



**Universität Karlsruhe (TH)**  
Forschungsuniversität • gegründet 1825

Institut für  
Theoretische Festkörperphysik

Prof. Dr. Gerd Schön

# **Theoretische Physik F**

## **Statistische Physik**

**Sommersemester 2006**



## Vorwort

Das vorliegende Skriptum zur Vorlesung "Theoretische Physik F (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, Jan von Delft, Matthias Eschrig, Jürgen König, 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

### 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 Stabilität, Kontaktvariablen
- 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 Das entartete Fermi-Gas
- 5.9 Pauli Paramagnetismus

## 6. Reale Systeme

- 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 Elektronen 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:  $d\mathbf{F}$ . Andere, nicht vollständige Differentiale bezeichnen wir mit  $\delta\mathbf{F}$ . Für nicht-infinitesimale Änderungen verwenden wir  $\Delta\mathbf{F}$ .

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** (von der Ordnung der Teilchenzahl  $N \approx A = \text{Avogadro Zahl} = 6,023 \cdot 10^{23}$ ).
- 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  $\oint dU = 0$ .

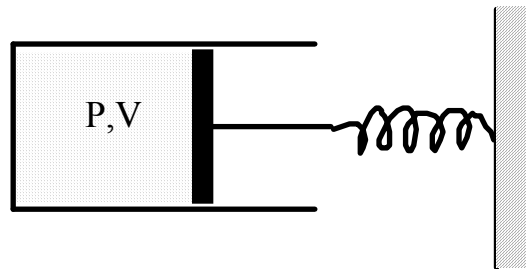
- Es gibt auch Größen in der Thermodynamik, die **keine** Zustandsgrößen sind, z.B. die Wärme  $\delta Q$ . Das bedeutet, dass in einem Kreisprozess i.a.  $\oint \delta Q \neq 0$ . Dies ist eine wichtige Eigenschaft des Carnot'schen Kreisprozesses (s.u.).
- Auch die vom System geleistete **Arbeit**  $\delta W$  ist keine thermodynamische Zustandsgröße.



Beispiele:

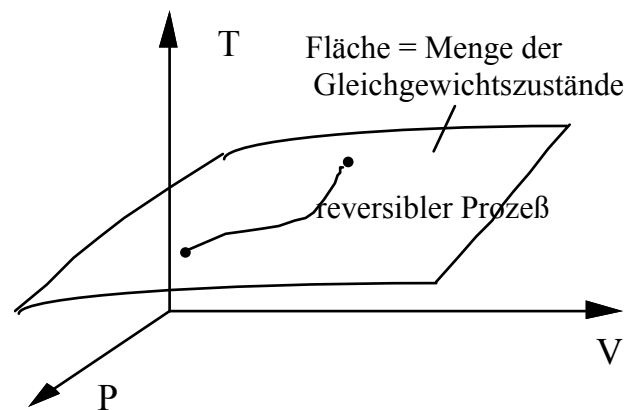
$$\delta W = P dV - \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} - \phi dQ \dots$$

$\uparrow \quad \uparrow$   
 Spannung    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)

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

$$= n R T$$

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

$$n = N/A, \quad R \equiv kA = 8,315 \text{ Joule/K}$$

Die Zustandsgleichung definiert die “ideale-Gas-Temperatur”. 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 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  $\delta Q$  zugeführt, vom System die Arbeit  $\delta W$  geleistet oder die Teilchenzahl geändert. Alle Prozesse ändern die innere Energie (denken Sie an  $1 \text{ cal} = 4,19 \text{ Joule}$ )

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

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  $dS = 0$ .

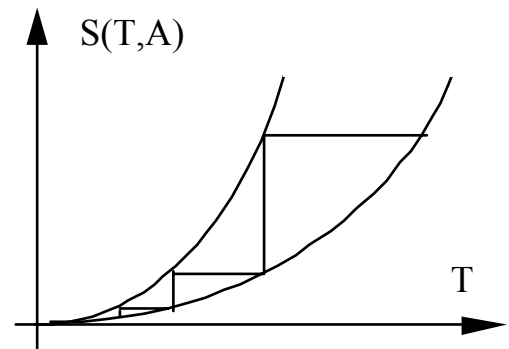
- Äquivalent dazu gilt: Wärme fließt spontan von der höheren zu der niedrigeren Temperatur.

**3. Hauptsatz:**

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

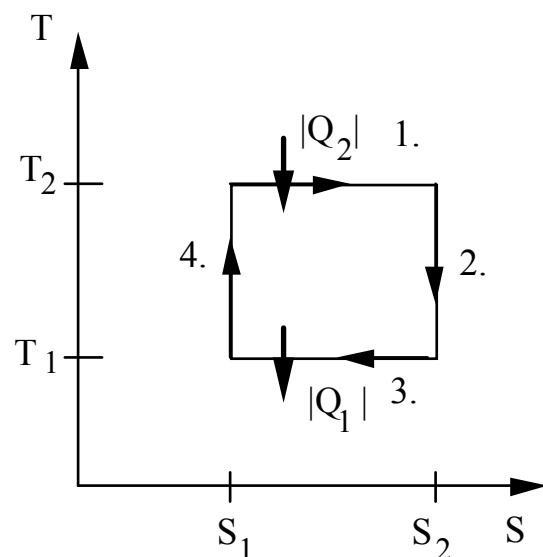
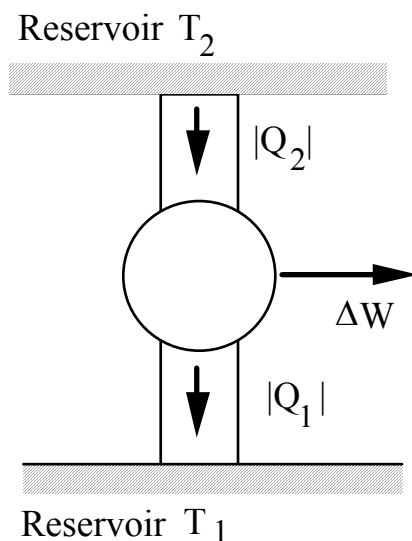
- Genauer gilt: Die Entropie eines Systems nimmt bei  $T=0$  einen universalen Wert an (unabhängig von anderen Variablen)  $S(T=0) = \text{const}$ . Die Konstante kann zu 0 gesetzt werden.
- Äquivalent dazu gilt: Der Entropieunterschied zwischen Zuständen, die durch reversible Prozesse verbunden sind, 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 2 Wärmereservoirs mit den Temperaturen  $T_2 > T_1$ . (Als konkretes Beispiel betrachten wir ein Gas mit Druck  $P$  und Volumen  $V$ .)

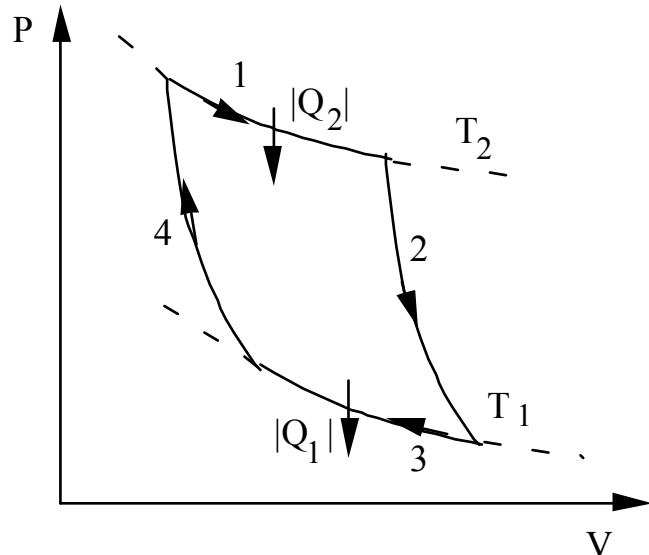


Der folgende **reversible** Kreisprozess wird durchlaufen:

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.
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.
4. Das System wird thermisch isoliert. Während eines adiabatischen Prozesses (hier weitere Kompression) steigt die Temperatur von  $T_1$  nach  $T_2$ .

Beispiel:

Carnot Prozess beim idealen Gas  
im P-V Diagramm.



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

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

gewonnen wird. 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  $\eta$ , 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.

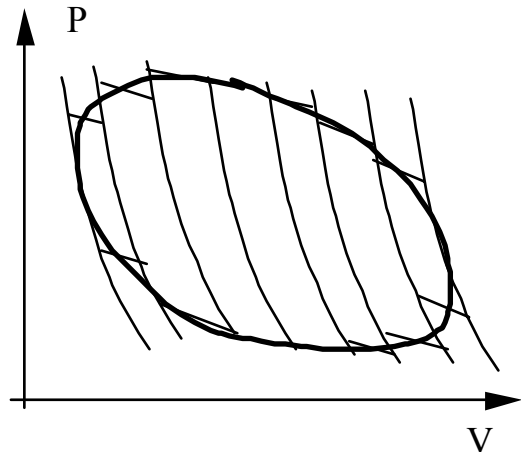
$$\boxed{\frac{T_1}{T_2} := 1 - \eta_c = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} .}$$

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

Für reversibel arbeitende Carnot-Maschinen gilt also  $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$ . Hier gilt die Konvention, den Wärmetransport von der Maschine aus zu messen, d.h. bei dem oben beschriebenen Kreisprozess ist  $Q_2 > 0$  und  $Q_1 < 0$ . Dies kann für beliebige reversible Kreisprozesse verallgemeinert werden

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 .$$

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 Maschine 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:

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0} \quad \text{für } \begin{array}{l} \text{irreversible} \\ \text{reversible} \end{array} \text{ Kreisprozesse}$$

## 1.4 Die Entropie

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

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

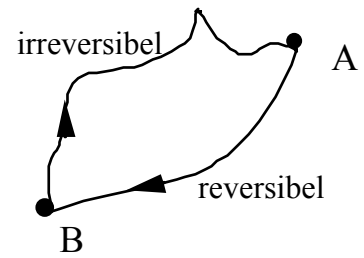
Für reversible Prozesse gilt  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ , d.h.  $\oint dS = 0$ . Damit ist die **Entropie eine Zustandsgröße**.

Dagegen gilt für irreversible Prozesse  $\int_{\text{irrevers.}}^A_B \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{\text{revers.}}^A_B \frac{\delta Q}{T} .$

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

reversiblen Weg  $A \rightarrow B$ , für den gilt  $\int_{\text{revers.}}^A_B \frac{\delta Q}{T} = - \int_{\text{revers.}}^B_A \frac{\delta Q}{T}$ ,

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):  $U = U(T) = \frac{f}{2} N k T$

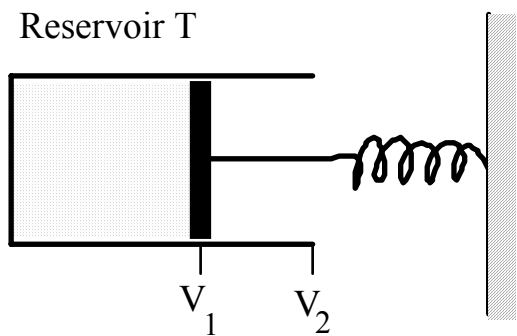
a) Zunächst betrachten wir eine reversible, isotherme Expansion  $V_1 \rightarrow V_2$ .

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

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

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

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



b) Nun betrachten wir eine freie Expansion  $V_1 \rightarrow V_2$  nach einem plötzlichen Entfernen einer Trennwand (Joule'sches Experiment).

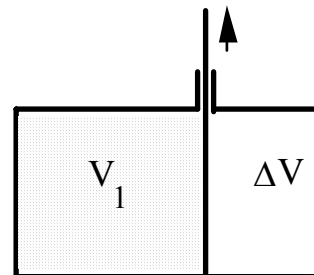
Hier gilt  $\Delta Q = 0$  (plötzlicher Übergang) und  $\Delta W = 0$

(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  $T_2$  – schlecht, d.h.  $T \leq T_2$  – angekoppelt. Sie nimmt dabei die Wärme

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

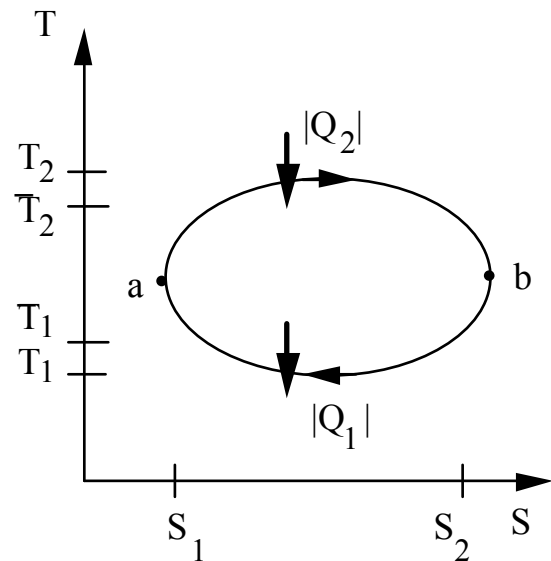
auf. Zwischen b und a, wenn sie - schlecht - an das Reservoir mit der Temperatur  $T_1$  ( $T \geq T_1$ ) gekoppelt ist, gibt sie

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

ab. Der Wirkungsgrad

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

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



## 1.5 Fundamentale Relation der Thermodynamik

Die **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

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

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

$$S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N \quad \text{Euler Gleichung}$$

und  $0 = S dT - V dP + N d\mu$  **Gibbs-Duhem Relation .**

## 1.6 Thermodynamische Potentiale

**1. Die innere Energie U** hängt nur von extensiven Variablen ab  $U(S,V,N)$ .  $dU$  ist ein vollständiges Differential. Umschreiben der oben angeschriebenen ‚fundamentalen Relation‘ liefert die Gibbs'sche Fundamentalform

$$\boxed{dU \leq T dS - P dV + \mu dN} \text{ für } \begin{array}{l} \text{irreversible} \\ \text{reversible} \end{array} \text{ Prozesse .}$$

Die Euler Gleichung lautet  $U = TS - PV - \mu N$ .

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**

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

**Minimaleigenschaft:** 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.

Im physikalischen Experiment sind oft andere Variablen kontrolliert. Dann ist es zweckmäßig andere thermodynamische Variablen durch Legendre Transformationen einzuführen.

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

$$\boxed{\begin{array}{l} F(T, V, N) \equiv U - T S = -P V + \mu N \\ dF \leq -S dT - P dV + \mu dN . \end{array}}$$

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 Beispiele mit analogen Maxwell Relationen und Minimaleigenschaften sind

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

$$H(S,P,N) \equiv U + P V = T S + \mu N$$

$$dH \leq T dS + V dP + \mu dN .$$

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

$$G(T,P,N) \equiv F + P V = H - T S = \mu N$$

$$dG \leq -S dT + V dP + \mu dN .$$

### 5. Großkanonisches Potential

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

$$\Omega(T,V,\mu) \equiv F - \mu N = -P V$$

$$d\Omega \leq -S dT - P dV - N d\mu .$$

Konjugierte Variablen bzgl.  $\Omega$  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

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

$\Omega$  ist minimal für ein System mit gegebenem  $T, V, \mu$ .

## 1.7 Response-Funktionen (lineare Antwort)

Die **Wärmekapazität** verknüpft die zugeführte Wärmemenge  $\delta Q$  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**

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

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  $\kappa_y \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_y$ ,  $y = T$  oder  $S$ .

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

Die verschiedenen Response-Funktionen hängen miteinander zusammen. Unter Verwendung der Relationen zwischen Ableitungen von Kap. 1.0 sowie einer Maxwell Relation finden wir

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

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

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

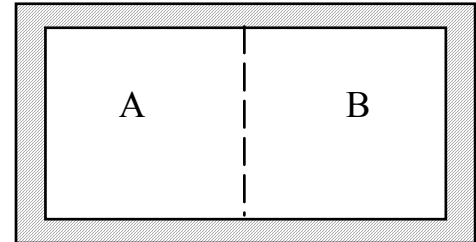
$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$  drücken wir den zweiten Term durch die mittlere Dichte  $\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu} = n$  aus.

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 Stabilität

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



$$U = U_A + U_B = \text{const} \quad \Rightarrow \quad dU_A = -dU_B$$

$$V = V_A + V_B = \text{const} \quad \dots$$

$$N = N_A + N_B = \text{const} \quad \dots$$

$$S = S_A + S_B$$

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

Im Gleichgewicht ist S maximal,  $dS = 0$ . Daraus folgt

$T_A = T_B \Leftrightarrow$  Bei Wärmeaustausch sind im Gleichgewicht die Temperaturen gleich.

$P_A = P_B \Leftrightarrow$  Bei Volumenaustausch sind im Gleichgewicht die Drücke gleich.

$\mu_A = \mu_B \Leftrightarrow$  Bei Teilchenaustausch sind im Gl. die chemischen Potentiale gleich.

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

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

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

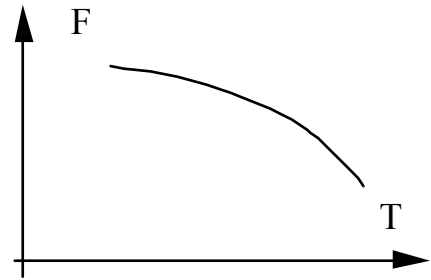
Da im Gleichgewicht S maximal ist, muss  $d^{(2)}S \leq 0$  gelten. Dies erfordert:

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

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 diese 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

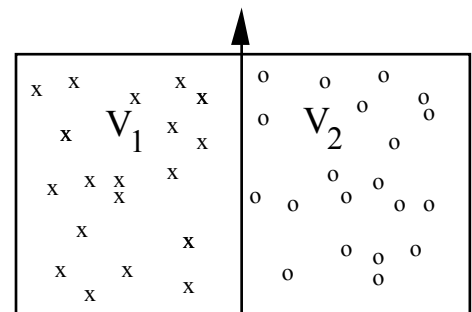
$$S(U,V,N) = N s_0 + N k \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{U}{N} \right)^{f/2} \right].$$

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) 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. Wahrscheinlichkeitstheorie

### 2.1 Elementare Begriffe

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)  $\binom{N}{R} = \frac{N!}{(N-R)!R!}$ .

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  $\rho$ . 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 = $\sigma^2$	

• 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

$$\phi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle$$

entwickelt 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

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

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

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

Die Kumulanten-Entwicklung konvergiert i.a. schneller als die 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  $f(t,t') = \langle (X(t) - \langle X \rangle) (X(t') - \langle X \rangle) \rangle$

### Funktionen stochastischer Variablen $Z = g(X,Y)$

- Verteilungsfunktion  $\rho_Z(z) = \int dx \int dy \delta(z - g(x,y)) \rho_{X \times Y}(x,y)$
- charakteristische Funktion  $\phi_Z(k) = \int dx \int dy e^{ikg(x,y)} \rho_{X \times Y}(x,y)$



Beispiel:  $X$  und  $Y$  seien unabhängig und  $Z = g(x,y) = x + y$ .

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

$$\phi_Z(k) = \phi_X(k) \phi_Y(k) \quad \text{und} \quad \rho_Z(z) = \int dz' \rho_X(z-z') \rho_Y(z')$$

## 2.2 Die Binomial-, Gauß- und Poisson-Verteilung

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  $\Delta t$  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

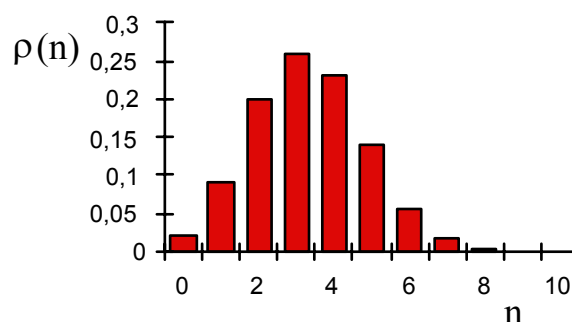
### Binomial-Verteilung

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

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

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

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



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  $\sigma^2 = Npq$ , und  $n$  kann als kontinuierliche Variable be-

trachtet werden. Zum Beweis verwenden wir die Stirling-Formel, die sagt, dass für große  $n$  gilt:

$$n! \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n.$$

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

### Poisson-Verteilung

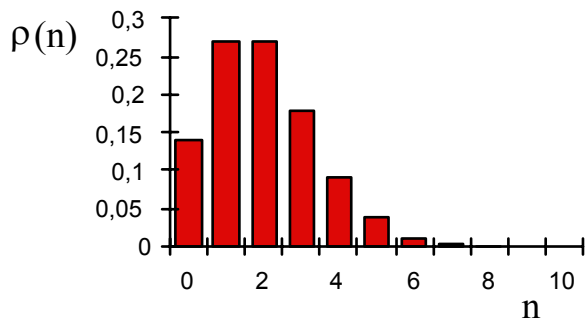
Für  $N \rightarrow \infty$  und gleichzeitig  $p \rightarrow 0$ , so dass  $a = Np$  endlich bleibt, reduziert sich die Binomial-Verteilung auf eine Poisson-Verteilung (z.B. radioaktiver Zerfall)

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

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

$$\langle n \rangle = a$$

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



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

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

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

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

$$\langle x_n \rangle = \frac{\sqrt{\det(\mathbf{A})}}{(2\pi)^{M/2}} \int dx_1 \dots dx_M x_n \exp\{-S\{x_i\}\} = a_n$$

und für die Kovarianz  $\langle \xi_i \xi_j \rangle = \mathbf{A}_{ij}^{-1}$ .

Für die höheren Momente gilt

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

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 beachten wir, dass die Matrix  $\mathbf{A}$  durch eine orthogonale Transformation  $\mathbf{B} = \mathbf{O}^T \mathbf{A} \mathbf{O}$  diagonalisiert werden kann, also gilt

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

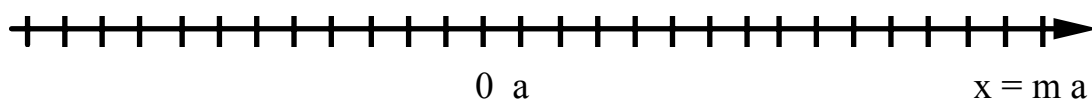
Damit reduziert sich das M-dimensionale Integral (mit bekannten Eigenschaften wie  $\det \mathbf{O} = 1$ ;  $\det \mathbf{A} = \det \mathbf{B}$ ) auf ein Produkt von M eindimensionalen Gauß'schen Integralen

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

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  $m = n - (N-n) = 2n - N$ .

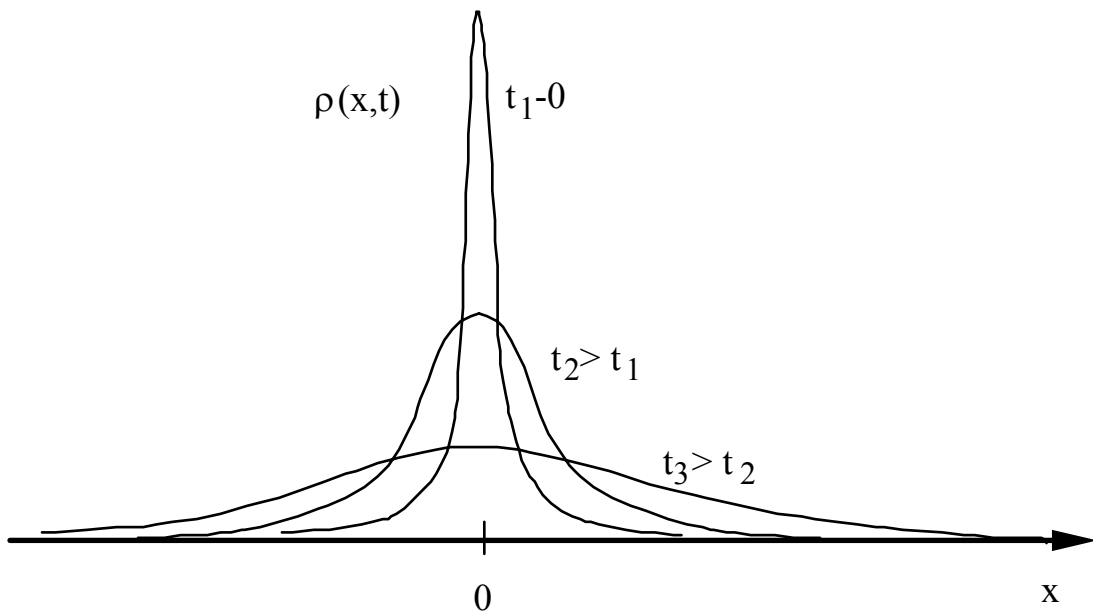


Die Wahrscheinlichkeit, nach  $N$  Schritten bei  $m$  zu sein, ist gegeben durch die Binomial-Verteilung

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

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

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



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 verallgemeinern und erlaubt auch Berücksichtigung von Randbedingungen und Anfangsbedingungen

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

## 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  $y_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{(i)}$ .

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

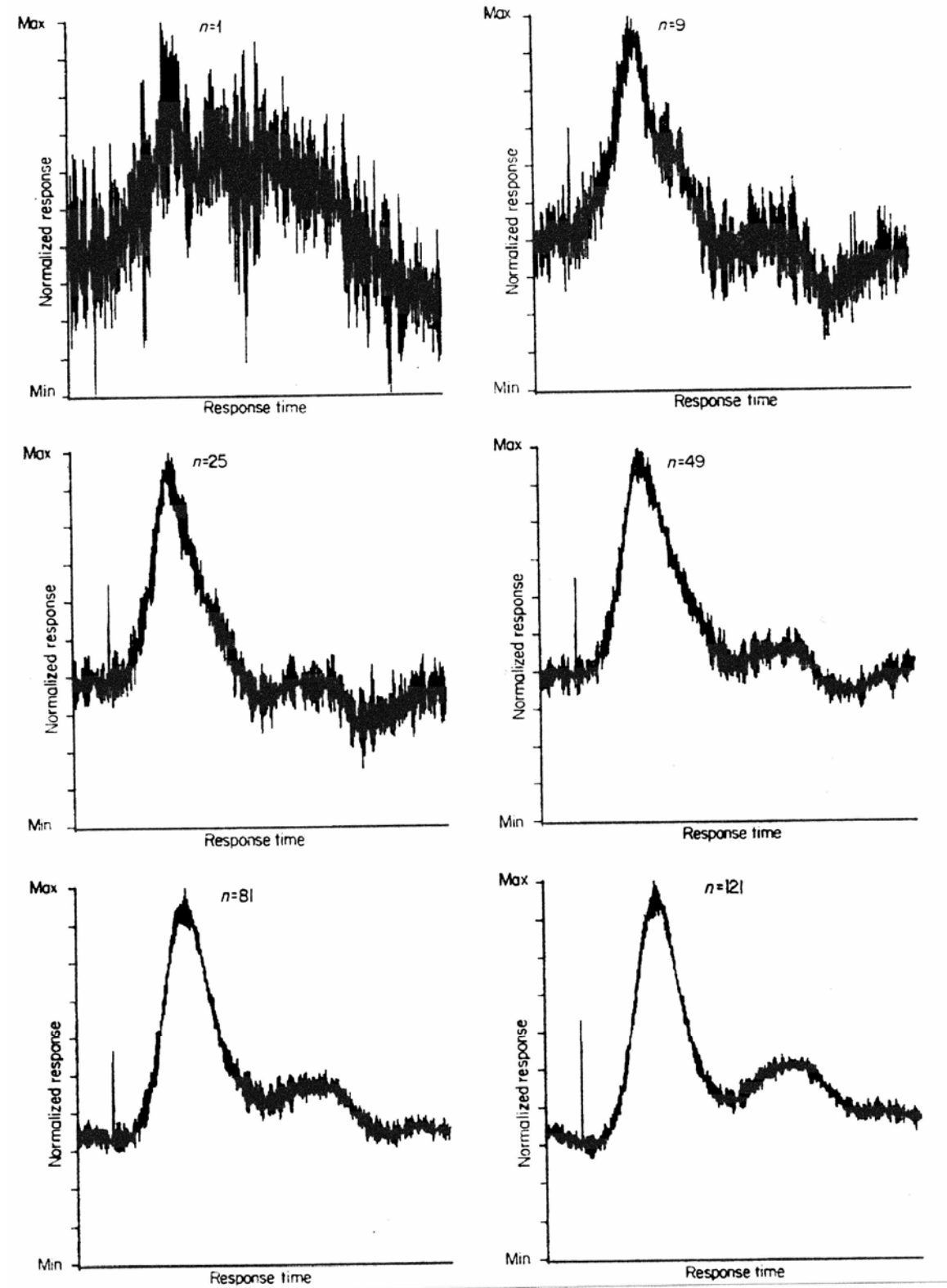
$$\rho_Y(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{N}}{\sigma_x} \exp\left[-\frac{N}{2\sigma_x^2} (y - \langle x \rangle)^2\right]$$

**Beweis:** Die Verteilungsfunktion der Summenvariablen  $y$  ist  $\rho_Y(y) = \int dx_{(1)} \dots \int dx_{(N)} \delta(y - \frac{1}{N} \sum_i x_{(i)}) \rho_{X \times \dots \times X}(x_{(1)}, \dots, x_{(N)})$ . 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

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

Für große  $N$  kann  $\tilde{\Phi}_X\left(\frac{k}{N}\right) \equiv \int dx \exp\left[i \frac{k}{N} (x - \langle x \rangle)\right] \rho_X(x)$  entwickelt werden (unabhängig von der detaillierten Form von  $\rho_X(x)$ , nur genügend schnelle Konvergenz vorausgesetzt)

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_X\left(\frac{k}{N}\right) &= 1 - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle + \dots = 1 - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \sigma_x^2 + \dots \\ \Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \Phi_Y(k) &= e^{ik\langle x \rangle} \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \sigma_x^2 \right]^N = \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{k^2}{N} \sigma_x^2 + ik\langle x \rangle\right] \\ \Rightarrow \rho_Y(y) &= \int \frac{dk}{2\pi} \exp\left[-ik y + ik\langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N} \sigma_x^2\right] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{N}}{\sigma_x} \exp\left[-\frac{N}{2\sigma_x^2} (y - \langle x \rangle)^2\right] \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$



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 Elektronenstrom als Funktion der Zeit gemessen.)

## 2.5 Rauschspektrum

Im Folgenden untersuchen wir stochastische Prozesse, bei denen eine Größe  $X(t) = \langle X \rangle + \delta X(t)$  durch einen Mittelwert und zeitabhängig Fluktuationen gegeben ist. Als Beispiel betrachten wir unten den Strom in einem elektrischen Stromkreis. Bei genügender Auflösung im Experiment stellt man fest, dass es Abweichungen des Stromes  $\delta I(t)$  vom Mittelwert gibt. Die Fluktuationen erfüllen stets  $\langle \delta X(t) \rangle = 0$ . Die wichtigen 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.

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 „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  $\delta$ -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 oder 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  $T = 1K$  einer Kreisfrequenz  $\omega = 1,308 \cdot 10^{11}$  sec<sup>-1</sup> bzw. einer Frequenz  $f = \omega/2\pi \approx 21$  GHz.

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

$$\langle \delta I(t) \delta I(t') \rangle = \frac{eV}{R} \coth \frac{eV}{2kT} \delta(t-t') \Rightarrow S_I(\omega) = 2 \frac{eV}{R} \coth \frac{eV}{2kT} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 2eI$$

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  $T = 1K$  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 ist noch nicht gefunden.



### 3. Stochastische Prozesse

#### 3.1 Begriffe, elementare Eigenschaften

Definition: Wir betrachten eine kontinuierliche [oder diskrete] stochastische 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  $\int dx_1 \rho_1(x_1, t_1) = 1$

$$\begin{aligned}
\text{Reduktion} \quad & \int dx_n \rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \rho_{n-1}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) \\
\text{also} \quad & \int dx_2 \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) = 1 \\
\text{und} \quad & \int dx_1 \rho_1(x_1, t_1) \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \rho_1(x_2, t_2) \\
\text{Bei gleichen Zeiten} \quad & \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_1) = \delta(x_1 - x_2) .
\end{aligned}$$

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

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

### 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  $x_n, t_n$  hängt nur von  $x_{n-1}, t_{n-1}$  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.)

$$\begin{aligned}
\rho_3(x_1, t_1, x_2, t_2, x_3, t_3) &= \rho_2(x_1, t_1; x_2, t_2) \rho_{2|1}(x_1, t_1; x_2, t_2 | x_3, t_3) \\
&= \rho_1(x_1, t_1) \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rho_{1|1}(x_2, t_2 | x_3, t_3) \\
\int dx_2 \dots &\Rightarrow \rho_2(x_1, t_1; x_3, t_3) = \rho_1(x_1, t_1) \int dx_2 \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rho_{1|1}(x_2, t_2 | x_3, t_3) .
\end{aligned}$$

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  $x_1, t_1$  und  $x_3, t_3$  kann zerlegt werden in einen Übergang zwischen  $x_1$  und die Menge aller  $x_2$ , 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 sind charakterisiert durch  $\rho_1(x, t) \equiv \rho(x, t)$  und  $\rho_{1|1}(x, t | x', t')$ . Wir betrachten daher

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\rho(x, t + \Delta t) - \rho(x, t)}{\Delta t}.$$

Wegen  $\rho(x, t + \Delta t) = \int dx_1 \rho(x_1, t) \rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \Delta t)$  können wir die rechte Seite durch die Kombination  $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} [\rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \Delta t) - \rho_{1|1}(x_1, t | x, t)]$  ausdrücken. Dazu entwickeln wir  $\rho_{1|1}$  unter

Berücksichtigung, dass die Norm erhalten bleiben muss,  $\int dx \rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \tau) = 1$ . D.h.

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

Der Entwicklungskoeffizient  $W_t(x_1, x_2)$  ist eine **Übergangsrate** (Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit) von  $x_1$  nach  $x_2$

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

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

Die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeit aufgrund der Übergänge ist durch die **master Gleichung** beschrieben. Die oben gegebene Form bezieht sich auf kontinuierlich variierende, stochastische Variablen. Für diskrete Variablen gilt analog

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

### 1. Beispiel: Hüpfen auf einem Gitter

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

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

Es bietet sich an, zunächst 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 Umkehrung der Fourier-

Reihe bringt die Beschränkung des  $k$ -Integrationsbereichs.) 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 eine Gauß-Verteilung

$\rho(j, t) \approx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-\Gamma t k^2 - ikj} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\Gamma t}} \exp(-j^2 / 4\Gamma t)$ . Für kurze Zeiten,  $\Gamma t \ll 1$ , gilt dagegen das plau-

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

### 2. Beispiel: Geburt und Tod

Wir betrachten eine Population von  $n$  Bakterien zur Zeit  $t$  mit Sterberate (pro Bakterium)  $\mu$  und Geburtsrate  $\lambda$ . 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 sich 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  $t$  im Zustand  $|n\rangle$  zu finden. Wir betrachten zunächst Übergänge, die durch ein extern angelegtes, klassisches Feld induziert werden (eine oder viele Frequenzen)

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

Die Eigenzustände von  $H_0$  bezeichnen wir mit  $|n\rangle$ , die zugehörigen Eigenenergien sind  $E_n$ . 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  $\frac{\partial}{\partial t} \rho^{\text{eq}}(x,t) = 0$  also  $W(x',x) \rho^{\text{eq}}(x') = W(x,x') \rho^{\text{eq}}(x)$ . Für Systeme, die durch eine Energie charakterisiert sind, gilt weiterhin (s. später)  $\rho^{\text{eq}}(x) \propto \exp[-E(x)/kT]$ . Daraus folgt die Bedingung des **detaillierten Gleichgewichts**: das Verhältnis der Übergangsraten ist durch den Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand festgelegt

$$\boxed{\frac{W(x',x)}{W(x,x')} = \exp \left\{ -\frac{E(x) - E(x')}{kT} \right\}}.$$

Für Atome im angelegten klassischen Feld, also nicht im Gleichgewicht, gilt diese Relation nicht. Wenn die Atome aber im thermischen Kontakt mit einem Strahlungsfeld im Gleichgewicht sind, muss dies gelten. Dies können wir explizit zeigen. Dazu müssen wir aber den Quantencharakter

des Strahlungsfeldes berücksichtigen. Der Hamilton-Operator des Strahlungsfelds wird ausgedrückt durch die Erzeuger und Vernichter,  $a_\omega^+$  und  $a_\omega$ , der  $\omega$ -Moden (Photonen) des elektromagnetischen Feldes mit Vektorpotential  $\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \sum_{\omega} \mathbf{A}_{\omega}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}$ . Er lautet  $H_{\text{em}} = \sum_{\omega} \hbar\omega (a_\omega^+ a_\omega + 1/2)$ , und die Störung im Hamilton-Operator ist

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

Die Operatoren  $B$ ,  $B^+$  beschreiben die Kopplung von  $\mathbf{A}$  an das Atom. (Im Moment brauchen wir nicht mehr zu wissen.) Wichtig ist, dass die Übergänge gleichzeitig im Atom und im Strahlungsfeld stattfinden. D.h. Anfangs- und Endzustand  $|i\rangle = |n_i, N_i\rangle$  und  $|f\rangle = |n_f, N_f\rangle$  beziehen sich auf die Zustände der Atome  $n$  und die Besetzungszahlen  $N$  des elektromagnetischen Feldes mit dem Energieunterschied  $E_f - E_i = E_{n_f} - E_{n_i} \pm \hbar\omega = 0$ . Das Matrixelement in der Goldenen Regel ist nun

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

In die Übergangsrate für die Emission geht also ein  $|\langle N_f|a_\omega^+|N_i\rangle|^2 = \langle N_i|a_\omega|N_f\rangle \langle N_f|a_\omega^+|N_i\rangle$ . Wir summieren noch über alle möglichen Endzustände  $N_f$  des Strahlungsfeldes, wovon ohnehin nur der passende mit einem zusätzlichen Photon beiträgt, und erhalten

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

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)

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

Die Absorptionsrate ist proportional zu  $N(\omega)$ , die Emissionsrate proportional zu  $1+N(\omega)$ . Sie erfolgt aufgrund der **spontanen** ( $\propto 1$ ) und der **stimulierten** Emission ( $\propto N(\omega)$ ). Im thermischen Gleichgewicht erfüllt das Verhältnis der Übergangsraten  $W_{n \rightarrow n'}/W_{n' \rightarrow n} = N(\omega)/[1 + N(\omega)]$ . Nach Einsetzen der Bose-Funktion, finden wir in der Tat, dass detailliertes Gleichgewicht gilt,

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

Im Gegensatz dazu sind bei einem **klassischen** Feld die Absorptions- und Emissionsrate 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, betrachten wir den einfachen Sonderfall  $W_{n \rightarrow n'} = \text{const.}$  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

In diesem Kapitel betrachten wir eine stochastische Variable  $X$ , die kontinuierliche Werte annimmt und sich nur in kleinen Schritten ändert. Dies erlaubt es, eine Differentialgleichung in  $x$  zu formulieren. Die Übergangsrate  $W_t(x',x)$  und Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\rho(x',t)$  werden nach  $x'-x$  entwickelt

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

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

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \xi^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} [\rho(x,t) W_t(x;\xi)] .$$

Eingesetzt in die master-Gleichung finden wir die Kramers-Moyal-Entwicklung

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

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

Da  $\int d\xi W_t(x;\xi) = \int d\xi W_t(x;-\xi)$ , heben sich der erste und letzte Term weg. Wir vernachlässigen höhere Terme und definieren die Momente der Übergangsrate

$$\alpha^{(n)}(x,t) \equiv \int d\xi \xi^n W_t(x;\xi) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int d\xi \xi^n \rho_{1|1}(x,t | x+\xi, t + \Delta t)$$

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

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 ( $x, v$ )

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

Die Momente bezeichnet man als Driftvektor

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

und Diffusionsmatrix

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

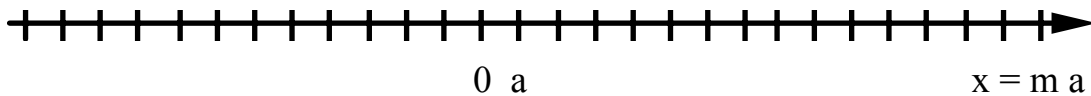
Wir definieren den Wahrscheinlichkeitsfluss

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

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

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

Beispiel: Random Walk in externem Feld



Pro Zeiteinheit  $\Delta t$  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

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

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

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

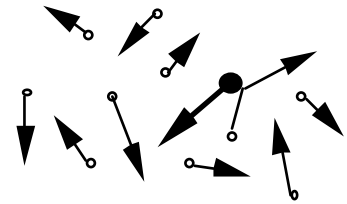
### 3.5 Langevin-Gleichung

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

#### 3.5.1 Brown'sche Bewegung ohne Felder

Die Brown'sche Bewegung beschreibt ein Teilchen, das sich in einem Medium vieler kleiner Teilchen bewegt, die verantwortlich sind für die Dämpfung mit Konstante  $\gamma$  und entsprechendem Rauschen. Die Geschwindigkeit  $v$  erfüllt Langevin Gleichung

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



Sie enthält  $\xi(t)$ , eine (rein zufällige) stochastische Kraft = Rauschen, verursacht durch Stöße mit den anderen Teilchen. Bei der Brown'schen Bewegung nimmt man an

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

D.h. die Spektraldichte, definiert durch

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

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 die diskrete Version weiter unten.) Die höheren Momente erfüllen dann

$$\begin{aligned}\langle \xi(t_1)\xi(t_2)\xi(t_3) \rangle &= 0 \\ \langle \xi(t_1)\xi(t_2)\xi(t_3)\xi(t_4) \rangle &= q^2 [\delta(t_1-t_2)\delta(t_3-t_4) + \delta(t_1-t_3)\delta(t_2-t_4) + \delta(t_1-t_4)\delta(t_2-t_3)] .\end{aligned}$$

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  $\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = g(t-t')$ . Das Modell der Brown'schen Bewegung mit „ $\delta$ -korreliertem Rauschen“ nimmt an, dass  $g(t) = \delta(t)$ .

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

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

Für große Werte  $t_1, t_2 \gg \gamma$  ist die Korrelationsfunktion unabhängig von den Anfangsbedingungen, 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  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{m}{2} \langle v(t)^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$  (siehe später). Der Vergleich zeigt

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

D.h. die Stärke der Fluktuationen ( $q$ ) und der Dissipation ( $\gamma$ ) 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  $v$ . Die Momente sind

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

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

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

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

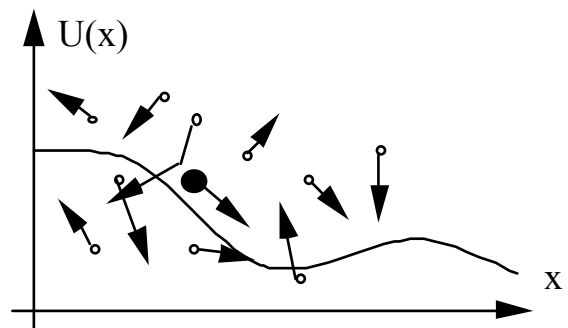
Hier kommt die Kraft hinzu, die vom Potential herührt. D.h. die Langevin-Gleichung ist

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

Wir nehmen an, dass das Rauschen unabhängig vom Potential 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



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

Für die äquivalente Fokker-Planck Gleichung benötigen wir

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

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

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

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

Dies Gleichung wird als **Kramers oder Klein-Kramers** Gleichung bezeichnet. Eine stationäre Lösung ist  $\rho^{\text{eq}}(v) \propto \exp \left\{ - \left[ \frac{mv^2}{2} + U(x) \right] / kT \right\}$ .

### 3.5.3 Starke Dämpfung

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

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

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

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

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

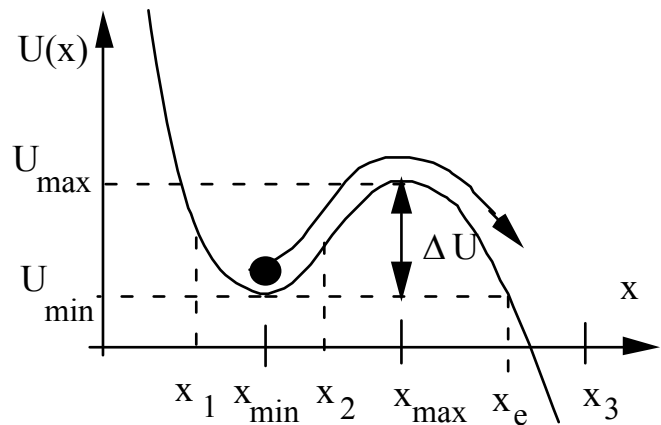
Diese Gleichung wird als **Smoluchowskii** Gleichung bezeichnet. Eine stationäre Lösung ist

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

### 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  $x_{\min}$ , erhalten wir

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

Wir haben  $x_3$  so groß gewählt, dass  $\rho(x_3) \approx 0$ .

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  $\rho$  nicht von  $x_1$  und  $x_2$  ab (s.u.).

Das Verhältnis von  $J$  und  $\rho$  definiert die Übergangsrates  $\Gamma = J/\rho$ . 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 Potential gegeben ist durch  $U(x) = ax^2 - bx^3$ .

### 3.7 Modelle 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

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

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

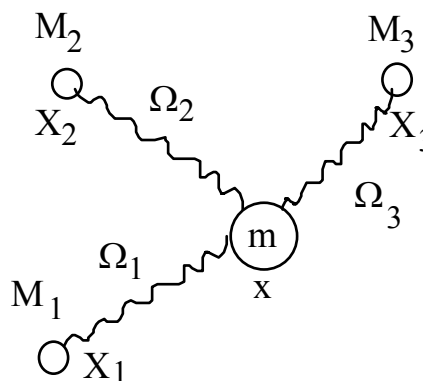
Als erstes Modell bietet sich die Brown'sche Bewegung an: das herausgegriffene Teilchen mit der Koordinate  $x$  wechselwirkt (stößt) mit vielen anderen kleineren Teilchen. Konzeptionell ist dieses Modell ansprechend, aber es ist nicht bequem durchformulierbar.

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

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

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

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



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

$$J(\omega) \equiv \frac{\pi}{2} \sum_{j=1}^N \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j} \delta(\omega - \Omega_j).$$

### Behauptung:

- Im Folgenden betrachten wir den Fall, dass  $N$  sehr groß ist,  $N \rightarrow \infty$ , und die Badfrequenzen  $\Omega_j$  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 Fluktuations-Dissipations-Theorem.
- Für die spezielle Wahl der spektralen Dichte  $J(\omega) = m\gamma \omega$  für  $0 \leq \omega \leq \infty$  (d.h. linear in  $\omega$  und die maximale Frequenz des Bades  $\Omega_c$  ist unendlich) reduziert sich das Modell auf eine Langevin-Gleichung mit geschwindigkeitsproportionaler Dämpfung  $m \gamma \dot{x}$  und  $\delta$ -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

$$m \ddot{x} + U'(x) + \sum_{j=1}^N \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \left\{ x(t) - \Omega_j \int_{t_0}^t dt' \sin [\Omega_j (t-t')] x(t') \right\} = \xi(t)$$

mit

$$\xi(t) = \sum_{j=1}^N c_j X_j^{(0)}(t) .$$

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

$$\sum_{j=1}^N \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \{ \dots \} = \int_0^\infty d\omega \sum_{j=1}^N \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \delta(\omega - \Omega_j) \{ \dots \} = \int_0^\infty d\omega \frac{2 J(\omega)}{\pi \omega} \int_{t_0}^t dt' \cos [\omega (t-t')] \dot{x}(t')$$

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

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



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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \langle \xi(t) \rangle = 0$$

$$\begin{aligned} \langle \xi(t) \xi(t') \rangle &= \sum_j c_j^2 \left[ \langle X_j^2(t_0) \rangle \cos \Omega_j(t-t_0) \cos \Omega_j(t'-t_0) + \frac{\langle \dot{X}_j^2(t_0) \rangle}{\Omega_j^2} \sin \Omega_j(t-t_0) \sin \Omega_j(t'-t_0) \right] \\ &= \sum_{j=1}^N \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \frac{\hbar \Omega_j}{2} \coth \frac{\hbar \Omega_j}{2kT} \cos \Omega_j(t-t') \\ &= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} J(\omega) \cos[\omega(t-t')] \end{aligned}$$

Die Spektralfunktion des Rauschens ist also

$$S(\omega) = \hbar \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} J(\omega) \quad \text{für } \omega > 0.$$

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

$$\Gamma(t-t') = \frac{\gamma}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \cos \omega (t-t') \theta(t-t') = 2 \gamma \theta(t-t') \delta(t-t') = \gamma \delta(t-t')$$

und damit eine Langevin-Gleichung mit geschwindigkeitsproportionaler Dämpfung

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

In dem Fall ergibt sich für das Rauschspektrum

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

Dies reduziert sich im klassischen Grenzfall  $kT \gg \hbar \omega$  auf das weiße Rauschen  $S(\omega) = 2 m \gamma kT$ , was bedeutet, dass die Fluktuationen  $\delta$ -korreliert sind

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

### Bemerkungen und Ergänzungen:

Bei der Herleitung der Langevin-Gleichung haben wir angenommen, dass  $\Omega_c \rightarrow \infty$  und  $N \rightarrow \infty$ . Wenn die obere Badfrequenz  $\Omega_c$  endlich ist, ist das Rauschen nicht  $\delta$ -korreliert, sondern es bestehen Korrelationen auf einer Zeitskala von der Ordnung  $1/\Omega_c$ . Dies entspricht durchaus physikalischen Situationen. Die oben angegebenen allgemeinen Ausdrücke beschreiben auch diese Situation.

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  $\Omega_0$  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.



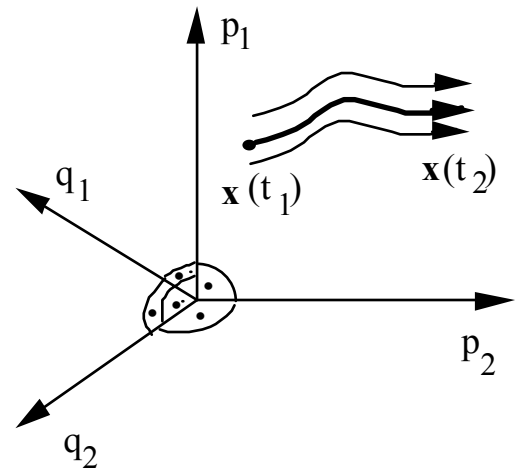
## 4. Statistische Mechanik

### 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  $\Gamma$ . 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. Je nach System kann es weitere Erhaltungssätze geben, z.B. für den Gesamtimpuls  $\mathbf{P}_{\text{tot}} = \text{const}$  oder Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{L}_{\text{tot}} = \text{const}$ . Dies führt zu weiteren Einschränkungen im Phasenraum. Hier betrachten wir Systeme, die nicht translationsinvariant und nicht rotationsinvariant sind. Dann ist nur die Energie und die 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  $\rho$  beide dimensionslos sind (siehe später).

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

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

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

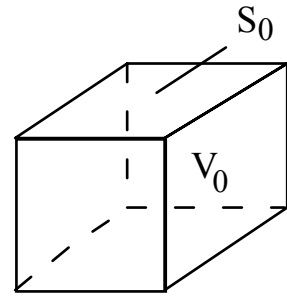
- Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\rho(\mathbf{x},t)$  entwickelt sich in der Zeit im Phasenraum wie eine strömende Flüssigkeit,

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

Zum Beweis betrachten wir ein Volumen  $V_0$  in  $\Gamma$  mit Oberfläche  $S_0$ . Die Wahrscheinlichkeit, das System im Teilvolumen  $V_0$  zu finden,

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

ändert sich in der Zeit  $\frac{d}{dt} \rho(V_0,t) = \int_{V_0} dx \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x},t)$ , weil es einen



Fluss von Wahrscheinlichkeit aus dem Volumen  $V_0$  durch die Oberfläche  $S_0$  gibt

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

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

$6N$  Dim. Da  $V_0$  beliebig gewählt werden kann, liefert der Vergleich  $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x},t) + \nabla \cdot [\dot{\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x},t)] = 0$ .

Aus den Hamilton-Gleichungen folgt  $\sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = \nabla \cdot \dot{\mathbf{x}} = 0$  und damit  $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x},t) + \dot{\mathbf{x}}$

$\cdot \nabla \rho(\mathbf{x},t) = 0$ . Also verschwindet 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 (wie bei einer inkompressiblen Flüssigkeit). Dagegen ändert sich  $\rho(\mathbf{x},t)$  bei festem  $\mathbf{x}$ .

Der Operator

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

definiert den klassischen **Liouville-Operator**  $\hat{L}$  und die **Poisson-Klammer**  $\{\dots\}$ . 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 zeitumkehrinvariante 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 beschreibt 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.

Wir bezeichnen 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 abgeschlossene Systeme mit erhaltener Energie  $E$ , die als **mikrokanonisches Ensemble** bezeichnet werden, gilt im Gleichgewicht: alle Zustände mit Energie  $H(\mathbf{x}) = E$  (genauer gesagt mit Energie im Fenster  $E \leq H \leq E + dE$ ) sind gleichwahrscheinlich. 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

$\bar{O}_{\text{zm}} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt O(\mathbf{x}(t))$  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 fassen einige Begriffe der Quantenmechanik zusammen, u.a. um die Notation einzuführen:

### Reine Zustände

- Ein quantenmechanisches System ist beschrieben durch den Hamilton-Operator  $\hat{H}$ , reine Zustände durch Zustandsvektoren (Wellenfunktionen)  $|\psi\rangle$ .
- Es gilt das Superpositionsprinzip: Wenn  $|\psi_1\rangle$  und  $|\psi_2\rangle$  mögliche Zustände sind, dann ist auch die Linearkombination  $|\psi\rangle = a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle$  mit komplexen Koeffizienten  $a$  und  $b$  ein möglicher Zustand.
- 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 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 i. A. normiert  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ .
- Die Phase ist beliebig, d.h.  $|\psi\rangle$  ist äquivalent zu  $e^{i\alpha} |\psi\rangle$ . Relative Phasen spielen eine Rolle.
- Die Zustandsvektoren können entwickelt werden in eine orthogonale, normierte, vollständige Basis (z.B. die Eigenzustände des Hamilton-Operators):

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

- Die physikalischen Observablen sind beschrieben durch Operatoren mit den Erwartungswerten

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



- 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. auf einen Basisvektor  $|n\rangle$ ,  $P_n = |n\rangle\langle n|$ , oder auf einen Unterraum  $P_{\{n_i\}} = \sum_i |n_i\rangle\langle n_i|$ . Sie erfüllen  $P^2 = P$ .
- Die Spur ist invariant unter zyklischer Vertauschung im Argument  $\text{tr}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}) = \text{tr}(\hat{B}\hat{C}\hat{A}) = \dots$
- Mit Hilfe von Projektoren können wir den Erwartungswert als Spur schreiben

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{O} | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \text{tr} [ P_{|\psi\rangle} \hat{O} ] .$$

### Statistische Zustände, Gemisch

Zur quantenmechanischen Unschärfe kann noch eine statistische Unsicherheit kommen: Oft kennen wir nur die (klassische) Wahrscheinlichkeit  $W_n$  (mit  $0 \leq W_n \leq 1$ ,  $\sum_n W_n = 1$ ), dass das System im Zustand  $|n\rangle$  ist. (Beachte den Unterschied zu einer Superposition von Zuständen.) Eine solche Situation bezeichnen man mit **Gemisch**. Wir bezeichnen den statistischen Mittelwert durch den Querstrich, den quantenmechanischen Erwartungswert durch die spitzen Klammern. Zusammen liefern sie den **quantenstatistischen** Mittel- bzw. Erwartungswert

$$\overline{\langle \hat{O} \rangle} = \sum_n W_n \langle n | \hat{O} | n \rangle = \text{tr} [\hat{\rho} \hat{O}] .$$

Hier haben wir die **Dichtematrix**  $\hat{\rho}$  eingeführt,

$$\hat{\rho} = \sum_n W_n |n\rangle\langle n| .$$

Im dem eben betrachteten Beispiel ist  $\hat{\rho}$  diagonal in  $|n\rangle$ , i.a. ist aber  $\hat{\rho}$  eine nicht-diagonale Matrix. Z.B. können die Wahrscheinlichkeiten  $W_\psi$  der Realisierung der Zustände  $|\psi\rangle = \sum_n c_{\psi,n} |n\rangle$

gegeben sein. Dann gilt  $\overline{\langle \hat{O} \rangle} = \sum_\psi W_\psi \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \text{tr} [\hat{\rho} \hat{O}]$  mit  $\hat{\rho} = \sum_\psi W_\psi |\psi\rangle\langle \psi|$ . In der Basis

$|n\rangle$  erhalten wir dann

$$\hat{\rho} = \sum_\psi W_\psi |\psi\rangle\langle \psi| = \sum_{n,n'} \left( \sum_\psi W_\psi c_{\psi,n} c_{\psi,n'}^* \right) |n\rangle\langle n'| = \sum_{n,n'} |n'\rangle \rho_{n,n'} \langle n|$$

mit 
$$\rho_{n,n'} = \sum_\psi W_\psi c_{\psi,n} c_{\psi,n'}^* = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \dots \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \end{pmatrix} .$$

Zusammenfassend gilt:

- Die Dichtematrix  $\hat{\rho}$  ist normiert ( $\text{tr } \hat{\rho} = 1$ ), hermitesch ( $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$ ), und positiv definit (für alle Zustände gilt  $\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0$ ). Jeder Operator, der dies erfüllt, ist eine mögliche Dichtematrix. Mit ihrer Hilfe erhält man quantenstatistische Erwartungswerte  $\overline{\langle \hat{O} \rangle} = \text{tr}[\hat{\rho} \hat{O}]$ .

Natürlich können wir  $\hat{\rho}$  diagonalisieren. Dann hat  $\hat{\rho}$  die oben gegebene Diagonalform, wobei  $|n\rangle$  und  $W_n$  die Eigenzustände und Eigenwerte von  $\hat{\rho}$  sind. Unter Umständen stellt man aber auch auf Grund physikalischer Argumente fest, dass  $\hat{\rho}$  in einer gewissen Basis diagonal ist. Zum Beispiel reduziert sich  $\hat{\rho}$  im obigen Beispiel auf eine diagonale Form,  $\rho_{n,n'} = W_n \delta_{n,n'}$ , wenn die Nichtdiagonal-Elemente  $\rho_{n,n'} = |\rho_{n,n'}| e^{i\alpha_n - i\alpha_{n'}}$  aufgrund stochastisch verteilter Phasen (Phasenfaktoren  $e^{i\alpha_n}$  der Koeffizienten  $c_{\psi,n}$  im Beispiel oben) im Mittel verschwinden:

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

Dichtematrizen beschreiben auch reine Zustände. Z. B. gilt für  $|\psi\rangle$ :  $\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi| = P_{|\psi\rangle}$ . In der Basis  $|n\rangle$  ist die Dichtematrix i.A. nicht-diagonal,  $\rho_{n,n'} = c_{\psi,n} c_{\psi,n'}^*$ . Für reine Zustände ist  $\hat{\rho}$  ein Projektor  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ . Dagegen gilt für ein Gemisch  $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$ .

Die Zeitentwicklung der Dichtematrix folgt aus der Schrödinger-Gleichung  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |n\rangle = \hat{H} |n\rangle$

und  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n| = \langle n| \hat{H}$ . Das bedeutet  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \sum_n W_n (\hat{H} |n\rangle \langle n| - |n\rangle \langle n| \hat{H})$ . Dies liefert die **quantenmechanische Liouville-Gleichung (von Neumann-Gleichung)**

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

(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 praktische Bedeutung in vielen aktuellen Forschungsprojekten. Die klassische und quantenmechanische Liouville-Gleichungen haben eine ähnliche Form, wenn wir die Poisson-Klammer durch den Kommutator ersetzen

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

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  $e^{\pm i\hat{H}t/\hbar}$ .

Nur die Erwartungswerte von Operatoren  $\hat{O}$  haben physikalische Bedeutung. Diese können wieder im Schrödinger- oder im Heisenberg-Bild dargestellt werden

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

#### Stationäre Lösung der Liouville-Gleichung:

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

#### 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 ( $\langle\langle O \rangle\rangle = \overline{\langle \hat{O} \rangle}$ ).

### **Fundamentales Postulat in der Quantenmechanik**

Für ein **mikrokanonisches** Ensemble, d.h. abgeschlossene Systeme 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 gleichwahrscheinlich. D.h.

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

### **Dichte der Zustände im Phasenraum**

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

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

Abzählen der Zustände des Systems in der Quantenmechanik  $\Rightarrow$  Dichte der (klassischen) Zustände im Phasenraum  $1/[(2\pi\hbar)^{3N} N!]$ .

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 (Bloch-Zustände  $\propto \exp(ip_x x/\hbar)$  ...) charakterisiert durch die Impulse  $\mathbf{p}_i = (\frac{2\pi\hbar}{L_x} n_{i,x}, \frac{2\pi\hbar}{L_y} n_{i,y}, \frac{2\pi\hbar}{L_z} n_{i,z})$ , mit  $i = 1, \dots, N$ , wobei  $n_{i,x}, n_{i,y}$  und  $n_{i,z}$  ganze Zahlen sind. Die

Summe über die Impulse können wir als Integral ausdrücken

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

Der Faktor  $1/N!$  kommt hinzu, wenn die Teilchen ununterscheidbar sind.

### 4.3 Die Entropie

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

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

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

In den klassischen Ausdruck geht die Zustandsdichte im Phasenraum ein, die erst durch den Vergleich mit der Quantenmechanik gefunden wird, also  $\int dx \dots = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} d^{3N} \mathbf{q} \dots$ , wobei der Faktor  $1/N!$  eingeht, wenn die Teilchen ununterscheidbar sind.

Eigenschaften:

a)  $S$  ist extensiv: Die Gibbs-Verteilungsfunktion, bzw. Dichtematrix von 2 unabhängigen Teilsystemen A und B ist

$$\rho(x_A, x_B) = \rho(x_A) \rho(x_B) ; \int dx_A \rho(x_A) = 1, \dots$$

$$\Rightarrow S_{A+B} = -k \int dx_A \int dx_B \rho(x_A) \rho(x_B) \{\ln[\rho(x_A)] + \ln[\rho(x_B)]\} = S_A + S_B.$$

b) Wir betrachten ein mikrokanonisches (abgeschlossenes) Ensemble mit  $E \leq H(x) \leq E + dE$ . Dann gilt  $S$  ist maximal für  $\rho(x) = 1/\Sigma(E)dE$ , konsistent mit dem fundamentalen Postulat.

Bew.: Wir suchen das Maximum von  $S$  unter der Nebenbedingung, dass  $\rho(x)$  normiert ist. D.h.

wir suchen das Maximum von  $S + \alpha \left[ \int_{E \leq H(x) \leq E+dE} dx \rho(x) - 1 \right]$ , mit dem Lagrange-Multiplikator  $\alpha$ ,

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

Damit dieser Ausdruck für jedes  $\delta \rho(x)$  verschwindet, muss gelten  $[...] = 0$ , also  $\rho(x) = \exp\left(\frac{\alpha}{k} - 1\right)$ . Dies bedeutet, dass  $\rho(x)$  konstant und unabhängig von  $x$  ist, solange nur die Energie im Fenster  $E \leq H(x) \leq E + dE$  liegt. Wir bestimmen  $\alpha$  nun durch die Normierungsbedingung. Daraus folgt

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

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

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

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

Sie sind gleichbedeutend; denn es gilt  $\Omega(E), \Sigma(E) \propto E^{aN}$ , wobei  $a$  von der Ordnung 1 ist (siehe die folgenden Beispiele). Bei ununterscheidbaren Teilchen ist  $\Omega(E)$  durch  $N!$ , die Zahl der Permutationen der Teilchen zu dividieren. 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. Dagegen liefern die Faktoren  $(2\pi\hbar)^{3N}$  und  $N! \approx (N/e)^N$  der Zustandsdichte nicht vernachlässigbare Effekte. (Wegen der Äquivalenz der Ausdrücke war es auch bei der am Anfang des Kapitels gegebenen Definition der Entropie nicht wichtig, den Integrationsbereich der Phasenraumintegration genau anzugeben.)

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

Aus 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  $E$  sind gegeben. Wir bestimmen nacheinander:

1. Das Phasenraumvolumen  $\Omega(E)$  der Zustände mit  $H \leq E$ , bzw. 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.

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

(Das Impulsintegral reduziert sich auf das Volumen  $V = \pi^{3N/2} R^{3N} / \Gamma(3N/2 + 1)$  einer  $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius  $\sqrt{2mE}$ .)

Mit Hilfe von  $N! \approx (N/e)^N$  und  $\Gamma(3N/2 + 1) = (3N/2)! \approx (3N/2e)^{3N/2}$  folgt daraus die Entropie

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

Damit erhalten wir für die Thermodynamik

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

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

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

## 4.5 Gleichverteilungssatz

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

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

Das Integral kann umgeschrieben werden

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

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

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

Dies bedeutet

$$\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \rangle = kT$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \Rightarrow \left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \dot{p}_i \right\rangle = -3N kT \quad \text{Virial Theorem .}$$

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. D.h. jeder **quadratische** Freiheitsgrad in der Hamilton-Funktion hat im Mittel die Energie  $\frac{1}{2} kT$ . 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

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

Bemerkung: Nach dem 3. Hauptsatz soll  $C_V \rightarrow 0$  gehen für  $T \rightarrow 0$ , während wir hier einen endlichen Wert finden. Dies demonstriert wieder einmal das Versagen der klassischen Physik.

## 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  $\rho$  so, dass die Entropie  $S = -k \int dx \rho \ln \rho$  maximal ist unter den 2 Nebenbedingungen:  $\int dx \rho = 1$  und  $\int dx H \rho = \langle H \rangle = U$ . Dazu führen wir 2 Lagrange-Multiplikatoren,  $\alpha$  und  $\beta$ , ein und suchen das Extremum von  $S + \alpha [\int dx \rho - 1] - k\beta [\int dx H \rho - U]$ , d.h.

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

Dies muss für alle  $\delta \rho$  gelten,

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

Wir führen anstelle von  $\alpha$  die **Zustandssumme** (partition function)  $Z$  ein,  $\exp[\frac{\alpha}{k} - 1] = \frac{1}{Z}$ .

Dann gilt

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

Die zweite Gleichung folgt aus der Normierungsbedingung. Die Bedingung für den Mittelwert der Energie liefert

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

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

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

Aus der Zustandssumme und damit aus der freien Energie  $F$  können wir die 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  $E_n$ .

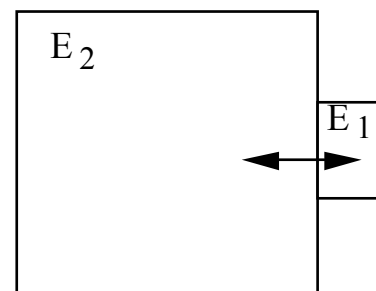
### Noch eine Herleitung

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

$$H(x_1, x_2) = H_1(x_1) + H_2(x_2) + h(x_1, x_2)$$

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

Die Kopplung der beiden Teilsysteme ist beschrieben durch  $h(x_1, x_2)$ . Die zugehörige Energie  $\varepsilon$  ist sehr klein und wird vernachlässigt.



Das Gesamtsystem ist abgeschlossen und mikrokanonisch, d.h.

$$\rho(x_1, x_2) = \begin{cases} 1/[\Sigma(E)dE] & \text{für } E \leq H(x_1, x_2) \leq E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

Die Wahrscheinlichkeit, das System 1 bei  $x_1$  zu finden, erhält man durch Ausintegrieren des Phasenraumvolumens des Systems 2

$$\rho_1(x_1) = \int dx_2 \rho(x_1, x_2) = \int_{E-H_1(x_1) \leq H_2(x_2) \leq E-H_1(x_1)+dE} dx_2 \frac{1}{\Sigma(E)dE} = \frac{\Sigma_2(E-H_1(x_1))}{\Sigma(E)}$$

$$\Rightarrow \quad k \ln \rho_1(x_1) = k \ln \Sigma_2(E-H_1(x_1)) + \text{const} = S_2(E-H_1(x_1)) + \text{const} .$$

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

$$k \ln \rho_1(x_1) \approx \text{const}' - H_1(x_1) \frac{\partial S_2(E)}{\partial E} = \text{const}' - \frac{H_1(x_1)}{T} .$$

Hier ist  $T$  definiert als Eigenschaft des großen Systems 2, das damit die Rolle eines „Bades“ oder „Reservoirs“ bekommt, und die Verteilungsfunktion hat die Form einer kanonischen Verteilung,

$$\rho_1(x_1) \propto e^{-H_1(x_1)/kT} .$$

### Energiefluktuationen

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

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

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

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

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

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

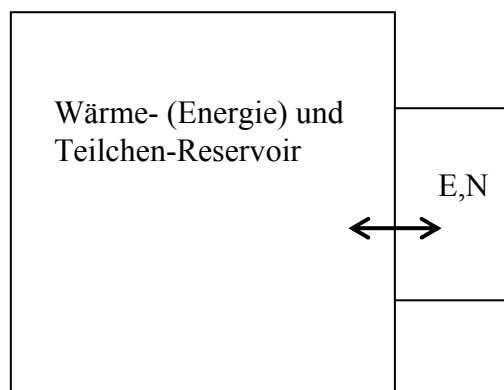
$$\frac{\sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.$$

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 Systeme mit verschiedener Teilchenzahl  $N$ . D.h. die Entropie ist

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



wobei für ununterscheidbare Teilchen gilt  $\int d^{6N}x \dots = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} d^{3N}q \dots$

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

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

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

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

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

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

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

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

Die Normierungsbedingung liefert

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

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

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

Der Vergleich mit der Definition des großkanonischen Potentials  $\Omega(T, V, \mu) = U - \mu N - TS$  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  $\mu$  so gewählt werden, dass die mittlere Teilchenzahl den geforderten Wert  $\langle N \rangle = N_0$  hat.

Analog gilt in der Quantenmechanik

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$$

$$Z_G = \text{tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \sum_N \sum_{n^{(N)}} e^{-\beta(E_n^{(N)} - \mu N)}$$

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G .$$

Die Spur  $\text{tr} \dots$  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

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

Unter Verwendung der thermodynamischen Relation (s. Kap. 1)  $\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T$ , wobei  $\kappa_T$  die isotherme Kompressibilität ist, können wir schreiben

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = kT \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T .$$

Da  $N^2/V \propto N$  ist, verschwinden die relativen Fluktuationen in der Teilchenzahl im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$  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 Der dritte Hauptsatz

Wir können nun den dritten Hauptsatz erläutern. Für ein kanonisches Ensemble gilt

$$S(T,V,N) = -k \operatorname{tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \quad \text{mit} \quad \hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} .$$

Wenn die Temperatur gegen Null geht, also  $\beta \rightarrow \infty$ , sind die Matrixelemente der Dichtematrix im Grundzustand  $\langle 0 | \hat{\rho} | 0 \rangle = O(1/G)$ , wobei  $G$  der Entartungsgrad des Grundzustandes ist. Dagegen verschwinden die Matrixelemente  $\langle n | \hat{\rho} | n \rangle = 0$  für alle Zustände, deren Energie um einen endlichen Betrag  $\Delta E$  höher liegt als die des Grundzustandes

$$\Rightarrow S(T \rightarrow 0, V, N) = k \ln G .$$

Ohne Entartung ist  $G = 1$  und die Entropie verschwindet bei  $T \rightarrow 0$ . Dasselbe gilt bei endlicher Entartung  $G \ll N$ . Dann gilt  $S/N = (k \ln G) / N \rightarrow 0$ . Dagegen geht bei einem kontinuierlichen Spektrum  $S/N$  nicht notwendig 0.

Wir sehen weiterhin, was  $T \rightarrow 0$  bedeutet. Wenn  $\Delta E$  die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand bezeichnet, muss gelten  $kT \ll \Delta E$ .



## 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. Als konkretes Beispiel betrachten wir zunächst  $N$  freie Teilchen im Kasten  $V = L^3$ . Ihre Energie ist die Summe der Einteilchenenergien  $H(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2$ . Die Zustände sind beschrieben durch

die Impulse der Teilchen  $p_{1,x}, p_{1,y}, p_{1,z}, \dots, p_{N,z}$  mit  $p_{i,x} = \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_{i,x}$  und  $n_{i,x} = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$

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  $N$  vorgegeben. 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 (siehe Kap. 4.4).

#### b) kanonisches Ensemble

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

Eine Summation über die Impulse [und bei ununterscheidbaren Teilchen Division durch  $N!$ ] liefert

$$\begin{aligned} Z &= \left[ \frac{1}{N!} \right] \sum_{\{\mathbf{p}_i\}} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) = \left[ \frac{1}{N!} \right] \prod_{i=1}^N \left\{ \sum_{\mathbf{p}_i} \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \right\} \\ &= \left[ \frac{1}{N!} \right] V^N \prod_{i=1}^N \left\{ \int \frac{d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \right\} = \left[ \frac{1}{N!} \right] (Z_1)^N \end{aligned}$$

Hier haben wir verwendet, dass sich für wechselwirkungsfreie Teilchen mit  $H = \sum_{i=1}^N h_i$  die Summe

über alle Zustände als Produkt über alle Teilchen schreiben lässt,  $\sum_{\{\mathbf{p}_i\}} e^{-\beta \sum_i h_i} = \prod_{i=1}^N \sum_{\mathbf{p}_i} e^{-\beta h_i}$ ,

wobei die Summe sich nur auf die möglichen Impulszustände des  $i$ -ten Teilchens bezieht. Die Größe  $Z_1$  bezieht sich auf **ein** Teilchen. Bei drei Raumrichtungen gilt  $Z_1 = Z_{1,x} Z_{1,y} Z_{1,z}$  mit

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

Das Integral lässt sich durch die **thermische de Broglie-Wellenlänge** ausdrücken

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

Damit gilt  $Z_1 = V/\lambda_T^3$ , und die Zustandssumme für  $N$  unterscheidbare Teilchen [bzw. ununterscheidbare Teilchen eines Maxwell-Boltzmann-Gases] ist (unter Verwendung der Stirling-Formel  $N! \approx (N/e)^N$ )

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

Daraus erhalten wir [mit  $N! \approx (N/e)^N$ ] die freie Energie des Maxwell-Boltzmann-Gases

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

und die Thermodynamik

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

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

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

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 die Entropie negativ  $S < 0$ . Dies demonstriert ein Versagen der Maxwell-Boltzmann-Beschreibung. Andererseits ist diese 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  $\lambda_T$  noch kürzer. D.h. für alle Gase 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 ist also die Maxwell-Boltzmann-Beschreibung nicht gültig.

### c) Großkanonisches Ensemble

Die großkanonische Zustandssumme  $Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N$  des Maxwell-Boltzmann-Gases enthält

eine Summation über die Teilchenzahl  $N$ . (Dies ist nur sinnvoll bei ununterscheidbaren Teilchen).

Dafür 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

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -kT \ln Z_G = -kT Z_1 e^{\beta \mu} = -kT \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta \mu} \\ \Rightarrow \langle N \rangle &= - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta \mu} && \Leftrightarrow \mu = -kT \ln \frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^3}, \quad \Omega = -\langle N \rangle kT \\ S &= - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \left( \frac{5}{2} k - \frac{\mu}{T} \right) \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta \mu} = \frac{5}{2} k \langle N \rangle + k \langle N \rangle \ln \frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^3} \\ &&& \Leftrightarrow U = \Omega + TS + \mu N = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT. \\ P &= - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{kT e^{\beta \mu}}{\lambda_T^3} = \frac{\langle N \rangle}{V} kT && \Leftrightarrow PV = \langle N \rangle kT \end{aligned}$$

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

### Allgemeine Zustände und Quantenzahlen

Die Beschreibung kann auf Systeme verallgemeinert werden, in denen die Zustände nicht nur durch die Impulse sondern durch allgemeine Quantenzahlen  $\lambda$  charakterisiert sind, z. B. wenn die Teilchen ein Potential fühlen. Wir betrachten  $N$  **wechselwirkungsfreie** Teilchen, wobei jedes einzelne durch den Hamilton-Operator  $\hat{h}$  und das Eigenwertproblem

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

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  $\lambda_i$  die entsprechenden Quantenzahlen. Bei unterscheidbaren Teilchen unterscheiden sich i.A. auch die Hamilton-Operatoren  $\hat{h}_i(x_i)$  der verschiedenen Teilchen. Hier nehmen wir an, dass alle Teilchen gleich sind. Das  $N$ -Teilchensystem ist dann beschrieben durch

$$\hat{H}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}(x_i) \quad \text{und} \quad \hat{H} \phi_n = E_n \phi_n .$$

Wenn  $\hat{H}$  eine Summe von  $\hat{h}(x_i)$  ist, faktorisiert die Gesamtwellenfunktion. Für unterscheidbare Teilchen ist sie gegeben durch

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

wobei  $n$  für den ganzen Satz von Quantenzahlen  $n = \{\lambda_1, \dots, \lambda_N\}$  steht. Dabei können mehrere Teilchen im gleichen Zustand sein, d.h. ein Zustand  $\lambda$  kann mehrfach auftreten. Die Energie ist entsprechend die Summe der Energien aller Teilchen

$$E_n = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i} .$$

Wenn die Teilchen ununterscheidbar sind, berücksichtigen wir dies beim Maxwell-Boltzmann-Gas, indem wir in der Zustandssumme noch durch die Zahl  $N!$  der möglichen Permutationen dividieren. Für ein wechselwirkungsfreies Maxwell-Boltzmann-Gas unterscheidbarer [bzw. – in eckiger Klammer - ununterscheidbarer] Teilchen ist also die kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z &= \text{tr} e^{-\beta \hat{H}} = \sum_n e^{-\beta E_n} = \left[ \frac{1}{N!} \right] \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \dots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i}} = \left[ \frac{1}{N!} \right] \prod_{i=1}^N \left( \sum_{\lambda_i} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_i}} \right) \\ &= \left[ \frac{1}{N!} \right] (Z_1)^N \quad \text{mit} \quad Z_1 = \sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} . \end{aligned}$$

Bei unterscheidbaren [bzw. in der Maxwell-Boltzmann-Statistik ununterscheidbaren] Teilchen berechnen wir also für jedes Teilchen eine separate Zustandssumme  $Z_1$  als Summe über alle seine Zustände  $\lambda$ . Die Zustandssumme von  $N$  Teilchen ist das Produkt der Zustandssummen der einzel-

nen Teilchen  $Z = \left[ \frac{1}{N!} \right] (Z_1)^N$  [dividiert durch die Zahl der Permutationen, wenn die Teilchen ununterscheidbar sind].

Für die großkanonische Zustandssumme ununterscheidbarer Teilchen finden wir dann wieder

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

Diesen Ausdruck können wir umschreiben unter Einführung von  $n_\lambda$ , der Anzahl der Teilchen im Zustand  $\lambda$

$$Z_G = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} \dots \frac{1}{n_1! n_2! \dots n_\lambda! \dots} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)}$$

Zum Beweis formen wir um

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

Dies bedeutet, dass wir die großkanonische Zustandssumme des Maxwell-Boltzmann-Gases auf zwei Arten ausdrücken können: (i) entweder summieren wir für jedes der  $N$  Teilchen ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) über dessen mögliche Zustände ( $\lambda_i = 1, 2, \dots$ ), (ii) oder wir summieren über die möglichen Zustände  $\lambda$  unter Angabe von  $n_\lambda$ , wie oft der Zustand von einem der Teilchen angenommen war. Dies ist an dem folgenden Beispiel für  $N = 10$  Teilchen illustriert:

Zustand $\lambda$ ↓											$n_\lambda$ ↓
.											.
.											.
6						x					1
5											0
4				x							1
3								x			1
2	x		x							x	3
1 = Grundzust.		x			x		x		x		4
Teilchen $i =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	

### Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Aus der zuletzt geschriebenen Darstellung können wir ablesen, dass die normierte Wahrscheinlichkeit, dass das Niveau  $\lambda$  mit  $n_\lambda$  Teilchen besetzt ist, durch folgenden Ausdruck gegeben ist

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

Damit können wir die mittlere Besetzungszahl  $\langle n_\lambda \rangle = \sum_{n_\lambda} n_\lambda \rho_\lambda(n_\lambda)$  berechnen. Sie ist gegeben durch die Maxwell Boltzmann-Verteilung

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

## 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. So 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 austauscht, 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  $\pm 1$ . 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  $\hat{P}$  vorkommen:

- 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  $K$  eine Normierungskonstante ist. In

$\phi_S$  steckt nicht mehr die Information, welches Teilchen in welchem Zustand ist, sondern nur noch, wie oft jeder Einteilchenzustand  $\phi_\lambda$  vorkommt. D.h.  $|\phi_S\rangle$  ist vollständig durch die Angabe der **Besetzungszahlen**  $n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$  für alle  $\lambda$  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.  $\phi_A$  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 bestimmt durch die Angabe der Besetzungszahlen  $n_\lambda$

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

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

### **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

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

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

Zum Vergleich haben wir als drittes noch einmal das Ergebnis der Maxwell-Boltzmann-Statistik angegeben. Im Bose-Fall können wir die geometrische Reihe aufsummieren, im Fermi-Fall die beiden möglichen Besetzungszahlen explizit schreiben, im Maxwell-Boltzmann-Fall führt die Reihe auf eine Exponentialfunktion (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

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

Das schon bekannte Ergebnis  $Z_{MB} = \frac{1}{N!} \left( \sum_\lambda e^{-\beta \varepsilon_\lambda} \right)^N$  lässt sich nach Anwenden der Polynomialformel in die hier angegebene Summe zerlegen. Bei der Bose- und Fermi-Statistik ist die Fixie-

zung der Teilchenzahl  $\sum_{\lambda} n_{\lambda} = N$  unbequem für die weitere Auswertung. Andererseits, da für große  $N$  die Unterschiede zwischen den verschiedenen Ensembles verschwinden, können wir das jeweils bequemste, also hier das großkanonische Ensemble verwenden.

### 5.3 Das Bose-(Einstein-)Gas

Wir betrachten ein Gas nichtwechselwirkender Bose-Teilchen mit Energie  $E = \sum_{\lambda} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}$  in Kontakt mit einem Wärme- und (da am einfachsten zu behandeln) Teilchenreservoir. Für das großkanonische Ensemble gilt

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

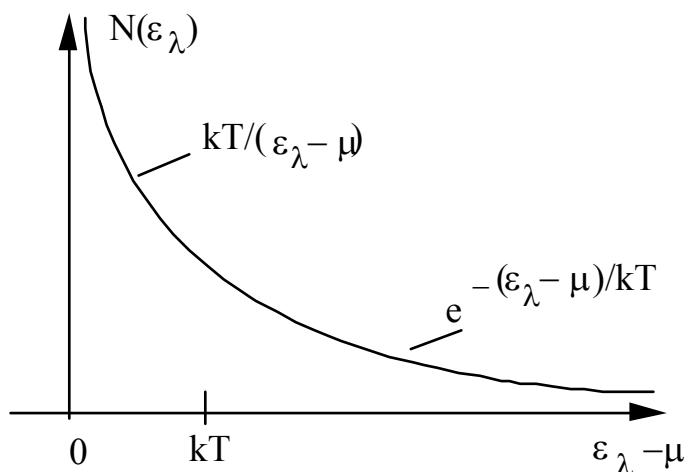
#### Bose-Funktion

Wir können wieder die normierte Wahrscheinlichkeit, dass das Niveau  $\lambda$  mit  $n_{\lambda}$  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

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

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

## Thermodynamik

Nachdem wir die Zustandssumme bestimmt haben, finden wir das thermodynamische Potential und nach einigen mühsamen aber elementaren ("straightforward") Zwischenschritten die anderen thermodynamischen Größen

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

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

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

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

$\langle N \rangle$ ,  $S$  und  $U$  können also kompakt durch die mittlere Besetzungszahl, d.h. die Bose-Funktion dargestellt werden. Die weitere Auswertung erfordert Kenntnis von  $\epsilon_{\lambda}$ .

### Das ideale Bose-Gas

Die Energie eines Gasteilchens ist  $\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ . Die Teilchen sind eingeschlossen im Kasten mit

Kantenlängen  $L_x, \dots$ , erlaubte Impulswerte sind  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$  mit  $p_x = \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x$  und  $n_x = 0, \pm 1, \dots$

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

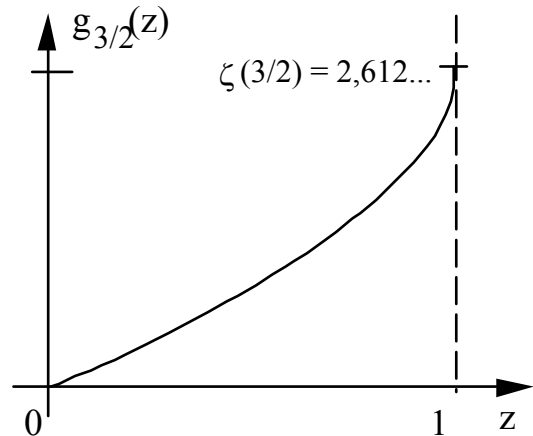
Sinnvolle Werte von  $\mu$  (bei  $\epsilon_{\mathbf{p}} \geq 0$ ) sind  $-\infty \leq \mu \leq 0$ , also  $0 \leq z \leq 1$ ; denn Werte von  $\mu > 0$  würden zu einer Divergenz bei  $\epsilon_{\mathbf{p}} = \mu$  führen. Wir ersetzen die Summe  $\sum_{\mathbf{p}}$  durch das Integral

$V \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}$ . Den Beitrag von  $\mathbf{p} = 0$  behandeln wir aber separat. Die Notwendigkeit dieses Schrit-

tes wird später deutlich. Wir führen wieder die Fugazität  $z = e^{\beta\mu}$  ein und die Integrale



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



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  $\Omega$  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  $z \approx 1$ , s.u.)

Für  $z = e^{\beta\mu} \ll 1$  verwenden wir die angegebenen Reihenentwicklungen der Integrale  $g_{5/2}(z)$  und  $g_{3/2}(z)$  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 die ideale-Gas-Relationen 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  $\mu$  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  $\lambda_T$  - 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

$$n < n_c = g_{3/2}(1)/\lambda_T^3 \quad \text{oder} \quad T > T_c = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \right) \left( \frac{n}{g_{3/2}(1)} \right)^{2/3}.$$

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  $n \geq n_c(T)$  oder  $T \leq T_c(n)$  ist der Grundzustand  $\mathbf{p} = 0$  makroskopisch besetzt. D.h. die Dichte der Bosonen in einem Zustand  $\mathbf{p} = 0$ ,

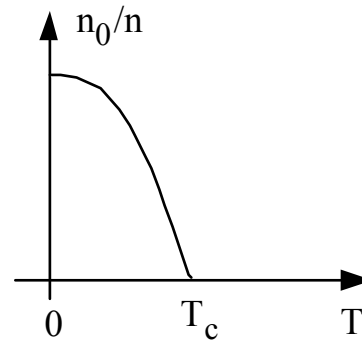
$$n_0 = \frac{\langle N_0 \rangle}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z},$$

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

Druck: 
$$P = -\frac{\Omega(T, V, \mu)}{V} = \begin{cases} \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & \text{oberhalb (} T \geq T_c(n) \text{ oder } n \leq n_c(T) \text{)} \\ \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{unterhalb (} T \leq T_c(n) \text{ oder } n \geq n_c(T) \text{)} \end{cases}$$
 des Übergangs

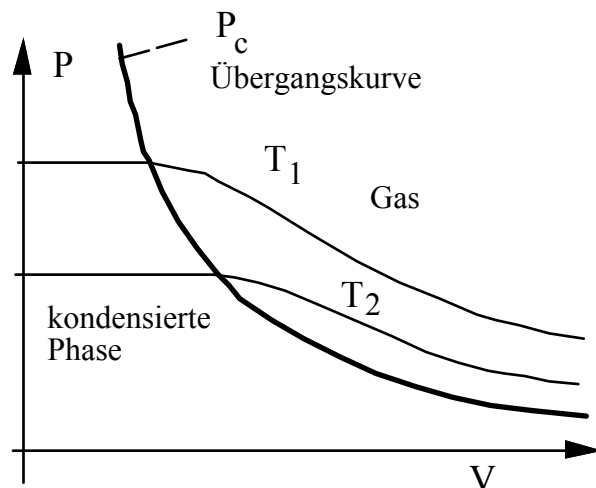
Im Ausdruck für  $P$  tritt auch unterhalb des Überganges kein zusätzlicher Term auf, da

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln(1-z) \rightarrow 0 \text{ auch für } z \rightarrow 1. \text{ Der Ü-}$$

bergang zwischen den beiden Phasen erfolgt

bei  $P_c = \frac{kT_c(n)}{3} \frac{g_{5/2}(1)}{\lambda_{T_c(n)}}$ , d.h.

$$P_c = \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{g_{5/2}(1)}{[g_{3/2}(1)]^{5/3}}.$$



Entropie: 
$$S = \begin{cases} \frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - k \langle N \rangle \ln z & \text{oberhalb} \\ \frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{unterhalb} \end{cases}$$
 des Übergangs



Für Photonen gilt kein Erhaltungssatz. Dies bedeutet, dass das chemische Potential der Photonen verschwindet  $\mu = 0$ . Zur Begründung kann gesagt werden, dass ohne Erhaltungssatz kein entsprechender Lagrange-Multiplikator eingeführt wird. Die großkanonische Zustandsdichte ist dann

$$Z_G = \sum_{\{n_{\mathbf{k}\varepsilon}\}} e^{-\beta E(\{n_{\mathbf{k}\varepsilon}\})} = \prod_{\mathbf{k},\varepsilon} \left\{ \sum_{n_{\mathbf{k}\varepsilon}=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\varepsilon}} \right\} = \prod_{\mathbf{k},\varepsilon} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}}.$$

$$\Rightarrow \Omega(T, V, \mu=0) = kT \sum_{\mathbf{k},\varepsilon} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}) = 2V kT \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}) = -V \frac{\pi^2}{45} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3}.$$

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  $\Omega$  finden wir die Entropie, innere Energie, die Wärmekapazität und den Strahlungsdruck

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -4 \frac{\Omega}{T} \quad \Rightarrow \quad U = \Omega + TS = -3\Omega = V \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3},$$

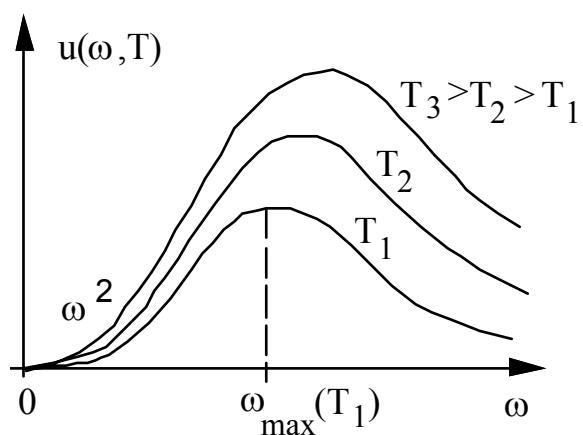
$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = V \frac{4\pi^2}{15} k \left( \frac{kT}{\hbar c} \right)^3, \quad P V = -\Omega = V \frac{\pi^2}{45} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} = \frac{1}{3} U.$$

Die mittlere Besetzungszahl der  $\mathbf{k}$ -Zustände ist durch die Bose-Funktion gegeben,  $\langle n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = (e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1)^{-1}$ . Daraus folgt die mittlere Zahl  $n_{\omega}$  der Photonen mit Energie im Bereich  $\hbar \omega \dots \hbar(\omega + d\omega)$  (unabhängig von der Richtung von  $\mathbf{k}$  und der Polarisation  $\varepsilon$ )

$$n_{\omega} d\omega = \langle n_{\mathbf{k}\varepsilon} \rangle 2V \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \langle n_{\mathbf{k}\varepsilon} \rangle V \frac{1}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

Die mittlere Strahlungsenergie  $u(\omega, T)$  bei der Frequenz  $\omega$  pro Volumen) ist dann das Produkt von Zustandsdichte und Bose-Besetzungszahl, multipliziert mit  $\hbar \omega$ ,

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}.$$



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 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

$$\frac{I}{F} = \int d\Omega d\omega u(\omega, T) \frac{c}{2} \cos \theta = \frac{c}{4} \int d\omega u(\omega, T) = \sigma T^4$$

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

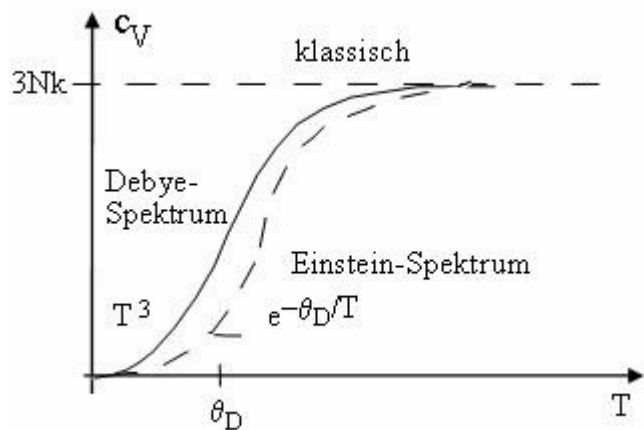
Wir betrachten nun die Gitterschwingungen in Festkörpern. Zunächst betrachten wir ein vereinfachtes Modell, wo wir annehmen, dass die Auslenkung jedes Atoms von der Ruhelage als klassischer harmonischer Oszillatoren mit Frequenz  $\omega_i$  beschrieben werden kann. Bei N Atomen und 3 Raumrichtungen 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 die innere Energie  $U = 3 N kT$  ist, und die Wärmekapazität

$$C_V = 3 N k .$$

Der Vergleich mit der folgenden quantenmechanischen Behandlung zeigt, dass die klassische Beschreibung das korrekte Hochtemperaturverhalten, aber ein falsches Tieftemperaturverhalten liefert.



In der Quantenmechanik beschreiben wir die  $3N$  Oszillatoren durch den Hamilton Operator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \left( \hat{N}_i + \frac{1}{2} \right), \quad \hat{N}_i = a_i^+ a_i,$$

wobei die Erzeuger und Vernichter die Vertauschungsrelationen erfüllen

$$[a_i, a_j^+] = \delta_{ij} \quad \text{und} \quad [a_i, a_j] = [a_i^+, a_j^+] = 0.$$

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

$$a_i^+ |n_i\rangle = \sqrt{n_i+1} |n_i+1\rangle \quad \text{und} \quad a_i |n_i\rangle = \sqrt{n_i} |n_i-1\rangle.$$

Die Vielteilchenzustände sind durch die '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 Zustandssumme wird

$$Z = \text{tr} e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_i^{3N} \hbar \omega_i (n_i + 1/2)} = \prod_{i=1}^{3N} e^{-\beta \hbar \omega_i / 2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}}.$$

Die freie Energie ist also

$$F = \sum_i \left[ \frac{\hbar \omega_i}{2} + kT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \right].$$

Da keine 'Teilchenzahlerhaltung' für die Anregungszustände der Oszillatoren gilt, ist das chemische Potential  $\mu = 0$ , und freie Energie und großkanonisches Potential gleich.

### b) Einstein-Spektrum

Beim Einstein-Modell nehmen wir an, dass alle Frequenz gleich sind,  $\omega_i = \omega_0$ . Dann gilt

$$F(T, V, N) = \frac{3N}{2} \hbar \omega_0 + 3N kT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0})$$

$$\Rightarrow C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, N} = 3N k \left( \frac{\hbar \omega_0}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega_0}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0})^2} \rightarrow \begin{cases} 3Nk & \text{für } kT \gg \hbar \omega_0 \\ \propto e^{-\beta \hbar \omega_0} & \text{für } kT \ll \hbar \omega_0 \end{cases}$$

Die Wärmekapazität ist oben dargestellt mit  $\hbar \omega_0 \approx k\theta_D$  ( $\theta_D$  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 realistischeres Modell für die Gitterschwingungen im Festkörper. Die  $N$  harmonisch gekoppelten Ionen sind beschrieben durch

$$H(\{p, q\}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} A_{ij} (q_i - q_j)^2.$$

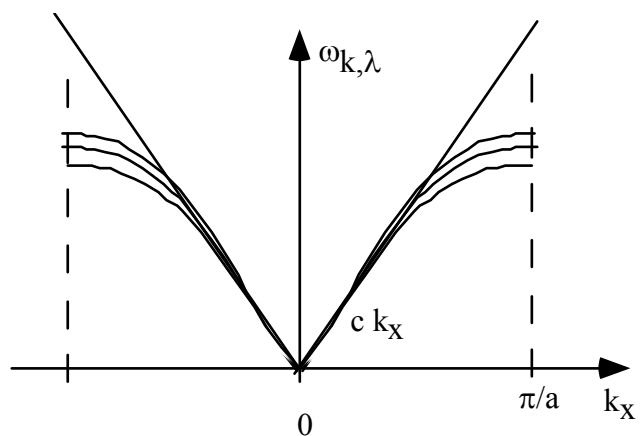
Wir diagonalisieren und quantisieren. Die Eigenschwingungen sind die Phononen mit Frequenz  $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ , Wellenvektor  $\mathbf{k}$ , der in der 1. Brillouin-Zone liegt (insgesamt  $N$   $\mathbf{k}$ -Zustände), und Polarisati-on, die longitudinal ( $\lambda=1$ ) oder transversal ( $\lambda=t_1, t_2$ ) sein kann. 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 dargestellt. 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 Dispersionsrelation wird vereinfacht

$$\omega_{\mathbf{k}\lambda} = c |\mathbf{k}| \quad \text{für } 0 \leq \omega_{\mathbf{k}\lambda} \leq \omega_D,$$

wobei  $c$  die Schallgeschwindigkeit ist. (Dies gilt offensichtlich nur für akkustische Phononen, optische wären besser durch das Einstein-Modell beschrieben.)

(2) 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 weiter gerade  $3N$  ist.

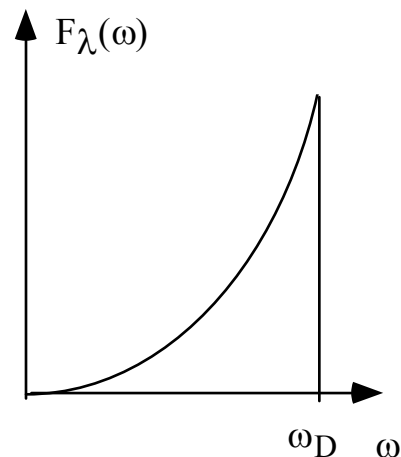
Wir ersetzen also  $\sum_{\mathbf{k} \in 1. \text{BZ}} \dots$  durch  $V 4\pi \int_{k \leq k_D} \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} \dots$

und dann, wegen  $\omega = c k$ , durch ein Frequenzintegral

$$\int_{\omega \leq \omega_D} d\omega F_\lambda(\omega) \dots \text{Dazu führen wir die}$$

**Phononenzustandsdichte**

$$F_\lambda(\omega) = \frac{V}{c^3} \frac{\omega^2}{2\pi^2} \theta(\omega_D - \omega)$$



(unabhängig von  $\lambda$ ), und die **Debye-Frequenz**  $\omega_D = ck_D$  bzw. die Debye-Temperatur  $k\theta_D \equiv \hbar \omega_D$  ein.

Die Zahl der Oszillatoren ist

$$3N = \sum_{\lambda=1, t_1, t_2} \sum_{\mathbf{k} \in 1. \text{BZ}} 1 = \sum_{\lambda} V 4\pi \int_{k \leq k_D} \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} 1 = 3 \int_0^{\omega_D} d\omega F_\lambda(\omega) \cdot 1$$

Aus dieser Bedingung folgt die Debye-Frequenz  $\omega_D = c \left(6 \frac{N}{V} \pi^2\right)^{1/3}$ . Damit kann die Phononenzustandsdichte wie folgt geschrieben werden  $F_\lambda(\omega) = 3N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \theta(\omega_D - \omega)$ .

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

$$F(T, V) = \frac{9}{8} N k\theta_D - N kT D(\theta_D/T) + 3 kT \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_D})$$

und daraus im Prinzip die weiteren thermodynamischen Größen. Die innere Energie können wir auch direkt wie folgt ausdrücken,

$$U = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} \langle n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \sum_{\lambda} \int_0^{\omega_D} d\omega F_{\lambda}(\omega) \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = 3N kT D(\theta_D/T) \quad .$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow C_V &= -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, N} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} \\ &= 3Nk \left[ D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + T \frac{\partial}{\partial T} D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] = 3Nk \left[ 4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 3 \frac{\theta_D}{T} \frac{1}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \end{aligned}$$

Bei hohen Temperaturen  $T \gg \theta_D$  finden wir wieder das klassische Ergebnis  $C_V = 3Nk$ . Dagegen gilt bei tiefen Temperaturen  $T \ll \theta_D$

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N k \frac{T^3}{\theta_D^3} \quad .$$

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  $\lambda$  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

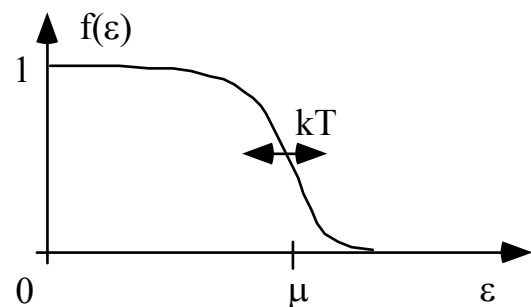
Die normierte Wahrscheinlichkeit, dass das Niveau  $\lambda$  mit  $n_\lambda = 0,1$  Teilchen besetzt ist, ist

$$\rho_\lambda(n_\lambda) = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}} e^{-\beta n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)}$$

Daraus ergibt sich für die mittlere Besetzungszahl

$$\langle n_\lambda \rangle = \sum_{n_\lambda} n_\lambda \rho_\lambda(n_\lambda) \text{ die Fermi-Funktion}$$

$$\langle n_\lambda \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} + 1} \equiv f(\epsilon_\lambda)$$



Bei hohen Energien und geringer Dichte stimmen die Fermi- und die Maxwell-Boltzmann-Verteilung überein. Im Gegensatz zu Bosonen ist für Fermionen  $\mu$  nicht nach oben beschränkt.

### Thermodynamik

Aus der Zustandssumme erhalten wir (z.T. mit einigen nicht-trivialen Umformungen) die thermodynamischen Größen

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G = -kT \sum_\lambda \ln \left[ 1 + e^{-(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} \right]$$

$$\Rightarrow \langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_\lambda f(\epsilon_\lambda)$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -k \sum_\lambda \left[ f(\epsilon_\lambda) \ln f(\epsilon_\lambda) + (1 - f(\epsilon_\lambda)) \ln (1 - f(\epsilon_\lambda)) \right]$$

$$U = \Omega + TS + \mu N = \sum_\lambda \epsilon_\lambda f(\epsilon_\lambda)$$

Für die weitere Auswertung müssen wir  $\varepsilon_\lambda$  spezifizieren. Für freie Fermionen mit Spin  $s$ , d.h.  $(2s+1)$ -facher Entartung, gilt  $\lambda = \mathbf{p}, \sigma$  und  $\varepsilon_\lambda = \varepsilon_{\mathbf{p}} = \frac{p^2}{2m}$ . Wir führen wieder  $z = e^{\beta\mu}$  und zwei Integrale sowie deren Entwicklungen ein,

$$f_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + ze^{-x^2}) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^4 \frac{1}{z^{-1}e^{x^2} + 1} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-)^{v+1} z^v}{v^{5/2}}$$

$$\text{und } f_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} f_{5/2} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-)^{v+1} z^v}{v^{3/2}} .$$

$$\Rightarrow \Omega(T, V, \mu) = - (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} kT f_{5/2}(z) = - P V$$

$$\langle N \rangle = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z)$$

$$U = - \frac{3(2s+1)}{8} \frac{V}{\lambda_T^3} kT f_{5/2}(z) .$$

Bei geringer Dichte bzw. hoher Temperatur gilt  $z \ll 1$ , und

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{(2s+1)}{\lambda_T^3} \left( z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \right) \quad \Leftrightarrow \quad z = \frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} + \frac{1}{2^{3/2}} \left( \frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} \right)^2 + \dots$$

$$\Rightarrow P V = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} kT \left( z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \right) = \langle N \rangle kT \left( 1 + \frac{\lambda_T^3 n}{2^{5/2}(2s+1)} + \dots \right).$$

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.). Die Fermionen-Statistik erzeugt effektiv eine Abstoßung auf Grund des Pauli Prinzips, während Bosonen einen Trend zum ‚bunshing‘ haben.

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.

## Fluktuationen

Für unabhängige Fermionen gilt

$$\langle n_\lambda^2 \rangle = \frac{0 + 1 e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}} = \langle n_\lambda \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle (n_\lambda - \langle n_\lambda \rangle)^2 \rangle = \langle n_\lambda \rangle - \langle n_\lambda \rangle^2 \leq \langle n_\lambda \rangle$$

$$\langle n_\lambda n_{\lambda'} \rangle = \begin{cases} \langle n_\lambda \rangle \langle n_{\lambda'} \rangle & \text{für } \lambda \neq \lambda' \\ \langle n_\lambda \rangle & \text{für } \lambda = \lambda' \end{cases}$$

Die Fluktuationen der Gesamtteilchenzahl sind dann

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \sum_{\lambda \lambda'} [\langle n_\lambda n_{\lambda'} \rangle - \langle n_\lambda \rangle \langle n_{\lambda'} \rangle] = \sum_{\lambda} [\langle n_\lambda \rangle - \langle n_\lambda \rangle^2] \leq \langle N \rangle$$

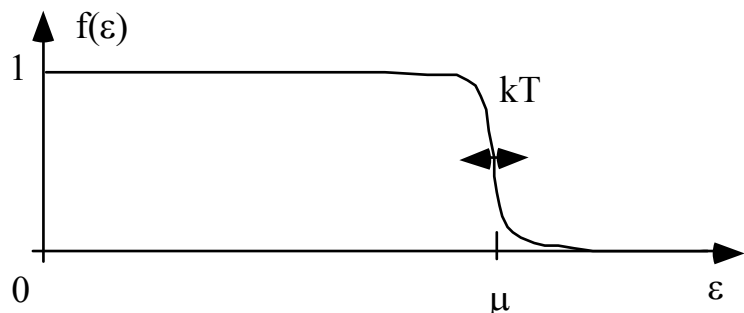
Für  $N \rightarrow \infty$  verschwinden die relativen Fluktuationen in der Teilchenzahl.

## 5.8 Das entartete Fermigas

In Metallen ist der Grenzfall hoher Dichte realisiert und  $\mu \gg kT$ . Typische Werte sind

$$\mu(T=0) \equiv \varepsilon_F \equiv k T_F \approx 10 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow T_F \approx 10^5 \text{ K}$$



### a) $T = 0$

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  $\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (n_x, n_y, n_z)$ ,  $\varepsilon_{\mathbf{p},\sigma} = p^2/2m$  und Spin  $\sigma$  ist der Fermi-Impuls  $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$  definiert durch die Bedingung, dass in der Fermi-Kugel alle Teilchen untergebracht sind

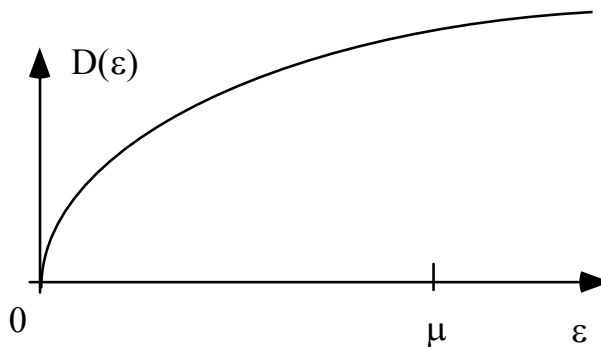
$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2s+1)}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( n \frac{6\pi^2}{2s+1} \right)^{2/3}.$$

### Zustandsdichte der Fermionen (pro Spin und Volumen, in 3 Dimensionen)

Um die Summe über Impulse durch Integrale über die Energie auszudrücken, führen wir die Elektronenzustandsdichte (pro Spin) ein

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp$$

$$D(\varepsilon) = \frac{m p}{2\pi^2 \hbar^3} = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}.$$



Daraus folgt bei  $T=0$  mit  $\frac{N}{V} = (2s+1) \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon)$  die Beziehung  $\frac{E}{V} = (2s+1) \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon)\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$ .

### b) $0 \neq kT \ll \mu$ , (Sommerfeld Entwicklung)

Bei endlichen Temperaturen, aber  $kT \ll \mu$  können wir davon Gebrauch machen, dass die Ableitung der Fermifunktion nur in einem engen Energiebereich von der Größe  $kT \ll \mu$  von Null verschieden ist. Im Vergleich zu  $-f(\varepsilon)$  sind andere Größen, z.B.  $D(\varepsilon)$ , glatte Funktionen. Dies macht eine Entwicklung möglich, die als Sommerfeld Entwicklung bezeichnet wird. Wir brauchen dabei die folgenden Integrale  $\int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n (-df/d\varepsilon)$ . Die untere Grenze kann von Null nach  $-\infty$  verschoben werden. Die Integrale können dann ausgedrückt werden durch

$$I_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^n e^x}{(1+e^x)^2} = (n-1)! (2n) (1-2^{1-n}) \zeta(n),$$

wobei  $\zeta(n)$  die Riemann'sche Zeta-Funktion ist mit den Werten  $\zeta(2) = \pi^2/6$ ,  $\zeta(4) = \pi^4/90$ , ...  
Damit ergibt sich

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n \left( -\frac{df}{d\varepsilon} \right) = \begin{cases} 1 & n=0 \\ (\pi^2/3)(kT)^2 & n=2 \\ (7\pi^4/15)(kT)^4 & n=4 \\ \dots & \\ 0 & n \text{ ungerade} \end{cases}$$

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 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  $\varepsilon = \mu$ :  $b(\varepsilon) = b(\mu) + a(\mu) (\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2} D(\mu) (\varepsilon - \mu)^2 + \dots$

$$\Rightarrow \quad \Omega(T, V, \mu) = -(2s+1) V \left[ b(\mu) + \frac{\pi^2}{6} D(\mu) (kT)^2 + \dots \right] = -PV$$

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = (2s+1) V \left[ a(\mu) + \frac{\pi^2}{6} \frac{\partial D(\mu)}{\partial \mu} (kT)^2 + \dots \right] \\ &= (2s+1) V \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \left[ \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\sqrt{\mu}} (kT)^2 + \dots \right] = (2s+1) V \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} \end{aligned}$$

Durch Invertieren finden wir die T-Abhängigkeit von  $\mu$

$$\mu = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] .$$

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, und  $P V = \frac{2}{3} U$ .

Wir vergleichen die beiden Fälle

	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.) Das klassische System und das entartete Fermigas erfüllen also ähnliche Relationen, wenn T durch  $T_F$  ersetzt ist. Dies steckt hinter der Bezeichnung "entartet".

## 5.9 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 Landau-Diamagnetismus, den wir hier nicht weiter diskutieren. Dagegen untersuchen wir nun die Konsequenzen des letzten Terms, der zum Pauli-Paramagnetismus führt.



Die Energieeigenwerte sind dann

$$\varepsilon_{p\sigma} = \frac{p^2}{2m} - \sigma \mu_B H.$$

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

$$Z_G = \sum_{\{n_p^+\} \{n_p^-\}} \exp \left\{ -\beta \sum_p \left[ (n_p^+ + n_p^-) \left( \frac{p^2}{2m} - \mu \right) - \mu_B H (n_p^+ - n_p^-) \right] \right\}$$

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.

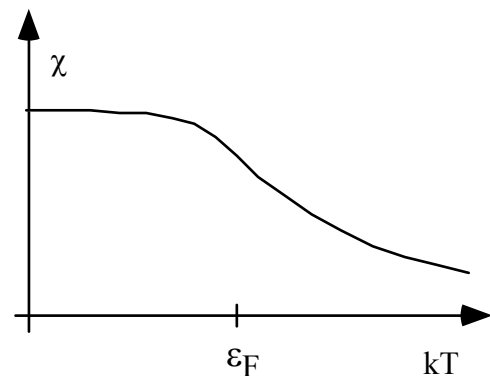
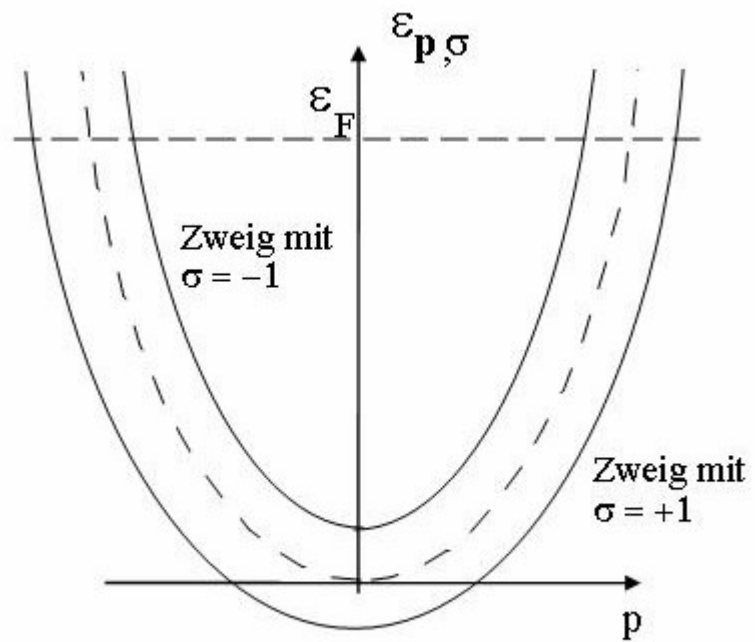
$$\frac{N^+ - N^-}{V} = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} (\mu_+^{3/2} - \mu_-^{3/2}) \approx \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} (\mu_+ - \mu_-) \bar{\mu}^{1/2} = D(\varepsilon_F) 2\mu_B H = n \frac{3 \mu_B H}{2 \varepsilon_F}.$$

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

$$\frac{N_+ - N_-}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} (e^{\beta\mu^+} - e^{\beta\mu^-}) = n \frac{\mu_B H}{kT}.$$

D.h. die Magnetisierung ist  $\frac{M}{V} = n \frac{\mu_B^2 H}{kT}$  und die Suszeptibilität  $\chi = n \frac{\mu_B^2}{kT}$ .

## 6 Reale Systeme

### 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  $\int \frac{d\mathbf{p}}{2\pi\hbar} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \sqrt{\frac{m kT}{2\pi\hbar^2}} \equiv \frac{1}{\lambda_T}$ , wobei  $\lambda_T$  die thermische de

Broglie-Wellenlänge ist. 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. Im Allgemeinen 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 endlicher 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  $e^{\beta\mu} \ll 1$ . Die großkanonische Zustandsdichte ist dann

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{N\mu/kT} = 1 + Z_1 e^{\mu/kT} + Z_2 e^{2\mu/kT} + \dots$$

Besser ist 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 führt direkt auf das großkanonische Potential

$$\Omega(T, V, \mu) = -P V = -kT [\tilde{Z}_1 e^{\mu/kT} + \tilde{Z}_2 e^{2\mu/kT} + \dots]$$

Weiterhin gilt

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \tilde{Z}_1 e^{\mu/kT} + 2 \tilde{Z}_2 e^{2\mu/kT} + \dots$$

Die Kombination liefert  $P V = kT [N - \tilde{Z}_2 e^{2\mu/kT} + \dots] = kT [N - \tilde{Z}_2 N^2 / \tilde{Z}_1^2 + \dots]$  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

$$Z_1 = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 r \exp[-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}] = \frac{V}{\lambda_T^3}$$

$$Z_2 = \frac{1}{2!} \int \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^6} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \right\} = \frac{1}{2} \frac{V}{\lambda_T^6} \int d^3 r e^{-\beta V(r)}$$

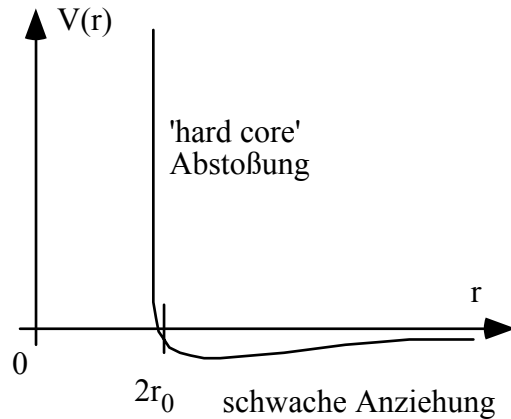
D.h. der 1. Virialkoeffizient ist daher

$$B = -\frac{1}{2} \int d^3 r \left[ e^{-V(r)/kT} - 1 \right].$$

Zur weiteren Auswertung betrachten wir ein Potential 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



$$B(T) = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 + \frac{1}{2kT} \int_{|r|>2r_0} d^3r V(r) \equiv b - \frac{a}{kT} \quad \text{mit } a, b > 0.$$

Der erste Beitrag beschreibt das durch ein Teilchen für die anderen ausgeschlossene Volumen  $2b$ , während  $a$  die anziehende Wechselwirkung charakterisiert. Die Gasgleichung 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  $a$  mit der anziehenden Wechselwirkung bei größeren Abständen und  $b$  mit dem abstoßenden 'hard core' Potential 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, und 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,

$$\sum_{\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma'}' \dots = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma \neq \mathbf{p}'\sigma'} \dots + \sum_{\mathbf{p}\sigma = \mathbf{p}'\sigma'} \dots = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma} \sum_{\mathbf{p}'\sigma'} \dots + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma = \mathbf{p}'\sigma'} \dots$$

$$\Rightarrow Z_2 = \frac{1}{2} Z_1^2 \pm \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma} e^{-\beta \frac{2\mathbf{p}^2}{2m}} \text{ für } \begin{array}{l} \text{Bose} \\ \text{Fermi} \end{array} \text{ Statistik}$$

$$\Rightarrow \tilde{Z}_2 = Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 = \pm \frac{(2s+1)}{2} \sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta \frac{2\mathbf{p}^2}{2m}} = \pm \frac{(2s+1)}{2} \frac{V}{2^{3/2} \lambda_T^3}.$$

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  $B = \mp \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}(2s+1)}$

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 Potential").

### 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 (numeriert 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,  $\hat{S} = \frac{1}{2} \hat{\sigma} = \frac{1}{2} (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ , mit

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Jeder Spin hat ein magnetisches Moment  $\mu_0 = g\mu_B S$  (wobei das Bohr'sche Magneton  $\mu_B = e\hbar/2mc$  und das gyromagnetische Verhältnis für Elektronenspins  $g = 2$  ist). Entsprechend hat er in einem Magnetfeld  $\mathbf{H}$  die Energie  $H_{\mathbf{H}} = -g\mu_B \mathbf{H} \cdot \hat{S}$ . Außerdem gibt es eine Wechselwirkung zwischen Paaren von Spins von der Form  $H_{\text{int}} = -J \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$ . Ein Gitter von solchen Spins ist beschrieben durch das **Heisenberg-Modell**

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \hat{S}_i$$

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  $z$  nächste Nachbar-Paare  $i$  und  $j$ . (Für eine 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 die **Austausch-Wechselwirkung** zu erläutern, betrachten wir 2 Fermionen jeweils mit Spin 1/2. Der Gesamtspin beider Teilchen ist  $\hat{S}_G = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ . Die Gesamtwellenfunktion (Bahn- mal Spinzustand) muss ungerade sein beim Vertauschen der beiden Teilchen. D.h. die Energieeigenwerte, die wesentlich von der Coulomb-Energie bestimmt sind, hängen vom Gesamtspin ab,

Gesamtspin	Bahnwellenfunktion	Energieeigenwert
$S_G = 1$ Triplett, gerade	ungerade	$E_0$
$S_G = 0$ Singulett, ungerade	gerade	$E_1$

Die Energie der zwei Zustände ist also  $E = E_1 - \frac{1}{2}(E_1 - E_0) S_G (S_G + 1)$ . Das Produkt  $S_G(S_G + 1)$  ist aber gerade der Eigenwert des Operators  $\hat{S}_G^2$ , den wir wie folgt umschreiben

$$\hat{S}_G^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} + 2 \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

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  $\mu_0$ )

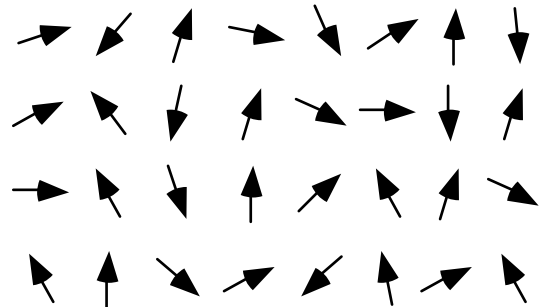
$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mu_0 \mathbf{H} \sum_i \vec{S}_i \quad \text{mit} \quad |\vec{S}_i| = 1.$$

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,  $n=1$ )

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \cdot \sigma_j - \mu_0 \mathbf{H} \sum_i \sigma_i, \quad \sigma_i = \pm 1$$

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** (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  $\varphi_i$ . 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

Die Zustände des Ising-Modells  $\sigma_i = \pm 1$  können durch Vektoren 'auf' und 'ab' dargestellt werden

$$\begin{array}{ccccccc} 1 & 2 & 3 & \dots & \dots & & N \\ \uparrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow & & \downarrow & \downarrow & \downarrow \end{array}$$

Mit den Abkürzungen  $J$  und  $h$  wird die Hamilton-Funktion in 1 Dimension

$$\frac{H}{kT} = -j \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad \text{mit } j = \frac{J}{kT} \quad \text{und } h = \frac{\mu_0 H_z}{kT}.$$

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

$$Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left\{ j \sum_{i=2}^N \sigma_{i-1} \sigma_i \right\}.$$

$Z_N$  lässt sich rekursiv bestimmen:

$$Z_1 = 2$$

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} \exp \left\{ j \sum_{i=2}^{N-1} \sigma_{i-1} \sigma_i \right\} \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp (j \sigma_{N-1} \sigma_N) \\ &= Z_{N-1} 2 \cosh j \quad \text{für } N \geq 2. \end{aligned}$$

$$\Rightarrow Z_N = 2 (2 \cosh j)^{N-1}.$$

Die freie Energie (genauer freie Enthalpie, da sie von den intensiven Variablen  $T$  und  $\mathbf{H}$  und der extensiven Teilchenzahl  $N$  abhängt) ist dann

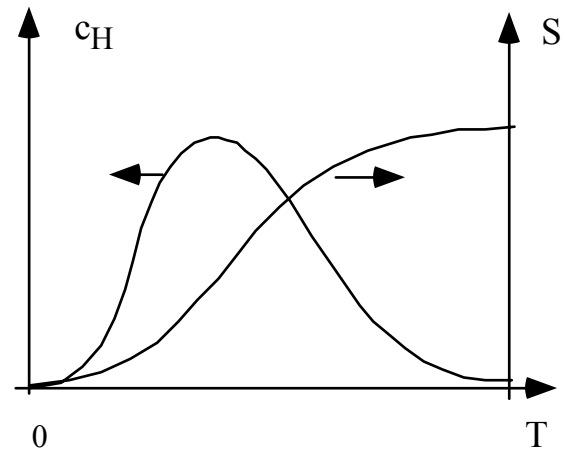
$$G(T, H_z = 0, N) = -kT \ln Z_N = -kT [N \ln 2 + (N-1) \ln \cosh \frac{J}{kT}].$$

$$\text{D.h. } S(T, H_z = 0, N) = -\frac{\partial G}{\partial T}$$

$$= k \left[ N \ln 2 + (N-1) \ln \cosh \frac{J}{kT} - (N-1) \frac{J}{kT} \tanh \frac{J}{kT} \right],$$

und  $C_H(T, H_Z=0) = T \frac{\partial S}{\partial T}$

$$= k(N-1) \left( \frac{J}{kT} \frac{1}{\cosh(J/kT)} \right)^2.$$



### 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

$$T = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \lambda_{1,2} = e^J \left[ \cosh h \pm (\sinh^2 h + e^{-4j})^{1/2} \right].$$

$$\text{Damit gilt} \quad Z_N = \text{tr } T^N = \text{tr} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N.$$

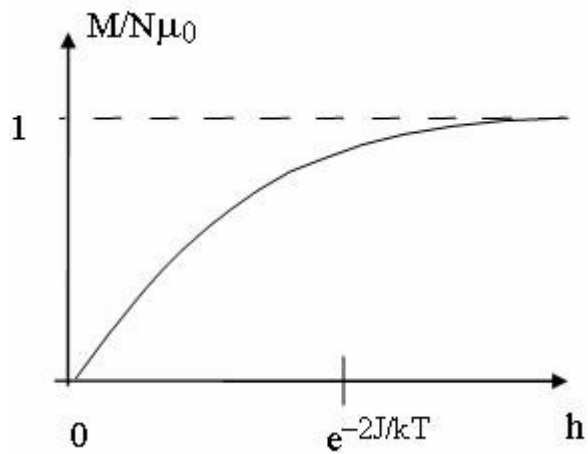
(Für  $H_z \rightarrow 0$  ist  $\lambda_{1,2} = e^{\pm J}$ . D.h. der Ring unterscheidet sich geringfügig von der oben behandelten offenen Kette.) Für  $N \rightarrow \infty$  dominiert der größere der Eigenwerte  $\lambda_1^N \gg \lambda_2^N$ . D.h. es gilt

$$Z_N = \lambda_1^N$$

$$G(T, H_z, N) = -N kT \ln \lambda_1.$$

Die Magnetisierung ist also

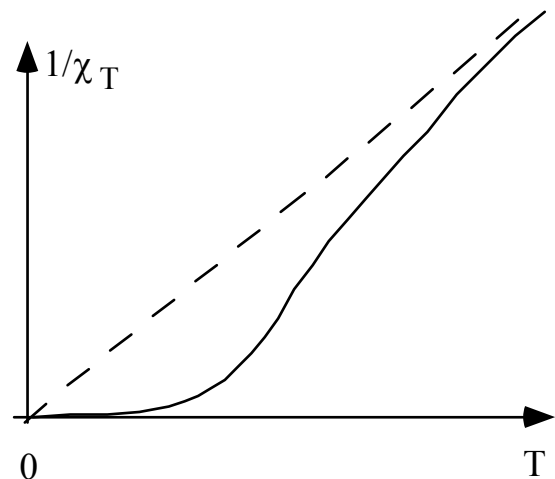
$$\begin{aligned} M(T, H_z, N) &= - \frac{\partial G(T, H_z, N)}{\partial H_z} \\ &= N \mu_0 \frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{4J}}} \end{aligned}$$



und die Suszeptibilität

$$\begin{aligned} \chi_T &= \left. \frac{\partial M(T, H_z, N)}{\partial H_z} \right|_{H_z=0} \\ &= \frac{N \mu_0^2}{kT} e^{2J/kT}. \end{aligned}$$

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

$$\chi_T = \frac{\mu_0^2}{kT} \sum_{i,j=1}^N \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \Big|_{H_z=0} \quad (\text{Übungsaufgabe}).$$

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 niedrigste 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  $\Delta E = 2K$ , sie kann aber an  $N$  Stellen liegen. Der Entropiegewinn ist  $\Delta S = k \ln N$ . Dies bedeutet, dass bei  $T \neq 0$  die Enthalpie des Systems durch die Trennwand abgesenkt ist. In Kapitel 9 werden wir weitere Systeme, auch das Ising-Modell, in mehr als 1 Dimen-

sion untersuchen. Dort werden wir Phasentübergänge und spontan geordnete Phasen auch bei endlichen Temperaturen finden.

### 6.5 Cluster-Entwicklung

Hier betrachten wir das Ising-Modell in d Dimension mit Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn  $\langle i,j \rangle$  für  $H_z = 0$ . Dann ist

$$Z_N(T, H_z = 0) = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{\langle i,j \rangle} e^{J\sigma_i\sigma_j}$$

Da  $(\sigma_i \sigma_j)^2 = 1$  gilt  $e^{J\sigma_i\sigma_j} = \cosh J + \sigma_i \sigma_j \sinh J = \cosh J [1 + \sigma_i \sigma_j \tanh J]$ . Damit wird die Zustandssumme

$$Z_N(T,0) = (\cosh J)^P \sum_{\{\sigma\}} \prod_{\langle i,j \rangle} (1 + \sigma_i \sigma_j \tanh J)$$

P ist die Zahl der nächste Nachbar Paare  $\langle i,j \rangle$ . Abgesehen von Randeffekten gilt  $P = Nz/2$ , wobei z die Koordinationszahl ist.

$$\Rightarrow Z_N(T,0)/(\cosh J)^P = \sum_{\sigma_1=-1}^1 \sum_{\sigma_2=-1}^1 \dots \sum_{\sigma_N=-1}^1 \{1$$

$$+ \tanh J (\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_1 \sigma_{n+1} + \dots)$$

$$+ \tanh^2 J (\sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_3 + \dots)$$

$$+ \tanh^3 J (\sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_3 \sigma_4 + \dots)$$

$$+ \tanh^4 J (\sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_{n+2} \sigma_{n+2} \sigma_{n+1} \sigma_{n+1} \sigma_1 + \dots + \dots \}.$$

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  $\sigma_i$  quadriert vorkommt. D.h.

$$Z_N(T,0)/(\cosh J)^P = \sum_{\sigma_1=-1}^1 \dots \sum_{\sigma_N=-1}^1 \{1 + (\tanh J)^4 \cdot (\text{Anzahl der geschlossenen 4-er Cluster})$$

$$+ (\tanh J)^6 \cdot (\text{Anzahl der geschlossenen 6-er Cluster}) + \dots \}.$$

**Beispiel:**

a) Die 1-dimensionale offene Ising-Kette hat keine geschlossenen Cluster

$$\Rightarrow Z_N = (\cosh J)^{N-1} 2^N.$$

b) Die 1-dimensionale geschlossene Ising-Kette hat genau ein Cluster der Länge N

$$\Rightarrow Z_N = (\cosh J)^N 2^N (1 + \tanh^N J) = 2^N [(\cosh J)^N + (\sinh J)^N].$$

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  $H_\alpha$  lösen, wobei  $\alpha$  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  $\alpha$  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  $H_\alpha$  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  $\rho$ . Wir variieren  $\rho$  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  $\gamma$ ). Dies erfordert

$$0 = \delta \left\{ f(\rho) + \gamma (\text{tr } \rho - 1) \right\} \Big|_{\rho=\bar{\rho}} = \text{tr} \left\{ \delta \rho \left[ H + \frac{1}{\beta} (1 + \ln \rho) + \gamma \right] \right\} \Big|_{\rho=\bar{\rho}}$$

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  $\alpha$ . Dies bedeutet, dass die Menge der  $\rho_\alpha$  nur ein Teil aller möglichen  $\rho$  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  $H_\alpha$
- 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

$$Z = \sum_s e^{-\beta H(s)} , \quad \langle f \rangle = \sum_s p(s) f(s) , \quad p(s) = \frac{e^{-\beta H(s)}}{Z} ,$$

numerisch zu bestimmen, indem man über alle Konfigurationen  $s = \{\sigma_i\}$  summiert und jeweils mit dem entsprechenden Gewichtungsfaktor  $p(s)$  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  $p(s_n)$  vorkommen und bestimmen

$$\langle f \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(s_n) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(s_n) + O(N^{-1/2})$$

### Metropolis-Algorithmus (Markov-Kette)

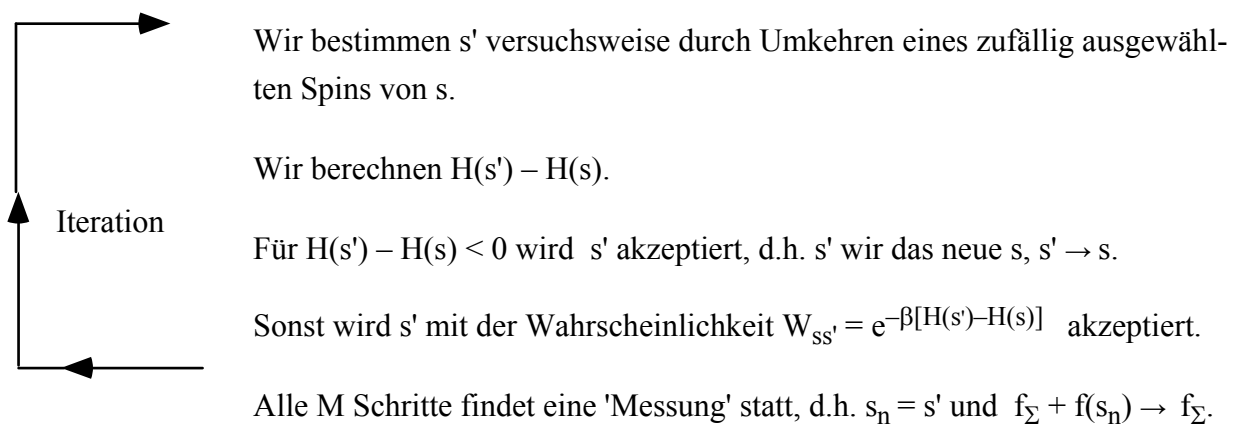
Wir könnten im Prinzip Spinkonfigurationen  $s_n$  durch einen Algorithmus zufällig bestimmen lassen, der so gewählt ist, dass die Konfigurationen mit der Wahrscheinlichkeit  $p(s_n)$  realisiert werden. Es ist aber weit günstiger, Spinkonfiguration in jedem Schritt ( $s \rightarrow s'$ ) in einer Weise zu verändern, die charakterisiert ist durch Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{ss'}$ . Wenn die  $W_{ss'}$  die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts ('detailed balance') erfüllen

$$\frac{W_{ss'}}{W_{s's}} = \frac{p(s')}{p(s)} = e^{-\beta[H(s') - H(s)]},$$

kommen die gewählten Konfiguration mit der korrekten Wahrscheinlichkeit vor  $p(s)$  vor. (Vergleiche die Überlegungen im Zusammenhang mit der master Gleichung.)

Wir gehen also wie folgt vor:

Wir starten von einer beliebigen Konfiguration  $s = s_0$  und setzen  $f_\Sigma = n = 0$ .



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

$$\Delta f = \left[ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (f(s_n) - \langle f \rangle)^2 \right]^{-1/2}.$$

- 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  $3N$  Impulskomponenten und Koordinaten,  $p = \{\mathbf{p}_i\}$ ,  $x = \{\mathbf{r}_i\}$  mit  $i = 1, \dots, N$ , und  $V(x)$  beschreibt sowohl das externe Potential 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  $\beta/\hbar$  ersetzen. Also hat  $\beta/\hbar$  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

$$e^{-\beta H} = \lim_{n \rightarrow \infty} (e^{-\varepsilon(T+V)})^n \quad \text{mit} \quad n \varepsilon = \beta.$$

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  $\varepsilon^2$  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

$$Z = \int dx_0 \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \int dx_{n-1} \dots \int dx_2 \int dx_1 \right) \left( \int dp_{n-1} \dots \int dp_2 \int dp_0 \right) \\ \langle x_0 | e^{-\varepsilon T} | p_{n-1} \rangle \langle p_{n-1} | e^{-\varepsilon V} | x_{n-1} \rangle \dots \\ \dots \langle x_2 | e^{-\varepsilon T} | p_1 \rangle \langle p_1 | e^{-\varepsilon V} | x_1 \rangle \langle x_1 | e^{-\varepsilon T} | p_0 \rangle \langle p_0 | e^{-\varepsilon V} | x_0 \rangle.$$

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)

$$\langle p_k | x_k \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip_k x_k/\hbar}, \quad \text{bzw. für } N \text{ Teilchen } \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N/2}} e^{-i\sum_i p_{i,k} x_{i,k}/\hbar}.$$

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)

$$Z \propto \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \prod_{k=0}^{n-1} \int dx_k \right) \exp \left\{ -\varepsilon \left[ \sum_{k=0}^{n-1} \frac{m}{2} \frac{(x_{k+1} - x_k)^2}{\varepsilon\hbar} + V(x_k) \right] \right\}.$$

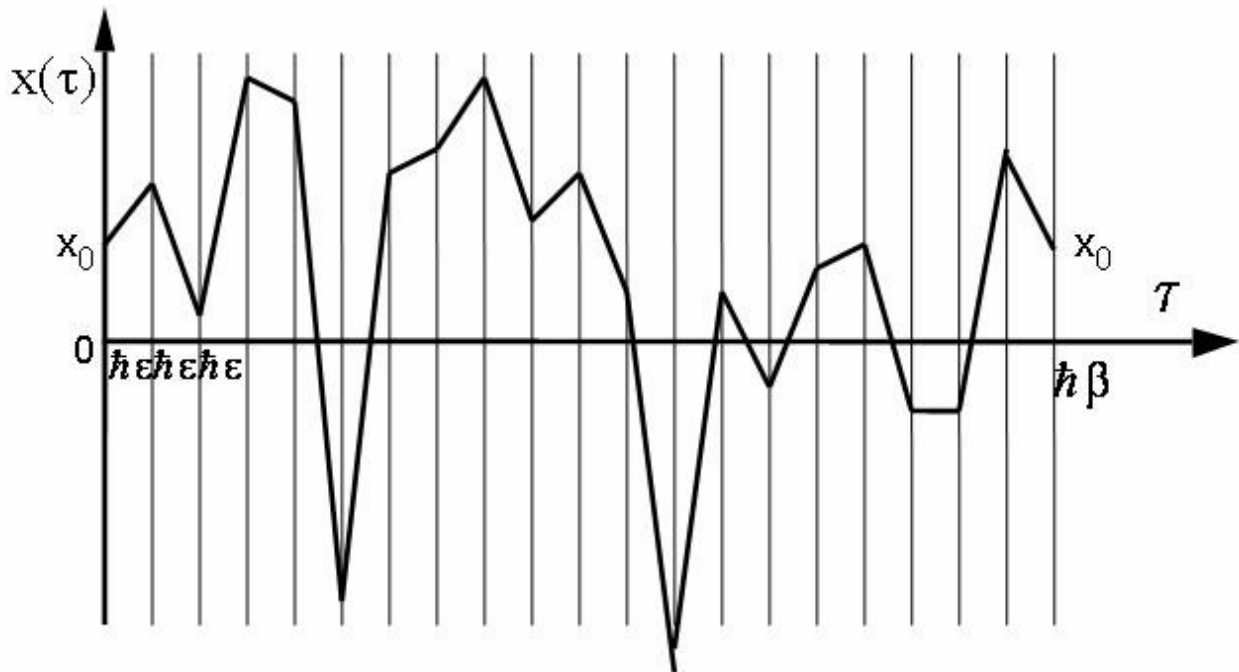
Diesen Ausdruck können wir nun symbolisch als "Pfadintegral" in imaginärer Zeit

$0 \leq \tau \leq \hbar\beta$  umschreiben

$$Z = \int dx_0 \int_{x(0)=x_0}^{x(\hbar\beta)=x_0} D x(\tau) \exp \left( - S_E[x(\tau)] / \hbar \right),$$

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. bei semiklassischen Problemen (formal für  $\hbar \rightarrow 0$ ) ist der klassische Pfad, für den nämlich die Wirkung ein Extremum hat, und diejenigen 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  $\tau$  zu betrachten ist, also statt jeder Variablen  $\mathbf{r}_i$  betrachten wir nun eine Funktion  $\mathbf{r}_i(\tau)$ . Wir können die Zeit diskretisieren  $\tau = k\varepsilon\hbar$  (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.  $(\mathbf{r}_{i,k+1} - \mathbf{r}_{i,k})^2 / (\varepsilon\hbar)^2$  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 punkartige 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

$$\left\{ \sum_{i=1} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\} \phi_{\mathbf{R}, \lambda}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{R}, \lambda}^{\text{el}} \phi_{\mathbf{R}, \lambda}(\mathbf{r})$$

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 Blochzustände, charakterisiert durch Wellenvektoren (Impulse), Bandindex und Spin,  $\lambda = (\mathbf{p}, n, \sigma)$ . Die zugehörigen Eigenenergien definieren die 'Bandstruktur'  $E_{\mathbf{R}_0, \lambda}^{\text{el}} \leftrightarrow \varepsilon_{\mathbf{p}, n, \sigma}$ , die von der Kristallstruktur abhängt und i. a. recht kompliziert ist (mehr dazu siehe unten).

2.) Im Prinzip können wir auch die Eigenenergien der Elektronen für beliebige Ionenkoordinaten berechnen. Diese bezeichnen wir mit  $E_{\mathbf{R}, \lambda}^{\text{el}}$ . Für einen gegebenen Zustand der Elektronen (z.B. ein voll besetzter Fermi-See) gilt dann 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 ist 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.

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \left\{ \frac{\mathbf{P}_{\mathbf{q}, \lambda}^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_{\mathbf{q}, \lambda}^2 \mathbf{Q}_{\mathbf{q}, \lambda}^2 \right\}$$

Die Eigenmoden sind Blochzustände, charakterisiert durch die Wellenzahl  $\mathbf{q}$  und Polarisationsindex  $\lambda = 1, t_1, t_2$  für longitudinale und zwei transversale Auslenkungen. I. A. sind sowohl akustische wie optische Phononmoden zu betrachten. Hier beschränken wir uns auf die akustischen.

3.) Der gemischte Term des Eigenwertproblems beschreibt die abgeschirmte Wechselwirkung von Elektronen und Phononen. In Störungstheorie behandelt führt er 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 ist proportional zu  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \int d\mathbf{r} |\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})|^2$  und verschwindet, da  $\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  normiert ist.

Der zweite Term ist um einen Faktor  $\frac{m}{M}$  kleiner als die elektronische kinetische Energie. Er kann daher konsistent in Störungstheorie behandelt werden.

Störstellen im Gitter werden durch ein Störstellenpotential beschrieben

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = V(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) + V^{\text{imp}}(\mathbf{r}) .$$

Dieses wird ebenso wie die Elektron-Elektron Wechselwirkung oft in Störungstheorie behandelt.

## 6.10 Zweite Quantisierung

Wir können die angedeuteten Schritte in mehr Detail nachvollziehen. Eine Beschreibung im Rahmen der 2. Quantisierung ist dabei sehr bequem.

### Phononen

In harmonischer Näherung sind die Gitterschwingungen durch Phononen mit Wellenzahl  $\mathbf{q}$  und Polarisation  $\lambda$  beschrieben. (Hier betrachten wir nur akustische Phononen). Zustände sind charakterisiert durch die Angabe der Besetzungszahlen

$$|n_1, \dots, n_{\mathbf{q}, \lambda}, \dots\rangle .$$

Für jeden Mode  $(\mathbf{q}, \lambda)$  führen wir **Erzeugungs- und -vernichtungsoperatoren**  $a_{\mathbf{q}, \lambda}^+$  und  $a_{\mathbf{q}, \lambda}$  ein – in offensichtlicher Verallgemeinerung dessen, was wir in der Quantenmechanik für einen einzelnen harmonischen Oszillator kennengelernt haben. Die Wirkung der Erzeuger und Vernichter im Raum der Besetzungszahlen ist

$$a_{\mathbf{q}, \lambda}^+ |n_1, \dots, n_{\mathbf{q}, \lambda}, \dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{q}, \lambda} + 1} |n_1, \dots, n_{\mathbf{q}, \lambda} + 1, \dots\rangle$$

$$a_{\mathbf{q}, \lambda} |n_1, \dots, n_{\mathbf{q}, \lambda}, \dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{q}, \lambda}} |n_1, \dots, n_{\mathbf{q}, \lambda} - 1, \dots\rangle .$$

Entsprechend der Bose-Statistik erfüllen die Operatoren die folgenden 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  $\mathbf{q}, \lambda$  angeregt ist. Weiterhin gilt für den Hamiltonoperator

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}, \lambda} (a_{\mathbf{q}, \lambda}^+ a_{\mathbf{q}, \lambda} + \frac{1}{2}) .$$

Die Amplitude der Gitterschwingung am Ort  $\mathbf{R}$  mit Polarisationsrichtung  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{q}, \lambda}$  ist

$$\mathbf{Q}_{\lambda}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{q}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2M \omega_{\mathbf{q}, \lambda}}} (a_{\mathbf{q}, \lambda} + a_{-\mathbf{q}, \lambda}^+) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} .$$

## Elektronen

Die Zustände des Vielteilchenproblems sind, wie schon diskutiert, durch die Angabe der Besetzungszahlen der Einteilchenzustände mit  $n_{\lambda} = 0, 1$  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 Blochzustände, 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. Oft sind wir auch nur an den Eigenschaften in der Nähe einer Bandkante interessiert. Dann gilt  $\varepsilon_{\mathbf{p}, \sigma} = \mathbf{p}^2/2m^*$ , wobei die effektive Masse  $m^*$  i. a. von der freien Elektronenmasse abweicht.

Auch für Fermionen führen wir **Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren**  $c_\lambda^+$  und  $c_\lambda$  ein, die die Besetzungszahl eines Einteilchenzustands erhöhen oder erniedrigen

$$\begin{aligned} c_\lambda^+ |n_1, \dots, n_\lambda=0, \dots\rangle &= (-1)^{\sum_{\nu < \lambda} n_\nu} |n_1, \dots, n_\lambda=1, \dots\rangle \\ c_\lambda |n_1, \dots, n_\lambda=1, \dots\rangle &= (-1)^{\sum_{\nu < \lambda} n_\nu} |n_1, \dots, n_\lambda=0, \dots\rangle \\ c_\lambda^+ |n_1, \dots, n_\lambda=1, \dots\rangle &= c_\lambda |n_1, \dots, n_\lambda=0, \dots\rangle = 0 \end{aligned}$$

Der Faktor  $(-1)^{\sum_{\nu < \lambda} n_\nu}$  ist nötig, um den Vorzeichenwechsel der Vielteilchenwellenfunktion bei Vertauschen von zwei Fermionen korrekt zu liefern. Die Erzeuger und Vernichter von Fermi-Teilchen erfüllen die Antivertauschungsrelationen

$$[c_\lambda, c_{\lambda'}^+]_+ = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad [c_\lambda, c_{\lambda'}]_+ = [c_\lambda^+, c_{\lambda'}^+]_+ = 0.$$

Der Operator  $n_\lambda = c_\lambda^+ c_\lambda$  zählt die Besetzung des Zustand  $\lambda$ . Der Teilchenzahl- und Hamilton-Operator wechselwirkungsfreier Elektronen können daher einfach geschrieben werden als

$$N_{\text{el}} = \sum_\lambda c_\lambda^+ c_\lambda \quad \text{und} \quad H_{\text{el}} = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda c_\lambda^+ c_\lambda$$

bzw. für Blochzustände (hier nur ein Band) bei Berücksichtigung des Spins

$$N_{\text{el}} = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} c_{\mathbf{p}, \sigma}^+ c_{\mathbf{p}, \sigma} \quad \text{und} \quad H_{\text{el}} = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{p}, \sigma} c_{\mathbf{p}, \sigma}^+ c_{\mathbf{p}, \sigma}$$

Anstelle der Erzeuger und Vernichter im Fockraum (Besetzung der Einteilchenzustände) können wir auch entsprechende „**Feldoperatoren**“ im Ortsraum einführen

$$\psi^+(\mathbf{r}) = \sum_\lambda c_\lambda^+ \varphi_\lambda^*(\mathbf{r}) \quad ; \quad \psi(\mathbf{r}) = \sum_\lambda c_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r})$$

bzw. für Blochzustände

$$\psi_\sigma^+(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}, \sigma}^+ e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}} \chi_\sigma^* ; \quad \psi_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}, \sigma} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} \chi_\sigma$$

(Zur Unterscheidung vom Wechselwirkungspotential ist das Volumen des Systems hier mit  $\Omega$  bezeichnet.  $\chi_\sigma$  bezeichnet die Wellenfunktion im Spinraum). Die Feldoperatoren erfüllen die Antivertauschungsrelationen

$$[\psi(\mathbf{r}), \psi^+(\mathbf{r}')]_+ = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad ; \quad [\psi^+(\mathbf{r}), \psi^+(\mathbf{r}')]_+ = [\psi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')]_+ = 0$$



$$\text{bzw. } [\psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}^+(\mathbf{r}') ]_+ = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \delta_{\sigma,\sigma'} \quad ; \quad [\psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}^+(\mathbf{r}') ]_+ = [\psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') ]_+ = 0$$

$$\begin{aligned} \text{Zum Beweis betrachten wir } [\psi(\mathbf{r}), \psi^+(\mathbf{r}') ]_+ &= \sum_{\lambda, \lambda'} [c_{\lambda}, c_{\lambda'}^+]_+ \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda'}^*(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Feldoperatoren können wir auch weitere Operatoren ausdrücken. Zum Beispiel ist der **Operator für die lokale Teilchendichte**

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad \text{bzw. bei Berücksichtigung des Spins } \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}).$$

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:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$$

Sein Erwartungswert in einem Zustand  $\phi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , bei dem die N Fermionen in den Zuständen  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$  sitzen, der (wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen) durch eine entsprechende Slater-Determinante aufgebaut aus den  $\varphi_{\lambda_j}(\mathbf{r}_j)$  beschrieben wird, ist

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \rho(\mathbf{r}) | \Phi \rangle &= \int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N \phi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \left[ \sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \right] \phi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \sum_{j=1}^N |\varphi_{\lambda_j}(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

Andererseits gilt  $\rho(\mathbf{r}) = \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda, \lambda'} c_{\lambda}^+ c_{\lambda'} \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})$ . Bei der Berechnung des Erwartungswert für einen Zustand im Fock-Raum, bei dem die Zustände  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$  besetzt sind (d.h.  $n_{\lambda_1}=1, n_{\lambda_2}=1, \dots, n_{\lambda_N}=1$ , alle anderen  $n_{\lambda}=0$ ), trägt nur  $\lambda = \lambda'$  bei, und es gilt

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda, \lambda'} \langle n_{\lambda_1}=1, n_{\lambda_2}=1, \dots, n_{\lambda_N}=1, 0, 0, \dots | c_{\lambda}^+ c_{\lambda'} | n_{\lambda_1}=1, n_{\lambda_2}=1, \dots, n_{\lambda_N}=1, 0, 0, \dots \rangle \\ \times \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_{\lambda_j}(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

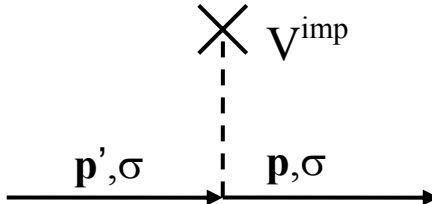
Analog können wir jeden **Einteilchenoperator** der üblichen Quantenmechanik (1. Quantisierung) durch einen entsprechenden Operator in der 2. Quantisierung schreiben:

$$\begin{aligned} O^{(1)} = \sum_{i=1}^N O^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) &\rightarrow O^{(1)} = \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}) O^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\lambda, \lambda'} c_{\lambda}^+ O_{\lambda, \lambda'}^{(1)} c_{\lambda'} \quad \text{mit} \quad O_{\lambda, \lambda'}^{(1)} = \int d^3r \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) O^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \phi_{\lambda'}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Ein Beispiel ist die **kinetische Energie**. In der Basis der Blochzustände bzw. durch Feldoperatoren ausgedrückt wird sie

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = - \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} c_{\mathbf{p},\sigma}^+ c_{\mathbf{p},\sigma} .$$

**Störstellen** im Gitter führen zu einem extra Potential  $V^{\text{imp}}(\mathbf{r})$  für die Elektronen. Der entsprechende Beitrag zum Hamilton-Operator lautet

$$\begin{aligned} H_{\text{el-imp}} &= \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}) V^{\text{imp}}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \sigma} V_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}^{\text{imp}} c_{\mathbf{p}\sigma}^+ c_{\mathbf{p}',\sigma} \end{aligned}$$


wobei  $V_{\mathbf{q}}^{\text{imp}} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r V^{\text{imp}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$  die Fouriertransformierte des Störtellenpotentials ist. I. A. wird  $H_{\text{el-imp}}$  störungstheoretisch behandelt und führt zu Übergängen zwischen den ungestörten Zuständen  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{p}'$ .

Die Umschreibung erlaubt es auch Mehrteilchenoperatoren bequem darzustellen. Z.B. ist die **Elektron-Elektron-Wechselwirkung** beschrieben durch den Hamilton-Operator

$$H_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V^{\text{el-el}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' V^{\text{el-el}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') [\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] ]$$

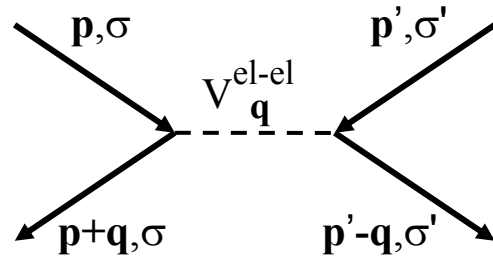
wobei  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  die totale Elektronendichte ist. Mit den Feldoperatoren ausgedrückt wird

$$H_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \int d^3r' V^{\text{el-el}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^+(\mathbf{r}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'\mathbf{q},\sigma\sigma'} V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\sigma}^+ c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q},\sigma'}^+ c_{\mathbf{p}',\sigma'} c_{\mathbf{p},\sigma}$$

Dabei ist die Ordnung der Erzeuger und Vernichter wie angeschrieben zu beachten.

$V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}}$  ist die Fouriertransformierte 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  $\hbar^2$ .)  $H_{\text{el-el}}$  wird i. A. in Störungstheorie berücksichtigt.

Die allgemeine Übersetzungsregel für **2-Teilchenoperatoren** lautet

$$O^{(2)} = \sum_{i \neq j}^N O^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow O^{(2)} &= \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \int d^3r' \psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^+(\mathbf{r}') O^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathbf{r}', \mathbf{p}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} c_{\alpha}^+ c_{\beta}^+ O_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} c_{\gamma} c_{\delta} \end{aligned}$$

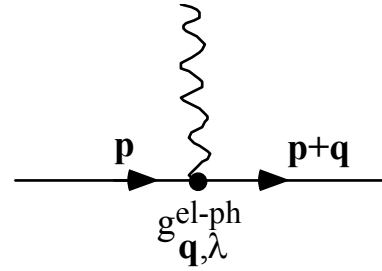
$$\text{mit } O_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} = \int d^3r \int d^3r' \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}^*(\mathbf{r}') O^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathbf{r}', \mathbf{p}') \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}') \varphi_{\delta}(\mathbf{r}).$$

**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

$$H_{\text{el-ph}} = \sum_{\mathbf{p}\mathbf{q},\sigma\lambda} g_{\mathbf{q}\lambda}^{\text{el-ph}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\sigma}^+ c_{\mathbf{p},\sigma} (a_{\mathbf{q},\lambda} + a_{-\mathbf{q},\lambda}).$$



Die hier auftretende Elektron-Phonon-Kopplungskonstante ist

$$g_{\mathbf{q}\lambda}^{\text{el-ph}} = i \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_{\mathbf{q}\lambda}}} \rho_0 \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{q},\lambda} V(\mathbf{q}).$$

Dabei ist  $\rho_0 = N/\Omega$  die Dichte der Ionen. Die Wechselwirkung hängt wieder von der abgeschirmten Wechselwirkung ab,

$$V(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \frac{Z 4\pi e^2 \hbar^2}{q^2 + q_{\text{TF}}^2}.$$

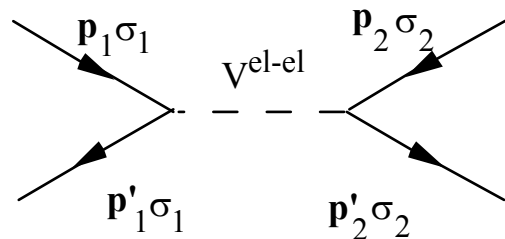
Oft wird allerdings  $g_{\mathbf{q}\lambda}^{\text{el-ph}}$  als Fitparameter genutzt.

### 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 Einteilchenzustand  $\mathbf{p}_1 \sigma_1$  und Energie  $\varepsilon_1$  in den Endzustand  $\mathbf{p}'_1 \sigma_1$  mit Energie  $\varepsilon_1'$ , wobei gleichzeitig ein anderes Elektron von  $\mathbf{p}_2 \sigma_2$  und Energie  $\varepsilon_2$  in den Endzustand  $\mathbf{p}'_2 \sigma_2$  mit Energie  $\varepsilon_2'$  gestreut wird. 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

$$\begin{aligned} \tau_{\mathbf{p}_1\sigma_1}^{-1} &= \sum_{\substack{\mathbf{p}'_1\sigma'_1, \mathbf{p}'_2\sigma'_2 \\ \mathbf{p}_2\sigma_2}} W_{\substack{\mathbf{p}_1\sigma_1 \rightarrow \mathbf{p}'_1\sigma'_1 \\ \mathbf{p}_2\sigma_2 \rightarrow \mathbf{p}'_2\sigma'_2}} f(\varepsilon_2) [1 - f(\varepsilon_1)][1 - f(\varepsilon'_2)] \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{\mathbf{p}'_1\sigma'_1, \mathbf{p}'_2\sigma'_2 \\ \mathbf{p}_2\sigma_2}} |V_{\mathbf{p}'_1-\mathbf{p}_1}^{\text{el-el}} - \delta_{\sigma_1\sigma_2} V_{\mathbf{p}'_2-\mathbf{p}_1}^{\text{el-el}}|^2 \delta_{\mathbf{p}'_1+\mathbf{p}'_2, \mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2} \\ &\quad \times f(\varepsilon_2) [1 - f(\varepsilon_1)][1 - f(\varepsilon'_2)] \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon'_1 - \varepsilon'_2). \end{aligned}$$

Zur weiteren Auswertung schreiben wir  $\sum_{\mathbf{p}} \dots = \int d\varepsilon D(\varepsilon) \int \frac{d\Omega_{\mathbf{p}}}{4\pi} \dots$ . Die wichtigste Energie- und Temperaturabhängigkeit kommt von den Fermi-Funktionen. Daher können wir 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  $\varepsilon$  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  $\tau_{\varepsilon_F}^{-1}(T) = \frac{1}{2} \text{const} (kT)^2$ .

## 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 (Elektronen-) Testladung in das System  $\delta\rho(\mathbf{r}) = (-e) \delta(\mathbf{r})$ . Im Vakuum erzeugt dies ein Potential  $\phi(\mathbf{r}) = -e/|\mathbf{r}|$ . 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, so dass ein lokales Gleichgewicht bei den Elektronen existiert

$$\langle n_{\mathbf{p}\sigma}(\mathbf{r}) \rangle = f(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - e\phi(\mathbf{r})) = \frac{1}{e^{[\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - \mu - e\phi(\mathbf{r})]/kT} + 1}.$$

Dies bedeutet eine Änderung der lokalen Elektronendichte

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{r}) &= (-e) \delta n(\mathbf{r}) = \frac{(-e)}{V} \sum_{\mathbf{p}\sigma} \langle \delta n_{\mathbf{p}\sigma}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{(-e)}{V} \sum_{\mathbf{p}\sigma} [f(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - e\phi(\mathbf{r})) - f(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma})] \\ &= (-e) \int d\varepsilon 2 D(\varepsilon) [f(\varepsilon - e\phi(\mathbf{r})) - f(\varepsilon)] \approx (-e) 2D(\varepsilon_F) e\phi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

In Metallen können wir für die Zustandsdichte (pro Spinkomponente) den Wert an der Fermi-Kante einsetzen,  $D(\varepsilon_F) = m p_F / (2\pi^2 \hbar^3)$ . Die so erzeugte Ladungsänderung bewirkt gemäß der Poisson-Gleichung wiederum eine Änderung des Potentials. Wir müssen also eine selbstkonsistente Lösung finden für

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) &= -4\pi \rho(\mathbf{r}) = 4\pi e \delta(\mathbf{r}) + 4\pi e 2D(\varepsilon_F) e\phi(\mathbf{r}) \\ \Rightarrow \quad \left( \nabla^2 - 1/\lambda_{\text{TF}}^2 \right) \phi(\mathbf{r}) &= 4\pi e \delta(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Hier haben wir die Thomas-Fermi-Abschirmlänge  $\lambda_{\text{TF}} = \frac{1}{\sqrt{8\pi e^2 D(\epsilon_F)}} = \sqrt{\frac{\epsilon_F}{6\pi e^2 n}}$  eingeführt wobei  $n = N/\Omega$  die Elektronendichte ist.  $\lambda_{\text{TF}}$  ist typisch von derselben Größenordnung wie die atomaren Abstände. Die Lösung der Poisson-Gleichung im Fourier-Raum lautet

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi e}{q^2 + 1/\lambda_{\text{TF}}^2}.$$

Nach Rücktransformation finden wir das abgeschirmte Coulomb-Potential (Yukawa-Potential)

$$\phi(\mathbf{r}) = -\frac{e}{|\mathbf{r}|} e^{-|\mathbf{r}|/\lambda_{\text{TF}}}.$$

Für die Abschirmung in Halbleitern gilt eine ähnliche Relation. Dort ist die Elektronendichte gering, und die Maxwell-Boltzmann-Statistik kann verwendet werden.

$$\Rightarrow \phi(\mathbf{r}) = -\frac{e}{|\mathbf{r}|} e^{-|\mathbf{r}|/\lambda_{\text{D}}} \quad \text{mit} \quad \lambda_{\text{D}} = \sqrt{\frac{kT}{4\pi e^2 \langle n \rangle}}.$$

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 Potential der Ionen oft eine komplizierte Bandstruktur  $\epsilon_{\mathbf{p}\sigma n}$ . In Halbleitern sind wir aber hauptsächlich an Zuständen an der Bandkante eines Bandes  $n$  interessiert:

– an der unteren Bandkante gilt  $\epsilon_{\mathbf{p}\sigma} = \epsilon_c + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e}$ , dabei weicht die effektive Elektronenmasse

i.a. von der freien Elektronenmasse ab,  $m_e$  i.a.  $m$ .

– an der oberen Bandkante gilt  $\epsilon_{\mathbf{p}\sigma} = \epsilon_v - \frac{\mathbf{p}^2}{2m_h}$ , wobei die effektive Löchermasse  $m_h$  i.a.  $m$ .

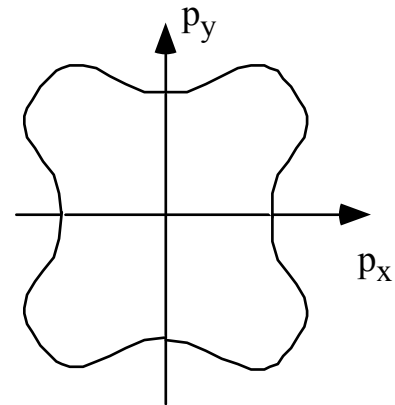
Beim entarteten Fermi-Gas interessieren uns die Zustände in der Nähe der Fermi-Energie.

Der Fermi-See ist i. A. nicht mehr eine Kugel. Ein Beispiel ist hier dargestellt.

In der Nähe der Fermi-Kante ist die Energie aber 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

$$\tau_{\mathbf{p}_1\sigma_1}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2', \sigma_2} |\langle \mathbf{p}_1' \mathbf{p}_2' | H^{\text{el-el}} | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1' - \varepsilon_2') f(\varepsilon_2) [1 - f(\varepsilon_1')] [1 - f(\varepsilon_2')].$$

Wegen des Pauli Prinzips liegen bei  $T \approx 0$  die Energien aller Zustände  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_1', \varepsilon_2'$  nahe  $\varepsilon_F$ . Dies schränkt die möglichen Streuprozesse stark ein. Die Auswertung (s.o.) zeigt, dass die Rate für die Streuung eines Elektrons mit Energie  $\varepsilon_1$  nahe der Fermi-Kante klein ist

$$\frac{1}{\tau} \propto (\varepsilon_1 - \varepsilon_F)^2 + (kT)^2.$$

4) Bei *hoher* Elektronendichte  $n$  ist die mittlere Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander 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  $\varepsilon_F$ , wenn der mittlere Elektronenabstand  $r_s$  klein ist gegen den Bohr'schen Radius  $a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0,529 \dots \text{\AA}$

$$r_s \equiv \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} < \frac{3\pi}{4} \sqrt[3]{2} a_0.$$

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 Blochzustände mit  $\mathbf{p}, \sigma$ .

– 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  $E = E(\{n_{\mathbf{p}\sigma}\})$ .

–  $n = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} V_F$ , dabei ist  $V_F$  das Volumen des Fermi-Sees, der i.a. nicht mehr sphärisch ist.

– 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 von **Landaus Theorie der Fermi-Flüssigkeiten** (siehe Festkörper-Theorie).



## 7. Boltzmann-Transporttheorie

### 7.1 Die BBGKY-Hierarchie und die Boltzmann-Gleichung

Die im Folgenden 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  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_N)$  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, das Teilchen 1 beim Ort  $\mathbf{r}_1$  mit Teilchen 2 beim Ort  $\mathbf{r}_2$  mit Impuls  $\mathbf{p}_2$ , ... zu finden. Mittelwerte beliebiger physikalischer Größe können damit berechnet werden

$$\langle O(t) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N O(x_1, \dots, x_N) \rho(x_1, \dots, x_N, t).$$

$\rho(\mathbf{x}, t)$  erfüllt die Liouville-Gleichung

$$0 = \frac{d}{dt} \rho(\mathbf{x}, t) = \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N (\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i}) \right] \rho(\mathbf{x}, t).$$

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

$$\Rightarrow \quad \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \mathbf{F}(\mathbf{r}_i) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \right) \right] \rho(\mathbf{x}, t) = - \sum_{j \neq i} \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \rho(\mathbf{x}, t).$$

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

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \equiv f_1(\mathbf{x}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta^6(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \right\rangle = N \int d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \rho(\mathbf{x}, x_2, \dots, x_N, t)$$

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

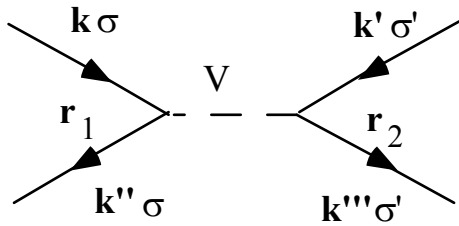
$$\boxed{\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left( \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \right)_{\text{coll}}}$$

Das Problem ist nun, das Stoßintegral auf der rechten Seite, das von den Wechselwirkungen herührt, 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  $\sigma$  und abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung (s. Kap. 6),

$$V(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi e^2}{q^2 + q_{\text{TF}}^2} \quad ; \quad q_{\text{TF}} = \frac{1}{\lambda_{\text{TF}}} .$$



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)

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}''\mathbf{k}'''} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}'', \mathbf{k}''' | V | \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}'''})$$

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 können wir in den Stoßintegralen einfach  $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) \approx f_{\mathbf{k}}$  schreiben. D.h.

$$\left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{el-el}} = - \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}'''} \left[ W_{\mathbf{k}\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}''\mathbf{k}'''} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}''}) (1 - f_{\mathbf{k}'''}) \right. \\ \left. - W_{\mathbf{k}''\mathbf{k}'''} \rightarrow \mathbf{k}\mathbf{k}' f_{\mathbf{k}''} f_{\mathbf{k}'''} (1 - f_{\mathbf{k}}) (1 - f_{\mathbf{k}'}) \right] .$$

Hierbei beschreibt der erste Term die ‚Rausstreuprozesse‘ 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

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{el-el}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}',\mathbf{q}} |V(\mathbf{q}) - \delta_{\sigma\sigma'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q})|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}) \times [f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) (1 - f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}) - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} (1 - f_{\mathbf{k}}) (1 - f_{\mathbf{k}'})]$$

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 spinunabhängigen Wechselwirkungen der Spin erhalten.

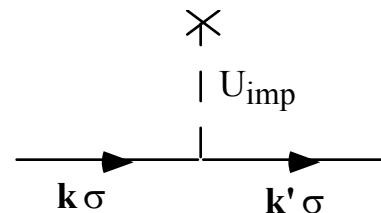
### 7.3 Störstellenstreuung und Elektron-Phonon-Streuung

Störstellen werden durch ein entsprechendes Potential  $\sum_i U_{\text{imp}}(\mathbf{r}_i)$  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  $\mathbf{k}'$

$$W_{\mathbf{k}\rightarrow\mathbf{k}'}^{\text{imp}} = \frac{2\pi}{\hbar} N_{\text{imp}} |\langle \mathbf{k}' | U_{\text{imp}} | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})$$



Damit wird das Stoßintegral

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{imp}} &= - \sum_{\mathbf{k}'} [W_{\mathbf{k}\rightarrow\mathbf{k}'}^{\text{imp}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) - W_{\mathbf{k}'\rightarrow\mathbf{k}}^{\text{imp}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}})] \\ &= - \frac{2\pi}{\hbar} N_{\text{imp}} \sum_{\mathbf{k}'} |U_{\text{imp}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) [f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}'}] \end{aligned}$$

$$\left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{imp}} = -n_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} v_F \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) [f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}'}] \Big|_{\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}}}$$

In der letzten Form haben wir die Dichte der Störstellen  $n_{\text{imp}}$ , 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**:

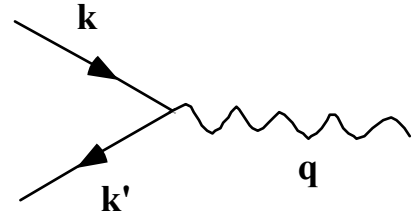
- Teilchenzahl  $\sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{imp}} = 0$
- Energie  $\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{imp}} = 0 .$

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

$$\frac{W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}^{\text{el-ph}}}{W_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}^{\text{el-ph}}} = \exp [(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})/kT].$$

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.

$$f_{\mathbf{k}}^{\text{l.e.}} = \left[ \exp \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) - \mu(\mathbf{r})}{k T(\mathbf{r})} + 1 \right]^{-1},$$

mit ortsabhängigem (und u.U. auch zeitabhängigem) chemischem Potential  $\mu(\mathbf{r})$ , Verschiebung im Impulsraum  $m\mathbf{v}(\mathbf{r})$  und Temperatur  $T(\mathbf{r})$ .

$$\left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^{\text{l.e.}}}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = 0.$$

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  $1/\tau_{\text{coll}}$ , 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  $\frac{1}{\tau_{\text{el-el}}(\epsilon_{\mathbf{k}}, T)} \propto (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_F)^2 + (kT)^2$  und für die Elektron-Phonon-Streureate  $\frac{1}{\tau_{\text{el-ph}}(\epsilon_{\mathbf{k}}, T)} \propto (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_F)^3 + (kT)^3$ . 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

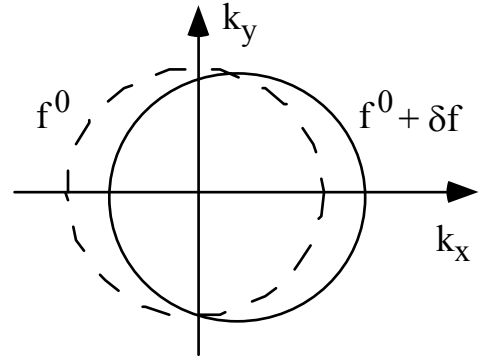
Mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung können wir die verschiedenen Transportprobleme diskutieren. Wir berechnen zunächst den elektrischen Strom  $\mathbf{j}_e = e \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}$  für Teilchen mit Ladung  $e$

(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 finden wir

$$\delta f_{\mathbf{k}} = e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \tau_{\text{imp}} \left( -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) .$$

Zur Lösung der allgemeinen Gleichung machen wir den Ansatz

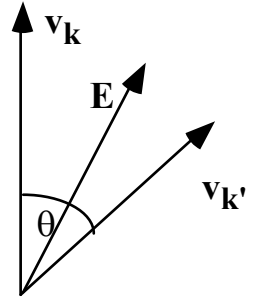
$$\delta f_{\mathbf{k}} = e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \left( -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) ,$$

wobei  $\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}$  eine zu bestimmende Konstante ist. Einsetzen liefert

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} = v_F n_{\text{imp}} \tau_{\text{imp}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} \sigma(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} ) \mathbf{E} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}'}) .$$

Mit  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$  in z-Richtung und  $\mathbf{E}$  in der x-z-Ebene lautet dies

$$v_F E_z = v_F n_{\text{imp}} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \sigma(\theta) (v_F E_z - v_F E_z \cos\theta - v_F E_x \sin\theta \cos\varphi) .$$



Also gilt für die 'Transportrate'

$$\frac{1}{\tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}} = v_F n_{\text{imp}} 2\pi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \sigma(\theta) (1 - \cos\theta) .$$

Diese Transportrate unterscheidet sich von der 'Rausstreurrate' 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 zusätzlichen Term  $(1 - \cos\theta)$  im Integral. 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

$$\mathbf{j}_e = e^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}) \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) = \hat{\sigma} \mathbf{E}.$$

Für isotrope Systeme gilt für die hier definierte Leitfähigkeit  $\hat{\sigma}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \sigma$ . Im Rahmen der Sommerfeld-Entwicklung (für  $kT \ll \varepsilon_F$ ) finden wir  $\sigma = \frac{2e^2}{3} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon D(\varepsilon) v^2 \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right)$

$$\sigma = \frac{2e^2 D(\varepsilon_F) v_F^2}{3} \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} = \frac{n e^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}}{m} = 2e^2 D(\varepsilon_F) D.$$

Beim letzten Ausdruck haben wir die Leitfähigkeit durch die Diffusionskonstante  $D = v_F^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} / 3$  ausgedrückt.

## 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  $\nabla T$ , gibt. Wir betrachten wieder nur kleine Abweichungen von einem lokalen Gleichgewicht charakterisiert durch lokale Parameter  $\mu(\mathbf{r})$  und  $T(\mathbf{r})$

$$f^{\text{l.e.}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \{ e^{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu(\mathbf{r})) / k_B T(\mathbf{r})} + 1 \}^{-1}.$$

$f^{\text{l.e.}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  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

$$\mathbf{j}_e = 2e \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \delta f_{\mathbf{k}}$$

$$= 2e \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} \int d\Omega_{\mathbf{k}} D(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \left( -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[ e\mathbf{E} - \nabla\mu + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} (-\nabla T) \right]$$

$$\mathbf{j}_q = 2 \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \delta f_{\mathbf{k}}$$

$$= 2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} \int d\Omega_{\mathbf{k}} D(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \left( -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[ e\mathbf{E} - \nabla\mu + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} (-\nabla T) \right] (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu).$$

Wir führen die Tensoren  $\hat{K}_n$  ein mit den Komponenten

$$\hat{K}_{\alpha\beta} = 2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}} \int d\varepsilon_{\mathbf{k}} \int d\Omega_{\mathbf{k}} D(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \left( -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{v}_{\mathbf{k}\beta} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^n.$$

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

$$\int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) = 1 ; \quad \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) = 0 ; \quad \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 = \frac{\pi^2}{3} (kT)^2.$$

In dieser Näherung verschwindet das Integral  $K_1 = 0$ . Dies gilt solange wir "Teilchen-Loch Symmetrie" also  $D(\varepsilon)v^2 = \text{const}$  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 annehmen sondern um die Fermi-Kante entwickeln:  $D(\varepsilon)v^2 = D(\varepsilon_F)v_F^2 + (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [D(\varepsilon)v^2] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F}$ . Damit gilt

$$K_0 = 2D(\varepsilon_F) \frac{v_F^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}}{3} = \frac{1}{e^2} \sigma(\varepsilon_F),$$

$$K_2 = 2D(\varepsilon_F) \frac{v_F^2 \tau_{\text{imp}}^{\text{tr}}}{3} \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \frac{1}{e^2} \sigma(\varepsilon_F),$$

$$\begin{aligned}
K_1 &= 2\tau_{\text{imp}} \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [D(\varepsilon)v^2] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \\
&= 2 \tau_{\text{imp}} \frac{\pi^2}{9} (kT)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [D(\varepsilon)v^2] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} = \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \sigma(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\mu} .
\end{aligned}$$

Der Ausdruck für  $K_1$  ist von Null verschieden aber klein, nämlich von der Ordnung  $T/\varepsilon_F \ll 1$ .

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  $\nabla T$  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  $\hat{\kappa} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} T \hat{\sigma}$ . Dies ist die Aussage des Wiedemann-Franz-Gesetzes.

### 3) Thermoelektrische 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 den ein Temperaturgradient angelegt ist. Da  $\mathbf{J}_e = 0$

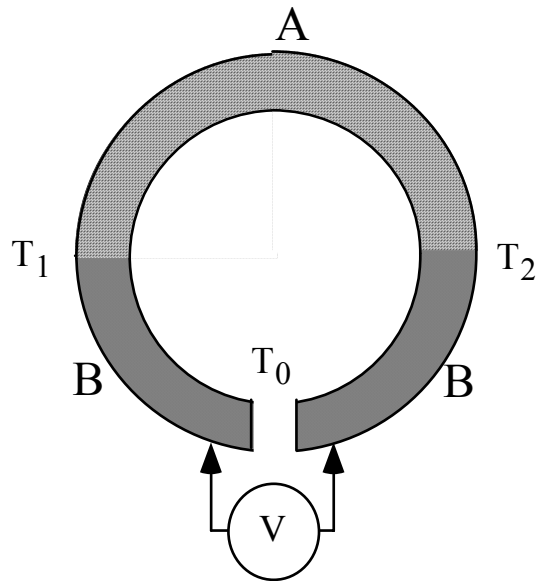
ist, gilt wieder  $e \hat{K}_0 \mathbf{E} = \frac{1}{T} \hat{K}_1 \nabla T$ . Die Thermokraft  $\hat{Q}$ , definiert durch

$$\mathbf{E} = \hat{Q} \nabla T, \text{ ist } \hat{Q} = \frac{1}{eT} \hat{K}_0^{-1} \hat{K}_1 .$$

Aufgrund der Thermokraft misst man eine Spannung (für isotrope Materialien)

$$\begin{aligned} V &= \int d\mathbf{x} \cdot \mathbf{E} d\mathbf{x} = \int_{x_0}^{x_1} dx E_B + \int_{x_1}^{x_2} dx E_A + \int_{x_2}^{x_0} dx E_B \\ &= (Q_A - Q_B) (T_2 - T_1), \end{aligned}$$

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

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\mathbf{j}_e^2}{\sigma} + \frac{d\kappa}{dT} (\nabla T)^2 - T \frac{dQ}{dT} (\nabla T \cdot \mathbf{j}_e).$$

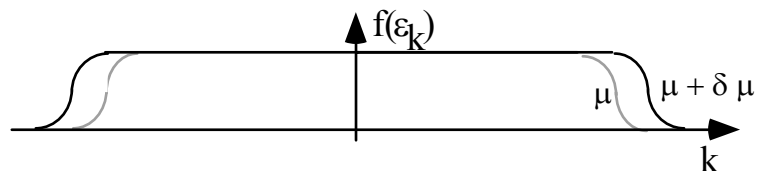
Wechseln wir die Richtung von  $\mathbf{j}_e$ , dann ändert auch  $\nabla T \cdot \mathbf{j}_e$  das Vorzeichen. Dies bedeutet, dass  $\frac{dq}{dt}$  nicht symmetrisch ist.

Im magnetischem Feld gibt es eine ganze Reihe weiterer Effekte: Nernst, Ettinghausen, Righi-Leduc Effekt, die hier nicht weiter diskutiert werden.

### Symmetrien der Verteilungsfunktionen

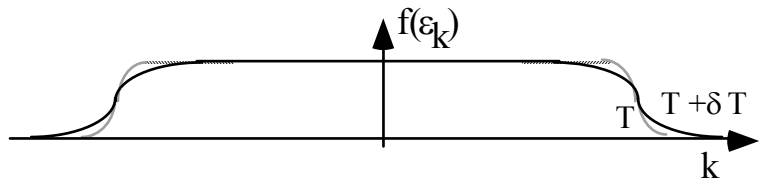
Wir können verschiedene Nichtgleichgewichtssituationen erzeugen, die sich in der Symmetrie der Verteilungsfunktion unterscheiden.

Zugefügte Teilchen ergeben eine Verschiebung des chemischen Potentials



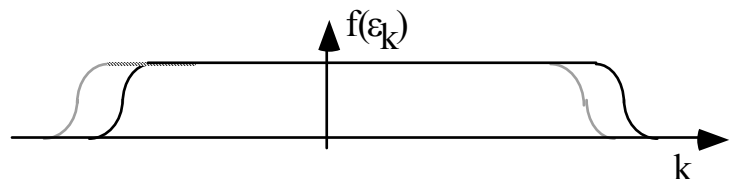
$$\delta f = \delta\mu \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right).$$

'Heiße' Elektronen sind beschrieben durch  $\delta T (>0)$



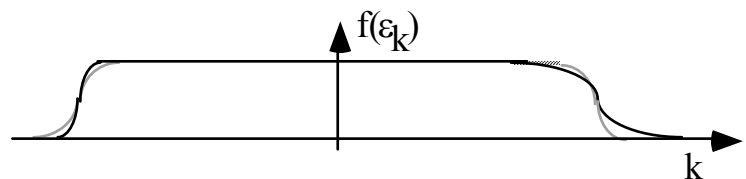
$$\delta f = \delta T \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right).$$

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

$$\mathbf{j}_n = \sum_j L_{nm} \mathbf{F}_m. \text{ Für ein solches Schema fand Onsager, dass die Matrix der } L_{nm} \text{ symmetrisch ist,}$$

$$L_{nm} = L_{mn}.$$

**Beispiel:** thermoelektrische Koeffizienten

$$\dot{S} = \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{j}_q}{T} \right) + \mathbf{j}_e \cdot \frac{\mathbf{E} - \nabla \mu / e}{T} = \mathbf{j}_q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \mathbf{j}_e \cdot \frac{\mathbf{E} - \nabla \mu / e}{T}$$

$$\Rightarrow \mathbf{j}_e = \hat{L}_{ee} \frac{\mathbf{E} - \nabla \mu / e}{T} + \hat{L}_{eq} \nabla \left( \frac{1}{T} \right)$$

$$\mathbf{j}_q = \hat{L}_{qe} \frac{\mathbf{E} - \nabla \mu / e}{T} + \hat{L}_{qq} \nabla \left( \frac{1}{T} \right).$$

Von der Lösung der Boltzmann-Gleichung wissen wir, dass tatsächlich die nebendiagonalen Koeffizienten gleich sind  $\hat{L}_{eq} = \hat{L}_{qe} = T e \hat{K}_1$ , und  $\hat{L}_{ee} = T e^2 \hat{K}_0$ ,  $\hat{L}_{qq} = T \hat{K}_2$ .

## 7.7 Elektronen im Magnetfeld

Im elektrischen und magnetischen Feld lautet die Boltzmann-Gleichung

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \right] f_{\mathbf{k}} = \left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{coll}}.$$

Wir suchen eine stationäre, homogene Lösung nach Linearisierung und Verwendung der Relaxationszeitnäherung für das Stoßintegral

$$\Rightarrow e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_k \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon_k} + \frac{e}{\hbar c} (\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \delta f_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{\tau} \delta f_{\mathbf{k}}.$$

Hierbei haben wir verwendet, dass  $(\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f^0 = (\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{v}_k \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} = 0$ . Mit dem Ansatz:



$\delta f_{\mathbf{k}} = e\tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{F} \left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right)$  und  $\hbar \mathbf{k} = m^* \mathbf{v}$ , sowie  $(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C} = (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) \cdot \mathbf{A} = \dots$  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  $\mathbf{j} = e \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \delta f_{\mathbf{k}} = \sigma_0 \mathbf{F}$  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 Widerstandstensor  $\hat{\rho}$ . Mit  $\mathbf{B}$  in z-Richtung und  $\gamma = \frac{e\tau}{m^*c} B$  finden wir

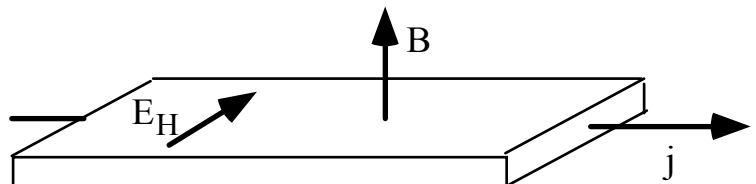
$$\hat{\rho} = \frac{1}{\sigma_0} \begin{pmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} .$$

Wir können die Relation (\*) auch invertieren, mit dem Ergebnis  $\mathbf{F} = \frac{\mathbf{E} - \gamma \mathbf{B} \times \mathbf{E} + \gamma^2 \mathbf{B} \mathbf{B} \cdot \mathbf{E}}{1 + \gamma^2 B^2}$ , 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 Ladungsträgern. 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  $\mathbf{B}$ -abhängigen Abweichungen bezeichnet, verschwindet.

## 7.8 Wigner-Funktion

Im Prinzip können wir, ähnlich wie wir 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 haben, auch in der Quantenmechanik verfahren. Ausgangspunkt ist dann die Dichtematrix  $\hat{\rho}(t)$ , deren Zeitentwicklung aus der Liouville-Gleichung folgt  $i\hbar \dot{\hat{\rho}}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}]$ .

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

$$n(\mathbf{R}, t) = \langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(t) | \mathbf{R} \rangle = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tilde{f}_1(\mathbf{R}, \mathbf{k}, t)$$

$$n(\mathbf{k}, t) = \langle \mathbf{k} | \hat{\rho}(t) | \mathbf{k} \rangle = \int d^3R \tilde{f}_1(\mathbf{R}, \mathbf{k}, t)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{R},t) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} \tilde{f}_1(\mathbf{R},\mathbf{k},t),$$

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 außer als konzeptionelle Idee bislang wenig praktische Bedeutung gefunden.



## 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

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi_S(t) = H(t) \psi_S(t) \quad \leftrightarrow \quad \psi_S(t) = U(t, t_0) \psi_S(t_0)$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0) \quad ; \quad U(t_0, t_0) = 1$$

$$\Rightarrow \quad U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') U(t', t_0) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t')} .$$

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

$$O_H(t) \equiv U^+(t, t_0) O_S(t) U(t, t_0)$$

$$\psi_H = U^+(t, t_0) \psi_S(t) = \psi_S(t_0) .$$

Erwartungswerte sind in beiden Bildern gleich,  $\langle 0 \rangle = \langle \psi_H(t) | O_H(t) | \psi_H(t) \rangle = \langle \psi_S(t_0) | O_S | \psi_S(t_0) \rangle$ .

Die Operatoren erfüllen die Heisenberg-Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} O_H(t) = [O_H(t), H_H(t)] + i\hbar U^+(t, t_0) \left( \frac{\partial}{\partial t} O_S(t) \right) U(t, t_0) .$$

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, explizit geschrieben

$$O_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} O_S(t) e^{-iH_0 t/\hbar} \quad , \quad \psi_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \psi_S(t)$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{dt} O_I(t) = [O_I(t), H_0] + i\hbar e^{iH_0 t/\hbar} \left( \frac{\partial}{\partial t} O_S(t) \right) e^{-iH_0 t/\hbar} .$$

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 folgende Störentwicklungen.

**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 die Änderung der Energie gegeben ist durch

$$H_I(t) = - \int d^3r F(\mathbf{r}, t) Q(\mathbf{r})$$

Beispiele: Ein elektrisches Potential  $\phi$  koppelt an die Ladungsdichte  $e \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$ , 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 “linear response” Funktion, 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  $\chi$  durch Eigenschaften des *ungestörten Systems* aus.

Bei räumlicher und zeitlicher Translationsinvarianz wird Fourier-transformiert  $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \rightarrow \chi(\mathbf{k}, \omega)$  und die oben geschriebene Faltungsrelation wird

$$\langle \delta O(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \chi(\mathbf{k}, \omega) F(\mathbf{k}, \omega)$$

### 8.3 Fluktuations-Dissipations-Theorem

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  $\chi$  weiter auswerten, indem wir Energieeigenzustände  $H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$  einschieben

$$\Rightarrow \chi(t-t') = \frac{i}{\hbar} \frac{\theta(t-t')}{Z_0} \sum_{nn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 [e^{i(E_n - E_{n'})(t-t')/\hbar} - e^{-i(E_n - E_{n'})(t-t')/\hbar}].$$

Nach Fouriertransformation 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

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega); \quad \chi'(-\omega) = \chi'(\omega) \quad ; \quad \chi''(-\omega) = -\chi''(\omega)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{Z_0} \sum_{nn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 \left[ \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) - \delta\left(\omega - \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) \right]$$

$$= \frac{\pi}{\hbar} \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{Z_0} \sum_{nn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right)$$

$$\chi'(\omega) = -\frac{1}{Z_0} \sum_{nn'} \frac{P}{E_n - E_{n'} - \hbar \omega} (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_{n'}}) |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2.$$

## Fluktuationen

In der Quantenmechanik, wo die Ordnung der Operatoren eine Rolle spielt, ist die Korrelationsfunktion durch die symmetrisierte Form definiert

$$\langle \delta Q(t) \delta Q(t') \rangle \rightarrow G(t-t') = \frac{1}{2} \text{tr} \{ \rho_0 [\delta Q(t) \delta Q(t') + \delta Q(t') \delta Q(t)] \}.$$

Nach Fourier-Transformation erhalten wir

$$G(\omega) \equiv \langle \delta Q \delta Q \rangle_{\omega} = \pi \frac{1 + e^{-\beta \hbar \omega}}{Z_0} \sum_{nn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right).$$

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  $\chi$  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  $i \hbar \text{tr} \{\dot{\rho} H\} = \text{tr} \{[H, \rho] H\} = \text{tr} \{\rho [H, H]\} = 0$ .

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle E(t) \rangle = -\langle Q(t) \rangle \dot{F}(t) = - \int dt' \chi(t-t') F(t') \dot{F}(t)$$

$$\text{und } \Delta E = \int dt \frac{d}{dt} \langle E(t) \rangle = \int d\omega (-i\omega) \chi(\omega) |F(\omega)|^2 = \int d\omega \omega \chi''(\omega) |F(\omega)|^2 .$$

$\Delta E \geq 0$  nimmt zu, d.h.  $\chi''$  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  $\omega$ -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  $1/(x-i0) = P/x + i\pi\delta(x)$

$$\chi(\omega + i0) = \oint \frac{d\omega'}{2\pi i} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega - i0} = P \int \frac{d\omega'}{2\pi i} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} + \frac{\pi\chi(\omega)}{2\pi}$$

$$\Rightarrow \chi(\omega) = \frac{P}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} .$$

Eine Zerlegung nach Real-und Imaginärteil liefert die Kramers-Kronig-Relationen

$$\text{Re } \chi(\omega) = \chi'(\omega) = \frac{P}{\pi} \int d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega}$$

$$\text{Im } \chi(\omega) = \chi''(\omega) = - \frac{P}{\pi} \int d\omega' \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} .$$

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.  $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}$

$$\Rightarrow \quad \langle j_\alpha(\omega) \rangle = \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta}(\omega) \frac{i\omega}{c} A_\beta(\omega) \quad \mathbf{A}(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \mathbf{A}(\omega) .$$

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 linear Response finden wir dann auch 2 Terme

$$\langle j_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle = -\frac{e^2}{mc} \langle \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \rangle A_\alpha(\mathbf{r}, t) + \sum_\beta \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3r' \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \frac{1}{c} A_\beta(\mathbf{r}', t') .$$

Dabei ist  $\langle \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \rangle = n(\mathbf{r}, t)$  die Dichte der Elektronen, während die Responsefunktion  $\chi$  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

$$\langle j_{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) \rangle = -\frac{e^2}{mc} n A_{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) + \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) \frac{1}{c} A_{\beta}(\mathbf{k}, \omega)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{i\omega} \left[ -\frac{e^2}{m} n \delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) \right].$$

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  $\omega$ -Abhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit (ein Faktor 2 berücksichtigt den Spin)

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_{\alpha\beta}(\omega) &= \frac{2e^2}{\hbar\omega m^2} \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \text{tr} \left\{ \rho_0 [p_{\alpha I}(t), p_{\beta I}(t')] \right\} \theta(t-t') \\ &= \frac{2e^2}{\hbar\omega m^2} \text{Re} \sum_{nn'} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \left\{ \langle n | \rho_0 e^{iH_0 t/\hbar} p_{\alpha} e^{-iH_0 t/\hbar} | n' \rangle \langle n' | p_{\beta} | n \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle n' | \rho_0 p_{\beta} | n \rangle \langle n | e^{iH_0 t/\hbar} p_{\alpha} e^{-iH_0 t/\hbar} | n' \rangle \right\} \\ &= \frac{2e^2}{\omega m^2} \text{Re} \sum_{nn'} (-) \langle n | p_{\alpha} | n' \rangle \langle n' | p_{\beta} | n \rangle \frac{f(E_n) - f(E_{n'})}{i(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) - \eta}. \end{aligned}$$

Wir betrachten außerdem ein isotropes System. D.h.  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma \delta_{\alpha\beta}$ ;  $\langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle = \dots$

$$\Rightarrow \text{Re } \sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3\omega m^2} \sum_{nn'} \langle n | \mathbf{p} | n' \rangle^2 \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) [f(E_n) - f(E_{n'})],$$

und ein entartetes Elektronengas, d.h.  $\hbar\omega, kT \ll E_F \Rightarrow [(f(E_n) - f(E_n + \hbar\omega)) / \hbar\omega] = \delta(E_n - E_F)$

$$\Rightarrow \text{Re } \sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2} \hbar \sum_{nn'} \delta(E_n - E_F) \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) |\langle n | \mathbf{p} | n' \rangle|^2.$$

Jetzt drücken wir die zweite  $\delta$ -Funktion wieder als Integral aus  $\text{Re} \int_0^\infty \frac{dt}{\pi\hbar} e^{i\omega t + iE_n t/\hbar - iE_n' t/\hbar}$

$$\Rightarrow \text{Re} \sigma(\omega) = \frac{2e^2}{3m^2} \text{Re} \int_0^\infty dt \sum_n \delta(E_n - E_F) \langle n | \mathbf{p}(t) \mathbf{p}(0) | n \rangle e^{i\omega t}.$$

Es bleibt eine Mittelung über die Richtung der Impulse auf der Fermi-Oberfläche. Mit Hilfe der Zustandsdichte pro Spin  $N(E_F) = \frac{1}{2} D(E_F)$  schreiben wir  $\sum_n \delta(E_n - E_F) \langle n | \dots | n \rangle = N(E_F) \langle \dots \rangle_{\text{FS}}$ . Damit wird die Gleichstromleitfähigkeit ausgedrückt durch die Diffusionskonstante

$$\text{Re} \sigma(\omega = 0) = 2e^2 N(E_F) D \quad \text{Einstein-Relation}$$

$$D = \int_0^\infty dt \frac{1}{3} \text{Re} \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle_{\text{FS}} \quad \text{Diffusionskonstante}$$

Für freie Elektronen gilt weiter  $N(E_F) = \frac{p_F m}{2\pi^2 \hbar^3 V}$  und  $n = \frac{4\pi}{3} \frac{p_F^3}{(2\pi\hbar)^3 V}$ . Schließlich nehmen

wir ein einfaches Relaxationsmodell an,  $\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle = e^{-t/\tau} v_F^2$ , und finden ein altbekanntes

$$\text{Ergebnis wieder } D = \frac{v_F^2 \tau}{3} \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}.$$

## 9. Phasenübergänge

### 9.1 Paramagnetismus

Wir betrachten zunächst  $N$  wechselwirkungsfreie Teilchen mit Spin  $S = 1/2$  und magnetischem Moment  $\mu_0$  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

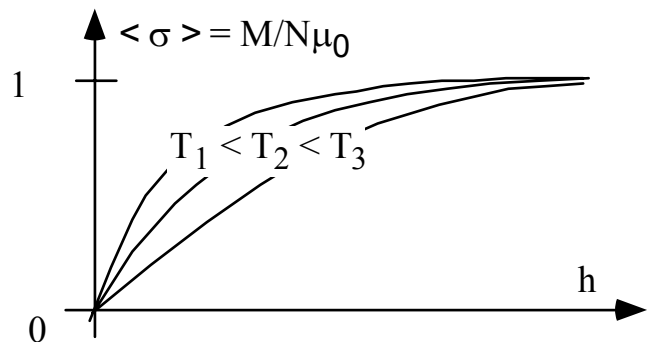
$$Z = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} e^{\beta h \sum_i \sigma_i} = \left( \sum_{\sigma = \pm 1} e^{\beta h \sigma} \right)^N = 2^N \cosh^N(\beta h)$$

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 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  $h_{\text{eff}}$  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 
$$H_{\text{MF}} = - \sum_i h_{\text{eff}} \sigma_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \langle \sigma \rangle^2 \quad \text{mit} \quad h_{\text{eff}} = h + \sum_j J_{ij} \langle \sigma \rangle .$$

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,

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H_{MF}} = e^{-\frac{1}{2} N J_0 \langle \sigma \rangle^2} \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta (h + J_0 \langle \sigma \rangle) \sum_i \sigma_i} = e^{-\frac{1}{2} N J_0 \langle \sigma \rangle^2} 2^N \cosh^N(\beta h + \beta J_0 \langle \sigma \rangle)$$

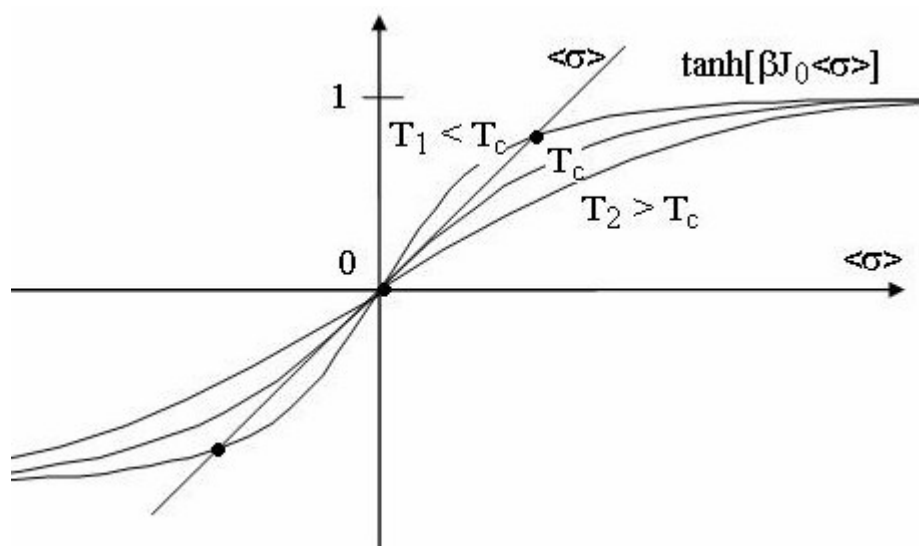
Die Gibbs'sche freie Energie ist nun

$$G(T, H) = -kT \ln Z = N kT \left\{ -\ln 2 - \ln \cosh[\beta(h + J_0 \langle \sigma \rangle)] \right\} + \frac{N J_0}{2} \langle \sigma \rangle^2.$$

Daraus folgt die Magnetisierung  $M(T, H) = -\partial G / \partial H$  bzw. der Mittelwert von  $\sigma$

$$\langle \sigma \rangle = \tanh[\beta(h + J_0 \langle \sigma \rangle)].$$

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.

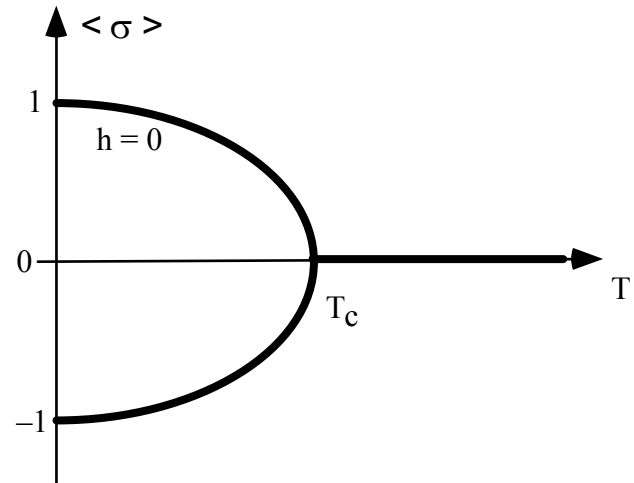


- Oberhalb der kritischen Temperatur,  $T > T_c$ , gibt es nur 1 Lösung:  $\langle \sigma \rangle = 0$ .
- Unterhalb der kritischen Temperatur,  $T < T_c$ , gibt es 3 Lösungen:  $\langle \sigma \rangle = 0$  und  $\langle \sigma \rangle = \pm \sigma_0$ , dabei sind nur  $\langle \sigma \rangle = \pm \sigma_0$  stabile Lösungen, dagegen ist  $\langle \sigma \rangle = 0$  instabil (s.u.).

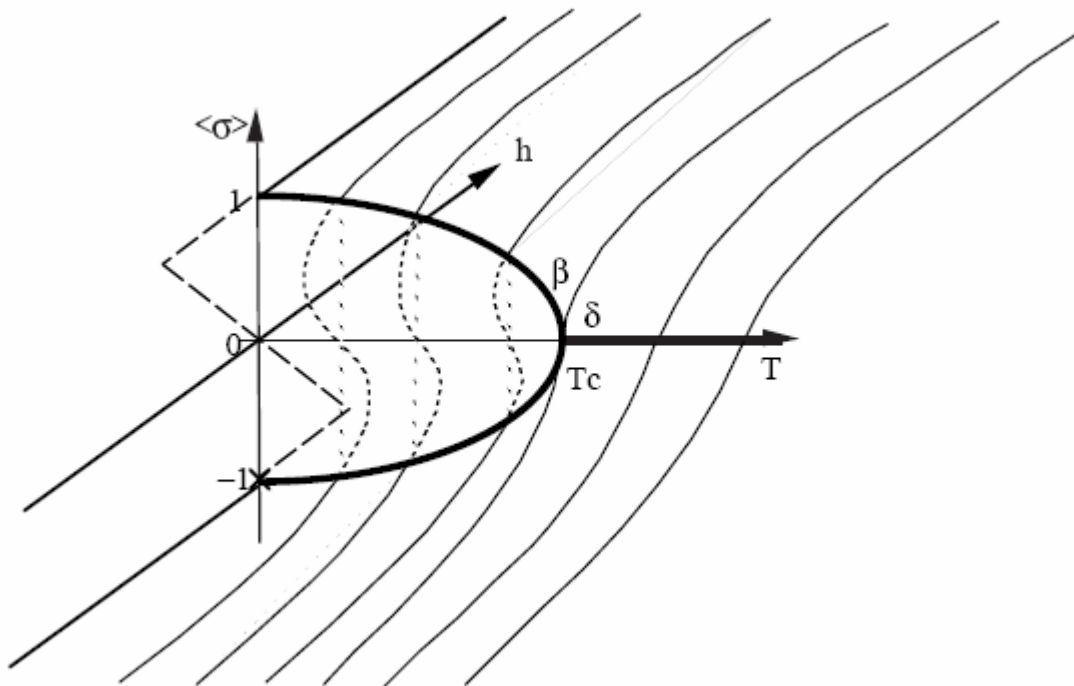
- Bei der **kritischen Temperatur**  $T_c$  ist die Gerade  $\langle \sigma \rangle$  gerade die Tangente der Funktion  $\tanh(\beta J_0 \langle \sigma \rangle)$  am Ursprung. Dies bedeutet dass  $\beta_c J_0 = 1$ , d.h.

$$\boxed{kT_c = J_0}.$$

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



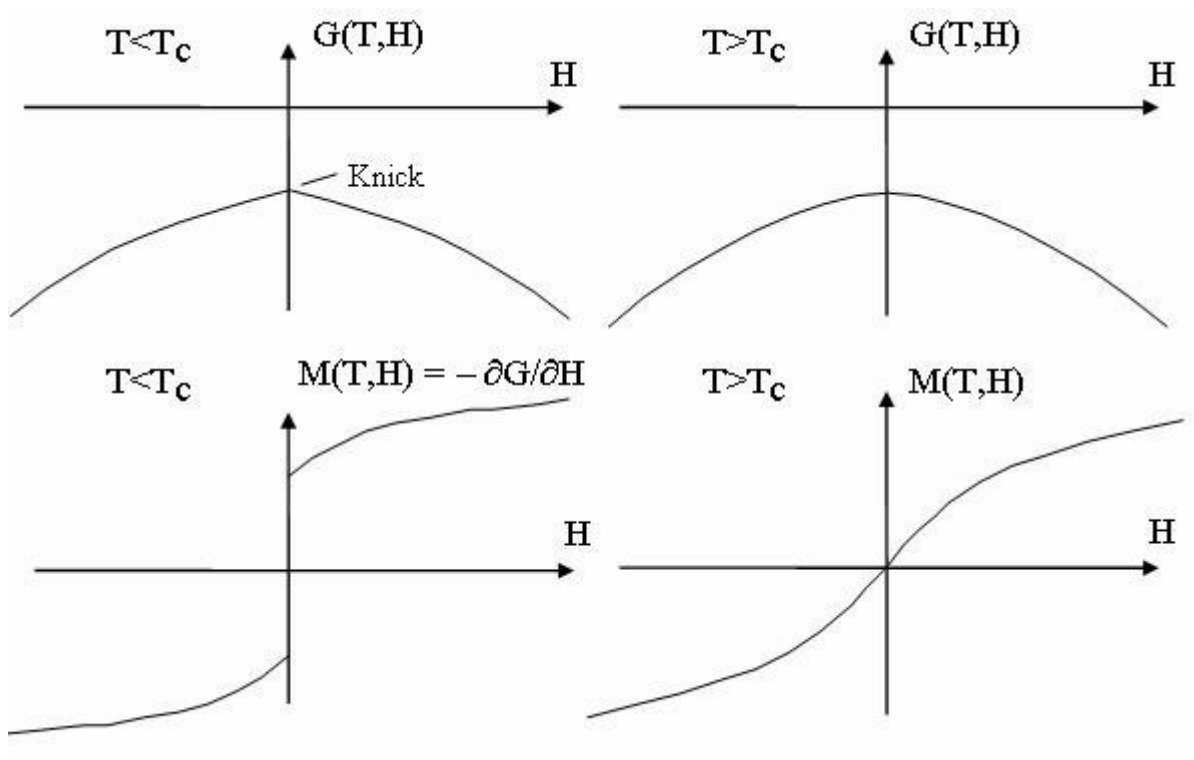
Die ausgezogenen Linien sind die stabilen Lösungen, die gestrichelten Lösungen bezeichnen instabile bzw. metastabile Lösungen.

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



$$G(T,H) = + N kT \left\{ -\ln 2 + \frac{1}{2} \ln(1 - \langle \sigma(T,H) \rangle^2) \right\} + \frac{N}{2} kT_c \langle \sigma(T,H) \rangle^2 .$$

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  $\beta h$  auf

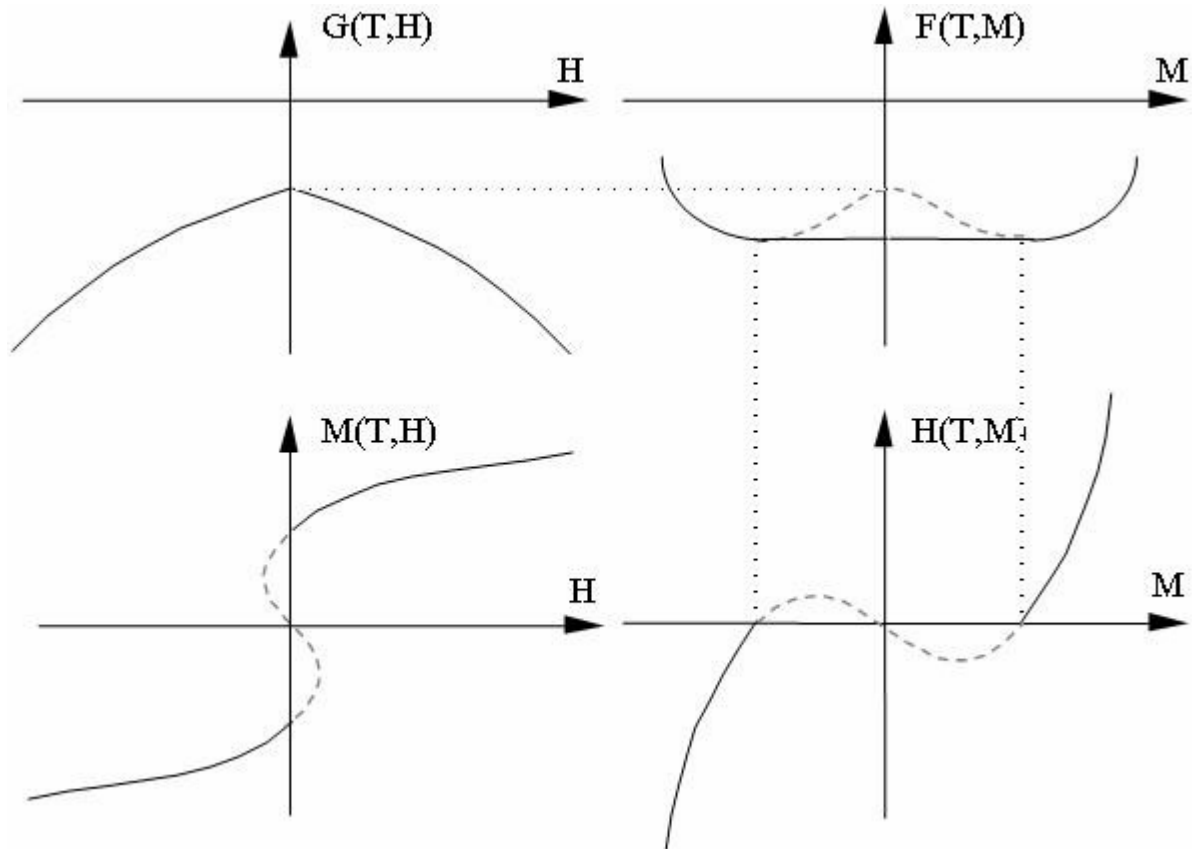
$$\beta h = \text{Arth} \langle \sigma \rangle - \beta J_0 \langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{1 - \langle \sigma \rangle} - \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle .$$

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. Dies zeigt dann auch, welche Zweige von  $M(H)$  thermodynamisch stabil und welche instabil (oder metastabil) sind.



### Singuläres Verhalten am Phasenübergang

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.

a) Für  $h = 0$  und  $T < T_c$  gilt dann  $\langle \sigma \rangle^2 = -3\varepsilon$ . Unterhalb  $T_c$  wächst der Ordnungsparameter wie die Wurzel  $\langle \sigma \rangle \propto (-\varepsilon)^\beta$ . Der Exponent, mit  $\beta$  bezeichnet, 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 aus 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  $\gamma$  und  $\gamma'$ ,

$$\chi_T \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\gamma} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\gamma'} & \text{für } T < T_c \end{cases} . \quad \text{Dann gilt in MFA} \quad \boxed{\gamma = \gamma' = 1} .$$

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

$$C_H = \begin{cases} 0 & \text{für } T > T_c \\ \frac{3}{2} N k [1 + O(\varepsilon)] & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

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. Entsprechend der Definition, die unten gegeben wird, ist der Wert des entsprechenden kritischen Exponenten  $\boxed{\alpha = \alpha' = 0}$ .

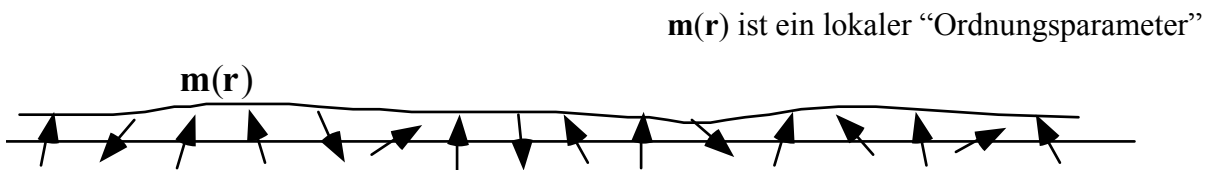
**Kritik an der Molekularfeld-Näherung:** Die Fluktuationen sind nicht (ausreichend) berücksichtigt. Sie sind besonders groß dicht bei  $T_c$ . Dies hat zur Folge, dass das kritische Verhalten und damit die Werte der kritischen Exponenten i. A. nicht korrekt beschrieben sind.

### 9.3 Die Landau-freie-Energie

#### 1. Das freie-Energiefunktional

Das Landau-freie-Energiefunktional 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-Energiefunktional  
 $W = e^{S(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\})/k}$               gegebenes  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$               für  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$

Das “freie-Energiefunktional”  $F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r}), \mathbf{h}\})$  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 Kon-

figurationen 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-Energiefunktional  $F$  kann wiederum als Raumintegral eines freie-Energiedichtefunktionals  $f$  geschrieben werden

$$F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}, \mathbf{h}) = \int d^d r f(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}, \mathbf{h}) .$$

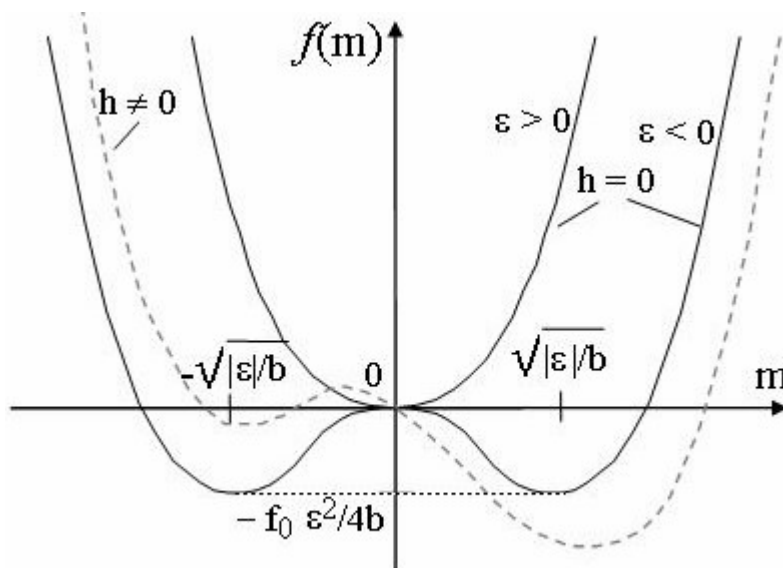
I. A. kennen wir das freie-Energiefunktional nicht, aber in der Nähe des Phasenüberganges, wo  $m(\mathbf{r})$  klein ist, können wir es durch eine **Entwicklung** ausdrücken, die weitgehend durch allgemeine Überlegungen und Symmetrien festgelegt ist. Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst ein 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 muss gelten

$$f(\{m(\mathbf{r})\}, h) = f_N + f_0 \left\{ \frac{a(T)}{2} m^2(\mathbf{r}) + \frac{b(T)}{4} m^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \xi_0^2 |\nabla m(\mathbf{r})|^2 \right\} - h \cdot m(\mathbf{r}) .$$

#### 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.  $\xi_0$  definiert eine natürliche Längenskala.
- (4) Für  $h \neq 0$  kommt ein Feld-Term hinzu, der linear an  $m$  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.  $f_0$  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  $a(T)$  negativ wird. 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

$$a(T) = \frac{T-T_c}{T_c} \equiv \varepsilon .$$

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

$$m_0(h, T_c) = \sqrt[3]{h/b(T)f_0} \Rightarrow \delta = 3 .$$

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

$$C_{H=0} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \begin{cases} C_N & \text{für } T > T_c \\ C_N + \frac{V f_0}{2b} \frac{T}{T_c^2} & \text{für } T < T_c \end{cases} \Rightarrow \alpha = \alpha' = 0 .$$

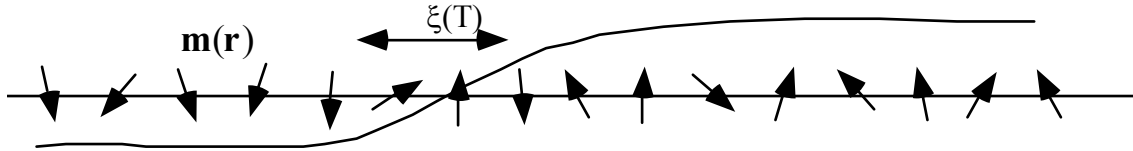
Alle kritischen Exponenten, die wir hier finden, sind also dieselben wie die der MFA des Ising Modells.

In der Landau'schen freie-Energiefunktional-Beschreibung können wir auch **inhomogene Lösung** beschreiben, z.B. eine Wand, 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

$$m(x) = m_0 \tanh \frac{x}{2 \xi(T)} \quad \text{mit} \quad m_0 = \sqrt{|\varepsilon|/b} \quad ; \quad \xi(T) = \xi_0 / \sqrt{2\varepsilon} .$$



Die Skala der räumlichen Variationen  $\xi(T)$  divergiert beim Phasenübergang.

### 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-Energiefunktional 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



$$\begin{aligned} \langle \delta m(\mathbf{k}) \delta m(\mathbf{k}') \rangle &= \frac{1}{Z_0} \left[ \prod_{\mathbf{k}''} \int dm(\mathbf{k}'') \right] \delta m(\mathbf{k}) \delta m(\mathbf{k}') e^{-\beta \frac{f_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} (A + \xi_0^2 \mathbf{k}^2) |\delta m(\mathbf{k})|^2} \\ &= \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} \frac{kT}{f_0 (A + \xi_0^2 \mathbf{k}^2)} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow G(\mathbf{r}) &= \langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{0}) \rangle = \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \langle \delta m(\mathbf{k}) \delta m(-\mathbf{k}) \rangle \\ &= \frac{kT}{f_0 \xi_0^2} \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{k^2 + 1/\xi^2(T)} \\ &= \frac{kT}{f_0 \xi_0^2} \frac{r^{2-d}}{(2\pi)^d} \int d^d \Omega q^{d-1} dq \frac{e^{iq\Omega}}{q^2 + r^2/\xi^2(T)} \quad \text{mit } r = |\mathbf{r}|, q = k r, \Omega = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{k r} \end{aligned}$$

$d^d \Omega$  beschreibt die Winkelintegration in  $d$  Dimensionen, und es wurde eine temperaturabhängige Korrelationslänge  $\xi(T) = \xi_0 / \sqrt{A}$  eingeführt, d.h.

$$\xi(T) = \begin{cases} \xi_0 / \sqrt{\varepsilon} & \text{für } T > T_c \\ \xi_0 / \sqrt{2|\varepsilon|} & \text{für } T < T_c \end{cases}.$$

Sie divergiert nahe  $T_c$  wie  $\xi(T) \sim \varepsilon^{-\nu}$ . Der so definierte kritische Exponent ist in der betrachteten

Näherung  $\boxed{\nu = \frac{1}{2}}$ .

Für 3 Dimensionen ist das Integral bekannt, da es die Form des abgeschirmten Coulomb-Potentials (Yukawa Potential) hat. 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  $\alpha$  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 Längenskala 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  $\eta$

$$G(r, T_c) \propto r^{2-d-\eta}.$$

In der betrachteten Näherung gilt  $\eta = 0$ .

(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 Energiefunktionals 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 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)

$$\xi_0 \approx \hbar v_F / kT_c, \quad f_0 \approx D(\varepsilon_F) (kT_c)^2, \quad b \approx 1, \quad T_c \approx 10\text{K}, \quad E_F = kT_F \approx k 10^4 \text{K}$$

$$\Rightarrow \frac{kT_c}{f_0 \xi_0^3} b = \frac{(kT_c)^4}{\hbar^3 v_F^3 D(\varepsilon_F) (kT_c)^2} \approx \left( \frac{kT_c}{E_F} \pi \right)^2 \leq 10^{-5}$$

Hier haben wir die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Kante durch den früher hergeleiteten Ausdruck  $D(\varepsilon_F) = \frac{m^2 v_F}{2\pi^2 \hbar^3}$  ausgedrückt. Daraus folgt, dass kritische Fluktuation erst extrem nahe bei  $T_c$  für  $|\varepsilon| \leq \left(\frac{kT_c}{E_F} \pi\right)^4 \leq 10^{-10}$  wichtig werden. Dagegen gilt dies für 2-dimensionale Supraleiter schon für  $\varepsilon \leq \frac{kT_c}{E_F} \leq 10^{-3}$ . 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  $\alpha_{ij}$  ein symmetrieabhängiger Tensor ist. In isotropen Systemen und kubischen Kristallen gilt  $\alpha_{ij} = \delta_{ij}$ . In kubischen Kristallen ist auch ein quartischer Term wie  $\frac{1}{4} b' \sum_{\nu=1}^n m_\nu^4$  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.

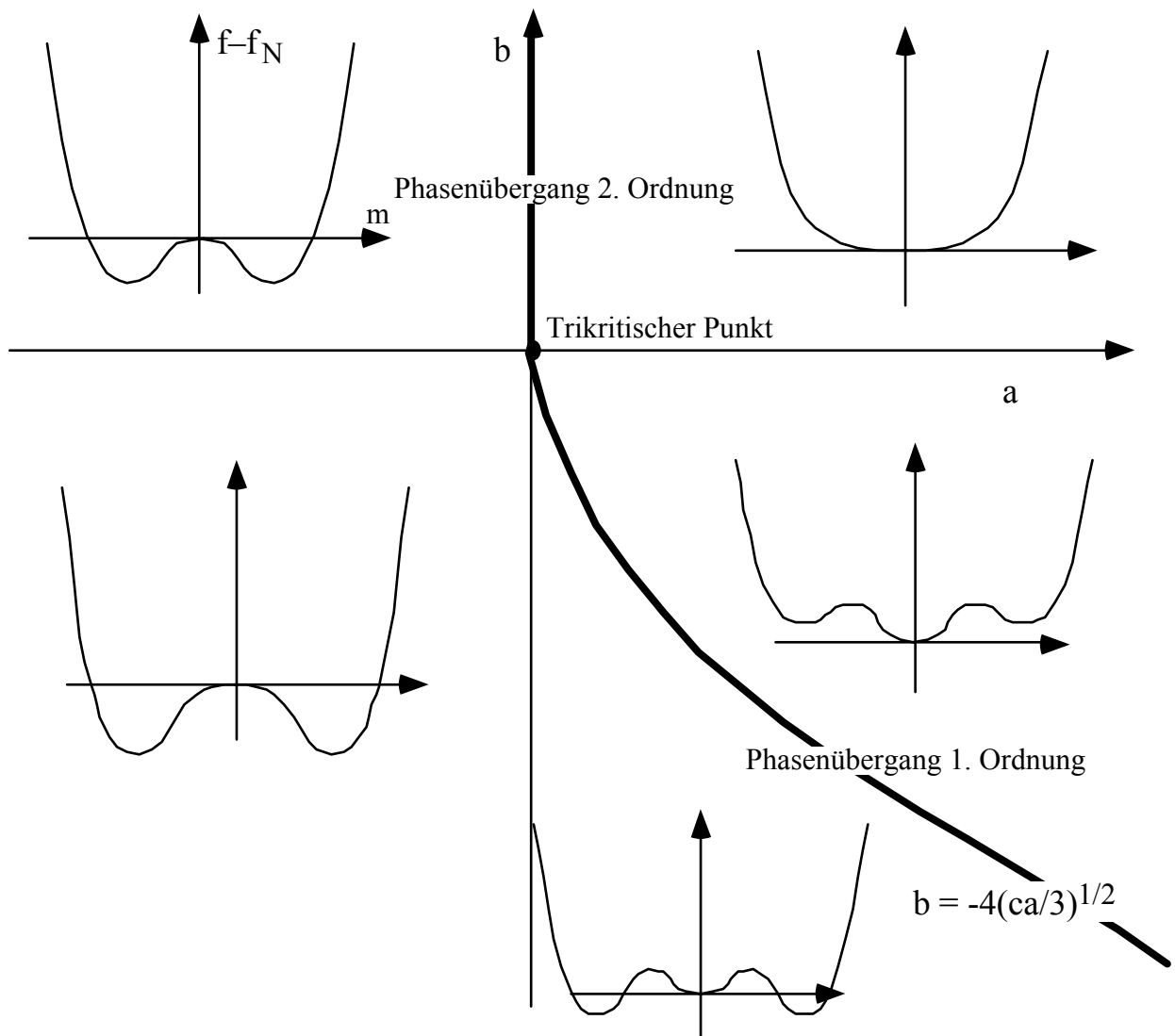
Weitere Beispiele mit zunehmend komplexem Ordnungsparameter sind **flüssige Kristalle, superflüssiges  $^3\text{He}$ , ...**

## 6. Phasenübergang 1. Ordnung

Wenn der Koeffizient  $b$  negativ ist, muss die Entwicklung des Funktionals weiter getrieben werden, bis ein Form gefunden ist, die garantiert ist, dass  $f(m \rightarrow \pm\infty, h) \rightarrow \infty$ . Dies ist für  $c > 0$

$$f(\{m(\mathbf{r})\}, h) = f_N + f_0 \left\{ \frac{a(T)}{2} m^2(\mathbf{r}) + \frac{b(T)}{4} m^4(\mathbf{r}) + \frac{c(T)}{6} m^6(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \xi_0^2 |\nabla m(\mathbf{r})|^2 \right\} - h \cdot m(\mathbf{r}).$$

Damit ergibt sich nun für  $c > 0$  folgendes Bild, abhängig vom Vorzeichen von  $a(T)$  und  $b(T)$



Beim Phasenübergang 1. Ordnung findet ein diskontinuierlicher Übergang von  $m = 0$  zu  $m \neq 0$  statt.

## 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')

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J \sigma_i \sigma_j \quad .$$

Übergangstemperatur:

Die exakte Lösung liefert  $\sinh \frac{2J}{kT_c} = 1$ , 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:

$$C_H(T, H=0) = -\frac{2k}{\pi} \left(2 \frac{J}{kT_c}\right)^2 \ln \left| \frac{T - T_c}{T} \right| + \text{regulär} .$$

Die spezifische Wärme divergiert logarithmisch bei  $T_c$ , d.h. der kritische Exponent bleibt  $\alpha = 0$  .

Magnetisierung:

$$\langle \sigma(T, H=0) \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für } T > T_c \\ \left[1 - 1/\sinh^4(2J/kT)\right]^{1/8} & \text{für } T \leq T_c \end{cases} \Rightarrow \underline{\beta = 1/8} .$$

### 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

$$F = \int d^d r \left\{ f_0 \left[ \frac{\epsilon}{2} m^2 + \frac{1}{2} \xi_0^2 (\nabla m)^2 \right] - m h \right\} .$$

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

$$F = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f_0}{2} [(\varepsilon + \mathbf{k}^2) |m(\mathbf{k})|^2] - m(\mathbf{k}) h(-\mathbf{k}) \right\} \equiv \frac{1}{2} (m, J m) - (m, h)$$

$$\text{und } Z = \int Dm(\mathbf{r}) e^{-\beta F(\{m(\mathbf{r})\})} = \left( \prod_{\mathbf{k}} \int dm(\mathbf{k}) \right) e^{-\beta F(\{m(\mathbf{k})\})}.$$

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

$$\sqrt{\det(\beta J)} = \sqrt{\prod_{\mathbf{k}} \beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)} = \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln[\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] \right\} = \exp \left\{ \frac{1}{2} V \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \ln[\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] \right\},$$

$$\text{und } \frac{1}{2} (h, J^{-1} h) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)} |h(\mathbf{k})|^2.$$

$$\text{Für } h = 0 \text{ gilt also } Z = c \exp \left\{ -\frac{1}{2} V \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \ln[\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] \right\}$$

$$\text{und } G(T, H=0) = \frac{1}{2} kT V \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \ln[\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] = G^{\text{reg}} + \frac{1}{2} kT_c V \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \ln(\varepsilon + \mathbf{k}^2).$$

Damit wird die Wärmekapazität

$$C = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = C^{\text{reg}} + \frac{k}{2} V \int_{|\mathbf{k}|=k_c} \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \frac{1}{(\varepsilon + \mathbf{k}^2)^2}.$$

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  $\varepsilon$

$$C \approx \text{const} \Rightarrow \alpha = 0.$$

D.h. nur für  $d \geq 4$  finden wir das Molekularfeld-Ergebnis.

## 9.5 Kritische Exponenten und Universalitätsklassen

Beim Phasenübergang sind mehrere physikalische Größen singular. Verschiedene Größen  $f(\varepsilon)$  verhalten sich am Phasenübergang wie  $f(\varepsilon) \sim |\varepsilon|^\lambda$ . Dann wird  $\lambda$  kritischer Exponent genannt. Mathematisch genauer definiert man:

Wenn  $\lambda \equiv \lim_{|\varepsilon| \rightarrow 0} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln |\varepsilon|}$  existiert, dann ist  $\lambda$  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  $T < T_c$

$$\text{Magnetisierung} \quad m \sim |\varepsilon|^\beta \qquad \text{Dichteunterschied} \quad \rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{gas}} \sim |\varepsilon|^\beta.$$

– spezifische Wärme

$$C_{H=0} \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\alpha} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\alpha'} & \text{für } T < T_c \end{cases}; H = 0 \qquad C_V \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\alpha} & \text{für } T > T_c; \rho = \rho_{\text{gas}}(T) \\ |\varepsilon|^{-\alpha'} & \text{für } T < T_c; \rho = \rho_{\text{fl}}(T) \end{cases}.$$

– Response Funktionen

$$\begin{array}{cc} \text{Suszeptibilität} & \text{Kompressibilität} \\ \chi_T \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\gamma} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\gamma'} & \text{für } T < T_c \end{cases}; H = 0 & \kappa_T \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\gamma} & \text{für } T > T_c; \rho = \rho_{\text{gas}}(T) \\ |\varepsilon|^{-\gamma'} & \text{für } T < T_c; \rho = \rho_{\text{fl}}(T) \end{cases} \end{array}$$

– Korrelationsfunktion

$$G(\mathbf{r}) \equiv \langle \delta \mathbf{m}(\mathbf{r}) \delta \mathbf{m}(\mathbf{0}) \rangle \sim e^{-|\mathbf{r}|/\xi(T)} \quad \text{mit} \quad \xi(\varepsilon) \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\nu} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\nu'} & \text{für } T < T_c \end{cases}.$$

Bei  $T_c$  divergiert die Korrelationslänge  $\xi(T) \rightarrow \infty$ . Dort gilt  $G(\mathbf{r}) \sim |\mathbf{r}|^{-d+2-\eta}$ .

– kritischer Exponent bei  $T_c$

$$h \sim |m|^\delta \operatorname{sgn}(m) \qquad p - p_c \sim (\rho - \rho_c)^\delta \operatorname{sgn}(\rho - \rho_c)^\delta.$$

### 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

$$\gamma' \geq \beta(\delta - 1) \qquad \text{Widom}$$

$$\gamma(\delta + 1) \geq (2 - \alpha)(\delta - 1)$$

$$(2 - \eta)\nu \geq \gamma \qquad \text{Fisher}$$

$$d\nu' \geq 2 - \alpha' \qquad \text{Josephson}$$

$$d\nu \geq 2 - \alpha$$

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	$\approx 0,12$	$\approx -0,06$	$-\varepsilon_d/(2-\varepsilon_d)$
$\beta$	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	$\approx 0,64$	$\approx 0,7$	$1/(2-\varepsilon_d)$
$\delta$	3	15	$\approx 5,0$		$(6-\varepsilon_d)/(2-\varepsilon_d)$
$\eta$	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, wie z.B. bei der Korrelationsfunktion bei  $T_c$ , abgespalten ist). Auch die Existenz eines Phasenübergangs hängt nur von  $n$  und  $d$  ab. Dafür ergibt sich folgendes Bild

