2} \Gamma(\nu) \left(\frac{x}{2}\right)^{-\nu} & \text{für } x \rightarrow 0 \end{cases}.$$

Wir finden also für große Abstände im Vergleich zu $\xi(T)$, bis auf einen numerischen Faktor α von der Ordnung 1,

$$G(r,T) \xrightarrow{r/\xi \gg 1} \alpha \frac{kT}{f_0} \frac{\xi(T)^{(3-d)/2}}{\xi_0^2} r^{(1-d)/2} e^{-r/\xi(T)},$$

d.h. die Korrelationsfunktion zerfällt exponentiell auf der Skala der Korrelationslänge $\xi(T)$.

Genau bei T_c , wo $\xi(T) = \infty$, zerfällt sie wie $G(r,T_c) \propto r^{2-d}$. Das singuläre Verhalten der Korrelationsfunktion genau bei der Übergangstemperatur ist beschrieben durch einen weiteren kritischen Exponenten η

$$\boxed{G(r,T_c) \propto r^{2-d-\eta}}.$$

In der betrachteten Näherung gilt $\boxed{\eta = 0}$.

(Bemerkung: Für $r \rightarrow 0$ divergiert der hier gegebene Ausdruck für $G(r,T_c)$ in $d \geq 2$ Dimensionen. Terme höherer Ordnung in der Gradientenentwicklung des freien Energiefunktionalen würden dies korrigieren.)

4. Fluktuationen, Ginzburg-Kriterium

Die Frage, wie gut die Molekularfeld-Näherung ist, hängt davon ab, wie groß die Fluktuationen im Vergleich zum Mittelwert (bei $T < T_c$) sind. Nachdem die räumlichen Korrelationen bis zu Abständen $\xi(T)$ bestehen, ist es vernünftig $r \approx \xi(T) = \xi_0 / \sqrt{2|\varepsilon|}$ als Vergleich zu wählen. Wir betrachten das Verhältnis

$$\frac{\langle \delta m(r = \xi(T)) \delta m(0) \rangle}{m_0^2} \approx \frac{kT}{f_0 \xi_0^2} \frac{\xi(T)^{2-d}}{|\varepsilon|/b} \approx \frac{kT_c}{f_0 \xi_0^d} b |\varepsilon|^{(d-4)/2} \xrightarrow{|\varepsilon| \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & \text{für } d > 4 \\ \infty & \text{für } d < 4 \end{cases} .$$

D.h. in der Nähe des Phasenübergangs für $|\varepsilon| \rightarrow 0$ verschwinden die relativen Fluktuationen für $d > 4$, und die Molekularfeld-Näherung ist eine gute Näherung. Dagegen werden für $d < 4$ die Fluktuationen wichtig bei T_c , und die Molekularfeld-Näherung reicht nicht aus. Die Frage, wie relevant dies ist, hängt aber auch noch von dem Vorfaktor ab. Dieser kann sehr klein sein.

Z.B. haben wir in einem 3-dimensionalen Supraleiter (das günstigste Beispiel)

$$\xi_0 \approx \hbar v_F / kT_c, \quad f_0 \approx D(\varepsilon_F) (kT_c)^2, \quad b \approx 1, \quad T_c \approx 10\text{K}, \quad E_F = kT_F \approx k 10^4 \text{K}$$

$$\Rightarrow \frac{\langle \delta m(r = \xi(T)) \delta m(0) \rangle}{m_0^2} \approx \frac{(kT_c)^4}{\hbar^3 v_F^3 D(\varepsilon_F) (kT_c)^2} |\varepsilon|^{-1/2} \approx \left(\pi \frac{kT_c}{E_F} \right)^2 |\varepsilon|^{-1/2} \approx 10^{-5} |\varepsilon|^{-1/2}$$

Hier haben wir die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Kante durch den bekannten Ausdruck $D(\varepsilon_F) = \frac{m^2 v_F}{2\pi^2 \hbar^3}$ ausgedrückt. Das Beispiel zeigt, dass kritische Fluktuation erst extrem nahe bei T_c für $|\varepsilon| \leq (\pi kT_c / E_F)^4 \approx 10^{-10}$ wichtig werden. Dagegen gilt dies für 2-dimensionale Supraleiter schon für $|\varepsilon| \leq kT_c / E_F \approx 10^{-3}$. Und bei magnetischen Phasenübergängen sind Fluktuationen in der Regel immer wichtig.

5. Allgemeine Ordnungsparameter

n Komponenten in d Dimensionen: Oben haben wir die einfachste Situation betrachtet, wo der Ordnungsparameter ein Skalar ist. Wenn der Ordnungsparameter ein Vektor ist, z.B. die Magnetisierung im Heisenberg-Modell, oder allgemeiner n Komponenten hat $\mathbf{m} = (m_1, m_2, \dots, m_n)$, können wir wieder das freie-Energiefunktional entwickeln. Aber nun sind weitere Kombinationen beim Gradiententerm möglich

$$f = f_N + f_0 \left\{ \frac{1}{2} \varepsilon \mathbf{m}^2 + \frac{1}{4} b (\mathbf{m}^2)^2 + \frac{1}{2} \xi_0^2 \sum_{i,j=1}^d \alpha_{ij} \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial r_j} \right\} - \mathbf{h} \cdot \mathbf{m} ,$$

wobei α_{ij} ein symmetrieabhängiger Tensor ist. In isotropen Systemen und kubischen Kristallen gilt $\alpha_{ij} = \delta_{ij}$. In kubischen Kristallen ist auch ein quartischer Term wie $\frac{1}{4} b' \sum_{v=1}^n m_v^4$ erlaubt.

Supraleitung: (“Ginzburg-Landau Theorie”) In Supraleitern ist der Ordnungsparameter ein komplexes, skalares Feld. Weiterhin koppeln die Teilchen mit Ladung $2e$ an das elektromagnetische Feld

$$f = f_N + f_0 \left\{ \frac{1}{2} \varepsilon |\psi|^2 + \frac{1}{4} b |\psi|^4 + \frac{1}{2\hbar^2} \xi_0^2 \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 \right\} + \frac{H^2}{8\pi} .$$

Der letzte Term beschreibt die magnetische Energiedichte.

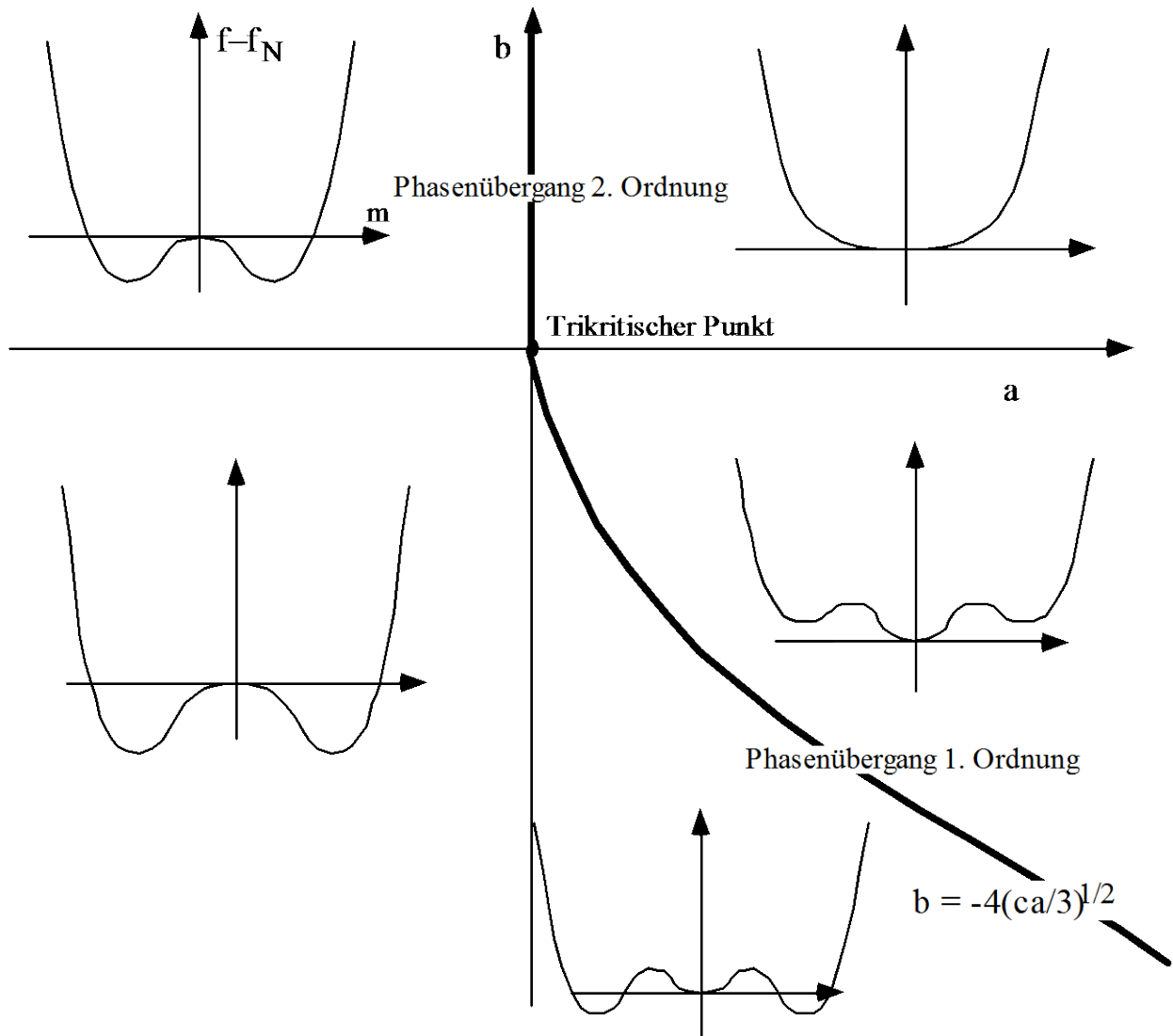
Weitere Beispiele mit zunehmend komplexem Ordnungsparameter sind
– **flüssige Kristalle, superflüssiges ^3He , ...**

6. Phasenübergang 1. Ordnung

Wenn der Koeffizient b negativ ist, muss die Entwicklung des freie-Energie-Funktional weiter getrieben werden, bis eine Form gefunden ist, die garantiert ist, dass $f(m \rightarrow \pm\infty, h) \rightarrow \infty$. Wenn der nächste Entwicklungskoeffizient $c > 0$ erfüllt, gilt daher

$$f(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}, h) = f_N + f_0 \left\{ \frac{a(T)}{2} m^2(\mathbf{r}) + \frac{b(T)}{4} m^4(\mathbf{r}) + \frac{c(T)}{6} m^6(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \xi_0^2 |\nabla m(\mathbf{r})|^2 \right\} - \mathbf{h} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) .$$

Damit ergibt sich nun für $c > 0$ das folgende Bild, abhängig vom Vorzeichen von $a(T)$ und $b(T)$. Es enthält auch einen Phasenübergang 1. Ordnung, bei dem ein diskontinuierlicher Übergang von vom Minimum bei $m_0 = 0$ zu einem der beiden mit $m_0 \neq 0$ stattfindet.



9.4 Weitere Modelle

1. Onsager-Lösung des 2-dimensionalen Ising-Modells ($h = 0$)

Zum Vergleich und um einige Trends zu zeigen, zitieren wir die Ergebnisse der von Onsager gefundenen exakten Lösung des 2-dimensionalen Ising Modells ohne Feld (eine Herleitung findet sich in Appendix B von Stanley and in Feynman 'Statistical Mechanics')

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J \sigma_i \sigma_j \quad .$$

Die exakte Lösung liefert die Bedingung für die Übergangstemperatur

$$\sinh \frac{2J}{kT_c} = 1, \text{ d.h. } kT_c = \frac{2}{\ln(\sqrt{2}+1)} J \approx 2,269 J.$$

In Molekularfeld-Näherung in 2 Dimensionen (mit $z = 4$ nächsten Nachbarn) finden wir dagegen $kT_c^{MF} = 4J$, d.h. $kT_c = 0.567 kT_c^{MF}$. Hier sehen wir einen allgemein Trend: Die MFA vernachlässigt Fluktuationen und überschätzt daher T_c .

Spezifische Wärme:
$$C_H(T, H=0) = -\frac{2k}{\pi} \left(2 \frac{J}{kT_c}\right)^2 \ln \left| \frac{T - T_c}{T} \right| + \text{regulär} .$$

Im Gegensatz zur MFA divergiert die spezifische Wärme bei T_c , allerdings nur logarithmisch d.h. der kritische Exponent bleibt $\alpha = 0$.

Magnetisierung:
$$\langle \sigma(T, H=0) \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für } T > T_c \\ \left[1 - 1/\sinh^4(2J/kT)\right]^{1/8} & \text{für } T \leq T_c \end{cases} \Rightarrow \underline{\beta = 1/8} .$$

Auch dieses Ergebnis weicht von der MFA ab.

2. Das Gauß'sche Modell

Eine Entwicklung des Landau-Funktional um ein Extremum bis zur quadratischen Ordnung (z.B. im Rahmen einer Sattelpunktsnäherung) liefert ein Gauß'sches Modell, das dann exakt ausgewertet werden kann. Konkret betrachten wir ein System oberhalb T_c in d Dimensionen

$$F = \int d^d r \left\{ f_0 \left[\frac{\varepsilon}{2} m^2 + \frac{1}{2} \xi_0^2 (\nabla m)^2 \right] - m h \right\} .$$

Nach Reskalierung $r/\xi_0 \rightarrow r$, Fourier-Transformation mit $m(\mathbf{k}) = m^*(-\mathbf{k})$ und Einführen des Symbols J , sowie eines Skalarprodukts erhalten wir

$$F = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f_0}{2} [(\varepsilon + \mathbf{k}^2) |m(\mathbf{k})|^2] - m(\mathbf{k}) h(-\mathbf{k}) \right\} \equiv \frac{1}{2} (m, J m) - (m, h)$$

und
$$Z = \int Dm(\mathbf{r}) e^{-\beta F(\{m(\mathbf{r})\})} = \left(\prod_{\mathbf{k}} \int dm(\mathbf{k}) \right) e^{-\beta F(\{m(\mathbf{k})\})} .$$

Nach quadratischer Ergänzung wegen des linearen Terms kann die Gauß'sche Integration durchgeführt werden,

$$Z = \frac{c}{\sqrt{\det(\beta J)}} e^{\frac{\beta}{2} (h, J^{-1} h)} .$$

Dabei ist c eine Konstante, die Determinante ist

$$\sqrt{\det(\beta J)} = \sqrt{\prod_{\mathbf{k}} \beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)} = \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln[\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] \right\} = \exp \left\{ \frac{1}{2} V \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \ln[\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] \right\} ,$$

$$\text{und } \frac{1}{2} (\mathbf{h}, \mathbf{J}^{-1} \mathbf{h}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)} |\mathbf{h}(\mathbf{k})|^2.$$

$$\text{Für } \mathbf{h} = 0 \text{ gilt also } Z = c \exp \left\{ -\frac{1}{2} V \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \ln[\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] \right\}$$

$$\text{und } G(T, H=0) = \frac{1}{2} kT V \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \ln [\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] = G^{\text{reg}} + \frac{1}{2} kT_c V \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \ln (\varepsilon + \mathbf{k}^2).$$

Damit wird die Wärmekapazität

$$C = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = C^{\text{reg}} + \frac{k}{2} V \int_{|\mathbf{k}| \leq k_c} \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \frac{1}{(\varepsilon + \mathbf{k}^2)^2}.$$

Wir konzentrieren uns auf den singulären Teil, der vom oberen cut-off des Integrals abhängt

$$\frac{C^{\text{sing}}}{V} \propto \int_0^{k_c} dk \frac{k^{d-1}}{(\varepsilon + k^2)^2} \propto \varepsilon^{d/2-2} \int_0^{x_c} dx \frac{x^{d-1}}{(1+x^2)^2} \propto \varepsilon^{-\alpha}, \quad x_c = k_c / \sqrt{\varepsilon}.$$

- a) $d < 4 \Rightarrow$ Das Integral ist konvergent auch für $x_c \rightarrow \infty \Rightarrow C \sim \varepsilon^{(d-4)/2} \Rightarrow \alpha = (4-d)/2$
- b) $d = 4 \Rightarrow$ Das Integral divergiert logarithmisch $C \sim \ln x_c \sim |\ln \varepsilon| \Rightarrow \alpha = 0$
- c) $d > 4 \Rightarrow$ Das Integral ist ultraviolett-divergent, der cut-off k_c ist nötig. Das Integral ist dominiert durch Beiträge von großen $k \approx k_c$ und wird unabhängig von ε
 $C \approx \text{const} \Rightarrow \alpha = 0.$

D.h. nur für $d \geq 4$ finden wir das Molekularfeld-Ergebnis.

9.5 Kritische Exponenten und Universalitätsklassen

Beim Phasenübergang sind mehrere physikalische Größen singulär. Verschiedene Größen $f(\varepsilon)$ verhalten sich am Phasenübergang wie $f(\varepsilon) \sim |\varepsilon|^\lambda$. Dann wird λ kritischer Exponent genannt. Mathematisch genauer definiert man:

Wenn $\lambda \equiv \lim_{|\varepsilon| \rightarrow 0} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln |\varepsilon|}$ existiert, dann ist λ der kritische Exponent von $f(\varepsilon)$.

Man verwendet dafür die Kurzbezeichnung: $f(\varepsilon) \sim |\varepsilon|^\lambda$.

Beispiele Magnetisches System und Flüssig-Gas-Übergang

– Ordnungsparameter für $T < T_c$

$$\text{Magnetisierung} \quad m \sim |\varepsilon|^\beta \quad \text{Dichteunterschied} \quad \rho_{fl} - \rho_{gas} \sim |\varepsilon|^\beta .$$

– spezifische Wärme

$$C_{H=0} \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\alpha} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\alpha'} & \text{für } T < T_c \end{cases} ; H = 0 \quad C_V \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\alpha} & \text{für } T > T_c; \rho = \rho_{gas}(T) \\ |\varepsilon|^{-\alpha'} & \text{für } T < T_c; \rho = \rho_{fl}(T) \end{cases} .$$

– Response Funktionen

Suszeptibilität

$$\chi_T \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\gamma} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\gamma'} & \text{für } T < T_c \end{cases} ; H = 0 .$$

Kompressibilität

$$\kappa_T \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\gamma} & \text{für } T > T_c; \rho = \rho_{gas}(T) \\ |\varepsilon|^{-\gamma'} & \text{für } T < T_c; \rho = \rho_{fl}(T) \end{cases} .$$

– Korrelationsfunktion

$$G(\mathbf{r}) \equiv \langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{0}) \rangle \sim e^{-|\mathbf{r}|/\xi(T)} \quad \text{mit} \quad \xi(\varepsilon) \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\nu} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\nu'} & \text{für } T < T_c \end{cases} .$$

Bei T_c divergiert die Korrelationslänge $\xi(T) \rightarrow \infty$. Dort gilt $G(\mathbf{r}) \sim |\mathbf{r}|^{-d+2-\eta}$.

– kritischer Exponent bei T_c

$$h \sim |m|^\delta \text{sgn}(m) \quad p - p_c \sim (\rho - \rho_c)^\delta \text{sgn}(\rho - \rho_c)^\delta .$$

Ungleichungen

Zwischen den kritischen Exponenten gelten Ungleichungen, die aus allgemeinen thermodynamischen Überlegungen und Stabilitätsbedingungen folgen. Aus der Relation

$$C_H - C_M = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \cdot \frac{1}{\chi_T} \quad \text{folgt} \quad C_H \geq T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \cdot \frac{1}{\chi_T} \quad \text{und} \quad |\varepsilon|^{-\alpha'} \geq |\varepsilon|^{2(\beta-1)} |\varepsilon|^{\gamma'} .$$

Daraus folgt die Rushbrooke Ungleichung (eine exakte Relation)

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 .$$

Aus der Konvexität von F (siehe Stanley § 4.2) folgt die Griffith's Ungleichung (exakte Relation)

$$\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2$$

Daneben gelten weitere Relationen, die von den plausiblen (aber nicht exakt begründeten) "Scaling" Argumenten folgen

$\gamma' \geq \beta (\delta - 1)$	Widom
$\gamma (\delta + 1) \geq (2 - \alpha) (\delta - 1)$	
$(2 - \eta) \nu \geq \gamma$	Fisher
$d \nu' \geq 2 - \alpha'$	Josephson
$d \nu \geq 2 - \alpha$	

Die Tabelle gibt die Werte der kritischen Exponenten für verschiedene Modelle, die sich in der Zahl n der Komponenten des Ordnungsparameters und der Dimension d unterscheiden. In allen in der Tabelle aufgeführten Beispielen sind die Ungleichungen als Gleichung erfüllt.

		n=1		n=3	n = ∞
	Molekularfeld Näherung	Ising d = 2	Ising d = 3	Heisenberg d = 3	Sphärisches Modell, d $\varepsilon_d = 4-d$
$\alpha = \alpha'$	0	0	$\approx 0,12$	$\approx -0,06$	$-\varepsilon_d/(2-\varepsilon_d)$
β	1/2	1/8	$\approx 0,31$		1/2
$\gamma = \gamma'$	1	7/4	$\approx 1,25$	$\approx 1,38$	$2/(2-\varepsilon_d)$
$\nu = \nu'$	1/2	1	$\approx 0,64$	$\approx 0,7$	$1/(2-\varepsilon_d)$
δ	3	15	$\approx 5,0$		$(6-\varepsilon_d)/(2-\varepsilon_d)$
η	0	1/4	$\approx 0,04$	$\approx 0,05$	0
Rushbrook	=	=	\approx		=
Griffiths	=	=	\approx		=
Josephson	$\sqrt{\quad}$ für $d \geq 4$	=	\approx		$\sqrt{\quad}$ für $d \geq 2$

Universalität

Das kritische Verhalten bei einem Phasenübergang 2. Ordnung und damit die Werte der kritischen Exponenten hängen nur von n = Zahl der Komponenten des Ordnungsparameters und d = Dimension ab, aber nicht von mikroskopischen Details der einzelnen physikalischen Modelle. Verschiedene physikalische Systeme, die zur selben "Universalitätsklasse" gehören, haben dieselben Werte der kritischen Exponenten. In die Molekularfeld-Näherungen geht n und d nicht ein - bzw. die Definition ist so gewählt, dass die triviale n und d -Abhängigkeit abgespalten ist (siehe die Korrelationsfunktion bei T_c). Auch die Existenz eines Phasenübergangs hängt nur von n und d ab. Dafür ergibt sich folgendes Bild

