Thermodynamik und Statistik

SS 1999

W. Cassing
Institut für Theoretische Physik
Universität Giessen

Inhaltsverzeichnis

I Elementare Quantenmechanik der Vielteilchensysteme 7

1 Identische Teilchen **8**
1.1 Konzept identischer Teilchen . . . 8
1.2 Statistik . . . 10
1.3 Pauli-Prinzip für N identische Teilchen . . . 11
1.4 Zusammengesetzte Teilchen . . . 12

2 Teilchenzahldarstellung für Fermionen **13**
2.1 Darstellung im Konfigurationsraum . . . 13
2.2 Aufbau des Fock-Raumes . . . 15
2.3 Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren . . . 19
2.4 Observable in der Teilchenzahl-Darstellung für feste Teilchenzahl . . . 21
2.5 Anwendungsbeispiele . . . 23

3 Teilchenzahl-Darstellung für Bosonen **26**
3.1 Darstellung im Konfigurationsraum . . . 26
3.2 Fock-Raum für Bosonen . . . 26
3.3 Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren . . . 27
3.4 Observable . . . 29
3.5 Anwendungsbeispiele . . . 29

4 Quantisierung des Strahlungsfeldes: Photonen **31**
4.1 Energie des klassischen Strahlungsfeldes . . . 31
4.2 Quantisierung . . . 33
4.3 Wechselwirkung von Strahlungsfeld und Materie . . . 34
4.4 Die 0. Näherung . . . 35
4.5 Absorption und Emission von Photonen . . . 35

II Grundlagen der statistischen Physik 40

5 Konzept der statistischen Gesamtheit **41**
5.1 Mikro- und Makrozustände . . . 41
5.2 Der statistische Operator . . . 42
5.3 Statistische Mittelwerte . . . 43
5.4 Die klassische Dichtefunktion ρ_{kl} . . . 45

5.5 Zusammenfassung 48

6 Statistische Definition der Entropie 49
6.1 Entropie als Maß für fehlende Information 49
6.2 Ein einfaches Beispiel 50
6.3 Zeitliche Änderung der Entropie 51
6.4 Zeitumkehr-Invarianz: Mikro-Reversibilität und Makro-Irreversibilität . . . 55
6.5 Die Postulate der statistischen Mechanik 57

7 Statistische Gesamtheiten im Gleichgewicht 59
7.1 Die uniforme Gesamtheit 59
7.2 Die mikrokanonische Gesamtheit 59
7.3 Die kanonische Gesamtheit 61
7.4 Großkanonische Gesamtheit 62
7.5 Der allgemeine Fall 63
7.6 Ergänzungen 63

8 Unabhängige identische Teilchen 66
8.1 Vorbemerkungen 66
8.2 Mittlere Besetzungszahlen der Einteilchen-Zustände 66
8.3 Mittelwerte 68
8.4 Der klassische Grenzfall 68

9 Statistische Mechanik und Thermodynamik 71
9.1 Temperatur: Wärmeaustausch 71
9.2 Chemisches Potential: Teilchenaustausch 74
9.3 Druck: Volumenaustausch, äußere Arbeit 76
9.4 Einfache Beispiele 78
9.5 Einstellung des Gleichgewichts 80
9.6 Thermodynamische Potentiale 81
9.7 Die Hauptsätze der Thermodynamik 84
9.8 Spezifische Wärme 88
9.9 Thermischer Ausdehnungskoeffizient 89
9.10 Das klassische ideale Gas 91

10 Kleine Abweichungen vom Gleichgewicht 92
10.1 Einführung 92
10.2 Fluktuationen 92
10.3 Thermodynamische Störungstheorie 95
10.4 Linear-Response 98
10.5 Beispiele 99
10.6 Fluktuations-Dissipations-Theorem 101
10.7 Verallgemeinerung des klassischen Gleichverteilungssatzes 104
10.8 Beispiele 106

III Anwendungen der Statistischen Mechanik 107

11 Das ideale Fermi-Gas 108
11.1 Fermi-Verteilung . . . 108
11.2 Innere Energie und Teilchenzahl bei niedrigen Temperaturen $T \neq 0$. . . . 109
11.3 Entartung des Fermi-Gases . . . 111
11.4 Zustandsgleichung . . . 111
11.5 Schwankungen der mittleren Besetzungszahl . . . 112
11.6 Glühemission . . . 112

12 Das ideale Bose-Gas 115
12.1 Bose-Verteilung . . . 115
12.2 Schwankungen der mittleren Besetzungszahl . . . 116
12.3 Bose-Einstein-Kondensation . . . 116
12.4 Innere Energie und spezifische Wärme . . . 119
12.5 Photonen . . . 120
12.6 Detailed Balance . . . 122
12.7 Phononen in Festkörpern . . . 123

13 Magnetische und elektrische Eigenschaften der Materie 127
13.1 Definitionen . . . 127
13.2 Theorem von Bohr - van Leeuwen . . . 128
13.3 Paramagnetismus . . . 128
13.4 Klassische Theorie des Paramagnetismus und der Orientierungspolarisation 131
13.5 Magnetische Kühlung . . . 131
13.6 Negative Temperaturen . . . 132

IV Nichtgleichgewichts - Dynamik 134

14 Kinetische Theorien für Fermionen 135
14.1 Der Dichtematrix - Formalismus . . . 135
14.2 Separation von Korrelationsfunktionen . . . 137
14.3 Entwicklung in einer Einteilchenbasis . . . 139
14.4 Erhaltungssätze . . . 140
14.5 Die Vlasov Gleichung . . . 142
14.6 Der Stoßterm nach Uehling-Uhlenbeck . . . 144
14.7 Die Vlasov-Uehling-Uhlenbeck Gleichung . . . 148
14.8 Stoßraten, mittlere freie Weglänge . . . 149

Einführung

Im Rahmen der klassischen Mechanik ist es prinzipiell möglich, die zeitliche Entwicklung eines Systems von N Teilchen durch Lösen der Bewegungsgleichungen (3N) vollständig und eindeutig zu berechnen, wenn die Anfangsbedingungen (6N) bekannt sind. Unter Teilchen verstehen wir – je nach der physikalischen Problemstellung – sowohl Elementarteilchen wie Elektronen, Protonen etc. als auch zusammengesetzte Teilchen wie Atome, Moleküle, Ionen. Für makroskopische Dimensionen (Teilchenzahl $\approx 10^{23}$) wird das obige Verfahren der Lösung von Bewegungsgleichungen fragwürdig:

1. Die Lösung von 3N gekoppelten Differentialgleichungen wird für große Werte N praktisch undurchführbar.

2. Die notwendige Kenntnis der 6N Anfangsbedingungen würde eine Unzahl von Messungen erfordern.

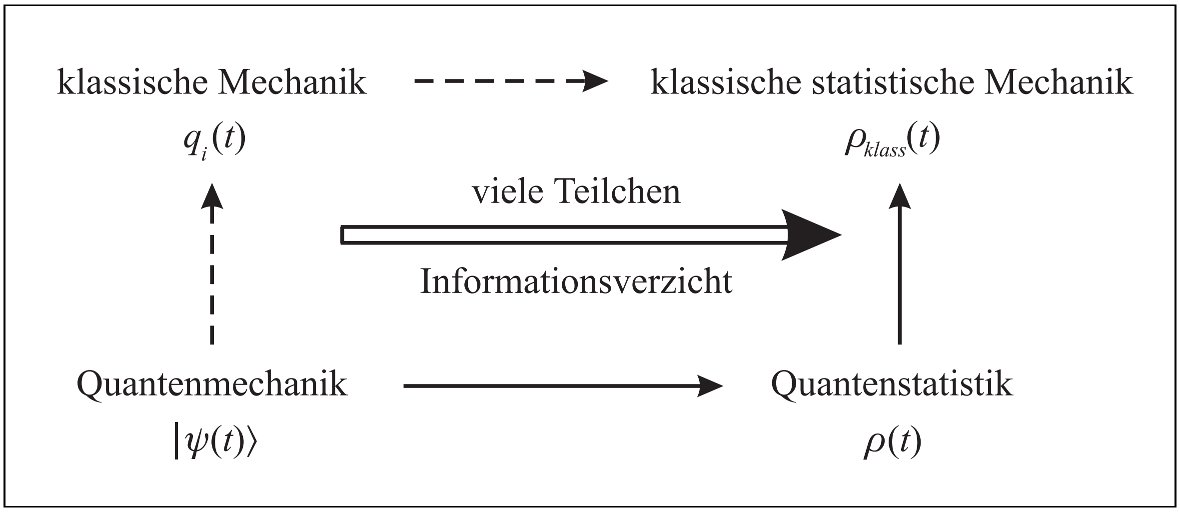
3. Die Lösung der Bewegungsgleichungen liefert überflüssige Information: interessant (weil leicht meßbar und/oder gezielt veränderbar) sind makroskopische Eigenschaften wie Volumen, Druck, Temperatur, elektrischer Widerstand, Polarisation, Magnetisierung etc., nicht jedoch Position und Geschwindigkeit eines jeden einzelnen Teilchens.

Dem Ziel der Berechnung makroskopischer Eigenschaften von Systemen mit sehr vielen Teilchen auf der Basis des mikroskopischen Aufbaus der Materie dient die statistische Mechanik. Angelpunkt ist das Konzept der **statistischen Gesamtheit:** anstelle des tatsächlich vorliegenden Systems betrachtet man eine große Anzahl von Kopien dieses Systems, die sich in allen möglichen Zuständen befinden können, welche die vorgegebenen makroskopischen Bedingungen (*z.B.* konstante Gesamtenergie für ein abgeschlossenes System) erfüllen. Eine statistische Geamtheit ist dann charakterisiert durch die Angabe der Wahrscheinlichkeiten, mit der die mit den makroskopischen Bedingungen verträglichen Zustände (oft auch **Mikrozustände** genannt) in der Gesamtheit vertreten sind. Makrokopische Eigenschaften, die eine zeitliche und räumliche Mittelung über das betrachtete System implizieren, werden dann als Mittelwerte über die statistische Gesamtheit verstanden. Das Konzept der statistischen Gesamtheit setzt zusammen mit den klassischen Bewegungsgleichungen den Rahmen der klassischen statistischen Mechanik.

Die Grenzen der klassischen statistischen Mechanik liegen dort, wo die Teilchen des zu untersuchenden Systems nach den Gesetzen der Quantentheorie beschrieben werden müssen, denen grundsätzlich (unabhängig davon, ob das System aus sehr vielen oder nur einigen wenigen besteht) Wahrscheinlichkeitscharakter anhaftet. Selbst bei maximaler Information über das System, *d.h* bei Kenntnis der Wellenfunktion Ψ, erhalten wir nur Wahrscheinlichkeitsaussagen über eine Gesamtheit von Systemen, welche gleichartig und in gleicher Weise vollständig präpariert sind. Wir sprechen in diesem Fall von einer reinen Gesamtheit. Häufig – insbesondere im Fall vieler Teilchen – kennen wir den Zustand des Systems nicht vollständig, wir wissen nur, das es sich mit gewissen Wahrscheinlichkeiten p_m in den Zuständen $|\Psi_m>$ befindet. (Beipiel: Wahrscheinlichkeiten für die beiden Spineinstellungen in einem teilweise polarisierten Strahl freier Elektronen). Eine solche gemischte Gesamtheit wird durch den statistischen Operator $\rho = \sum_m p_m|\Psi_m><\Psi_m|$ beschrieben. Den Erwartungswert einer Observablen A erhält man, indem man zunächst $<\Psi_m|A|\Psi_m>$ bildet (**quanten- mechanischer Mittelwert**) und die erhaltenen Werte mit den Gewichten p_m aufsummiert (**statistischer Mittelwert**).

Dem statistischen Operator ρ korrespondiert eine klassische Größe, die Dichtefunktion ρ_{kl} im Phasenraum der klassischen Variablen q_i, p_i. Man kann daher auch direkt Quantenstatistik und klassische Statistik miteinander verknüpfen. In dieser Vorlesung werden wir, von der Quantenmechanik ausgehend, die Quantenstatistik aufbauen und daraus die klassischen Begriffe und Ergebnisse ableiten.

Schema



Die statistische Mechanik läßt sich grob in zwei Gebiete aufteilen: die Behandlung des **statistischen Gleichgewichts** ($\partial\rho/\partial t = 0$) und die Beschreibung von **Nichtgleichgewichtsphänomenen** ($\partial\rho/\partial t \neq 0$), insbesondere den Übergang ins statistische Gleichgewicht. Der Schwerpunkt dieser Vorlesung wird auf der Behandlung des statistischen Gleichgewichts und der Berechnung konkreter, makroskopischer Eigenschaften wie spezifischer Wärme oder Suszeptibilität liegen. Erst gegen Ende der Vorlesung werden Konzeptionen der Statistischen Mechanik für dynamische Syteme weit ab vom Gleichgewicht vorgestellt.

Die **statistische Mechanik** bringt gegenüber der phänomenologischen **Thermodynamik** einen wesentlichen Fortschritt: Die Thermodynamik liefert nur Relationen zwischen verschiedenen makroskopischen Größen; die statistische Mechanik erlaubt die Berechnung makroskopischer Größen direkt aus den zugrunde liegenden mikroskopischen (atomistischen) Eigenschaften des betrachteten Systems.

Teil I

Elementare Quantenmechanik der Vielteilchensysteme

Kapitel 1

Identische Teilchen

Wir wollen uns im folgenden mit der Behandlung von Systemen identischer Teilchen befassen, also von Systemen, die $z.B.$ nur Elektronen, nur Nukleonen oder nur ^4He-Atome enthalten. Kompliziertere Systeme, wie $z.B.$ ein Gasgemisch, können daraus aufgebaut werden.

1.1 Konzept identischer Teilchen

a) Klassische Mechanik

Für den prinzipiellen Vergleich zwischen der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik genügt es, zwei identische Teilchen zu betrachten. Wir nennen zwei Teilchen identisch, wenn alle Observablen symmetrisch gegen Teilchenvertauschung sind,

$$A_{kl.}(1,2) = A_{kl.}(2,1). \tag{1.1}$$

Im Rahmen der klassischen Mechanik bewegen die beiden identischen Teilchen sich auf einzelnen Bahnen, die eindeutig festgelegt sind, sofern man die gemäß (1.1) symmetrische Hamiltonfunktion

$$H_{kl.}(1,2) = H_{kl.}(2,1), \tag{1.2}$$

kennt, und Ort und Impuls beider Teilchen zu irgendeiner Zeit $t = t_0$ vorgegeben sind. Aus den Bewegungsgleichungen folgen dann in eindeutiger Weise die Bahnkurven $\mathbf{r}_1(t)$ und $\mathbf{r}_2(t)$. Da es sich um identische Teilchen handelt, bleibt zunächst offen, welchem Teilchen man welche Bahn zuordnet. Diese Willkür stellt aber keine Schwierigkeit dar: hat man zu irgendeiner Zeit t die Zuordnung vorgenommen, so bleibt diese im Laufe der Zeit erhalten; jedes Teilchen bewegt sich auf *seiner* Bahn weiter. In diesem Sinne sind identische Teilchen in der klassischen Mechanik **unterscheidbar.**

b) Quantenmechanik

Da in der Quantenmechanik der Bahnbegriff auf Grund des Zerfließens von Wellenpaketen verloren geht, sind identische Teilchen in der Quantentheorie ununterscheidbar. Um die Konsequenzen dieser Feststellung zu untersuchen, beachten wir, daß – analog der klassischen Mechanik – jede beliebige Observable eines Systems identischer Teilchen symmetrisch bzgl. Teilchenvertauschung sein muß,

$$A(\xi_1, \xi_2) = A(\xi_2, \xi_1), \tag{1.3}$$

denn andernfalls gäbe es eine Unterscheidungsmöglichkeit. ξ_1, ξ_2 steht für die Koordinaten der betrachteten Teilchen, -Ort, Spin, Isospin. Da speziell auch für den Hamiltonoperator gilt:

$$H(\xi_1, \xi_2) = H(\xi_2, \xi_1), \tag{1.4}$$

ist mit jeder Lösung $\Psi(\xi_1, \xi_2; t)$ der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\xi_1, \xi_2; t) = H(\xi_1, \xi_2)\Psi(\xi_1, \xi_2; t) \tag{1.5}$$

auch $\Psi(\xi_2, \xi_1; t)$ Lösung von (1.5). Für ein System identischer Teilchen gibt es also außer den vom Einteilchenproblem bekannten Möglichkeiten der Entartung: die **Austauschentartung**.

Beispiel: Von zwei unabhängigen, identischen Teilchen, die sich in einem Oszillator-Potential bewegen, kann *z.B.* ein Teilchen sich im 1s – Zustand, das andere im 1p – Zustand befinden. Die Wellenfunktion

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \varphi_{1s}(\xi_1)\varphi_{1p}(\xi_2) \tag{1.6}$$

und

$$\Psi(\xi_2, \xi_1) = \varphi_{1s}(\xi_2)\varphi_{1p}(\xi_1) \tag{1.7}$$

sind dann entartet.

Diese experimentell nicht behebbare Austauschentartung zerstört die Möglichkeit einer eindeutigen Beschreibung eines vollständig präparierten Systems durch einen Hilbert - Vektor. Um diese fundamentale Annahme der Quantentheorie beibehalten zu können, muß man im Falle identischer Teilchen ein weiteres Postulat – das **Pauli-Prinzip** – hinzunehmen: Für ein System identischer Teilchen sind nur solche Zustände realisierbar, die entweder total symmetrisch oder total antisymmetrisch bzgl. Teilchenvertauschung sind. Für unseren Fall von zwei identischen Teilchen bedeutet dies, daß als mögliche Zustände nur die Kombinationen

$$\Psi_s(\xi_1, \xi_2) = \Psi(\xi_1, \xi_2) + \Psi(\xi_2, \xi_1) \tag{1.8}$$

für Bosonen und

$$\Psi_a(\xi_1, \xi_2) = \Psi(\xi_1, \xi_2) - \Psi(\xi_2, \xi_1) \tag{1.9}$$

für Fermionen in Frage kommen. Eine solche Einteilung der möglichen Zustände eines Systems identischer Teilchen in zwei Klassen – **Bosonen** und **Fermionen** – gibt es in der klassischen Mechanik nicht.

Die im Pauli-Prinzip ausgesprochene Einengung des Zustandsraumes auf total symmetrische oder total antisymmetrische Zustände ist mit der Dynamik kompatibel, *d.h.* ein symmetrischer Zustand bleibt für alle Zeiten symmetrisch, ein antisymmetrischer Zustand bleibt antisymmetrisch. Aus (1.4) folgt nämlich, daß

$$[H, \Pi_{12}] = 0, \tag{1.10}$$

wenn Π_{12} den Operator der Teilchenvertauschung bezeichnet. Die Eigenzustände von H lassen sich also stets so wählen, daß sie auch Eigenzustände von Π_{12} sind: die Gleichungen

$$H(\xi_1, \xi_2)\Psi(\xi_1, \xi_2) = E\ \Psi(\xi_1, \xi_2) \tag{1.11}$$

$$\Pi_{12}\Psi(\xi_1, \xi_2) = p\ \Psi(\xi_1, \xi_2) \tag{1.12}$$

sind simultan lösbar. Da zweimalige Permutation zum Ausgangszustand zurückführt,

$$\Pi_{12}^2\Psi(\xi_1, \xi_2) = \Pi_{12}\Psi(\xi_2, \xi_1) = \Psi(\xi_1, \xi_2) \tag{1.13}$$

folgt

$$p^2 = 1 \rightarrow p = \pm 1. \tag{1.14}$$

Die Eigenwerte von $p = \pm 1$ von Π_{12}, die genau zu den nach dem Pauli-Prinzip einzig möglichen Zuständen führen, sind wegen (1.10) gute Quantenzahlen. Das Pauli-Prinzip ist also mit der Dynamik des Systems kompatibel. Auch durch einen Eingriff von außen in Form einer Störung H' ist kein Übergang möglich zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Zuständen, denn

$$< \Psi_s|H'|\Psi_a >=< \Psi_s|\Pi_{12}H'|\Psi_a >=< \Psi_s|H'\Pi_{12}|\Psi_a >= - < \Psi_s|H'|\Psi_a >= 0, \tag{1.15}$$

da analog (1.4) auch $H'(\xi_1, \xi_2) = H'(\xi_2, \xi_1)$ sein muß. Damit ist die lineare Konsistenz von Pauli-Prinzip und Quantentheorie nachgewiesen.

1.2 Statistik

Daß der Unterschied des Konzepts identischer Teilchen in der klassischen Mechanik und in der Quantenmechanik nicht rein akademisch ist, sondern handfeste Konsequenzen hat, zeigt das folgende einfache **Beispiel**: Wir betrachten ein System aus zwei identischen Teilchen, die sich nur in zwei möglichen Einteilchenzuständen α, β aufhalten können. Dann gibt es folgende Verteilungsmöglichkeiten:

1. Klassische Teilchen
Hier können
(1) beide Teilchen im Zustand α
(2) beide Teilchen im Zustand β
(3) ein Teilchen in α, das andere in β
sein. Fall (3) kann wegen der Unterscheidbarkeit auf zweierlei Weise realisiert werden. Daher kommen den drei Möglichkeiten im statistischen Mittel folgende Gewichte zu:

$$\begin{array}{ccc} (1) & (2) & (3) \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{2} \end{array} \tag{1.16}$$

2. Fermionen

Hier sind die Möglichkeiten (1) und (2) verboten, also lauten die Gewichtsfaktoren:

$$\begin{array}{ccc} (1) & (2) & (3) \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \tag{1.17}$$

und Fall (3) ist realisiert durch die Wellenfunktion $\varphi_\alpha(\xi_1)\varphi_\beta(\xi_2) - \varphi_\alpha(\xi_2)\varphi_\beta(\xi_1)$.

3. Bosonen
Die Anordnungen (1) und (2) sind möglich, jedoch kann im Unterschied zu 1. Fall (3) nur auf eine Weise verwirklicht werden, da der Gesamtzustand symmetrisch sein muß. Die Gewichtsfaktoren und Wellenfunktionen sind also:

$$\begin{array}{lll} \frac{1}{3} & \varphi_\alpha(\xi_1)\varphi_\alpha(\xi_2) & (1) \\ \frac{1}{3} & \varphi_\beta(\xi_1)\varphi_\beta(\xi_2) & (2) \\ \frac{1}{3} & \varphi_\alpha(\xi_1)\varphi_\beta(\xi_2) + \varphi_\beta(\xi_1)\varphi_\alpha(\xi_2) & (3) \end{array} \tag{1.18}$$

1.3 Pauli-Prinzip für N identische Teilchen

Analog dem Fall für zwei Teilchen verlangen wir für N identische Teilchen, daß nur solche Zustände möglich sind, für die bei beliebig herausgegriffenem Teilchenpaar (i, j) entweder

$$\Pi_{ij}\Psi(\xi_1, ..., \xi_N) = +\Psi(\xi_1, ..., \xi_N) \tag{1.19}$$

oder

$$\Pi_{ij}\Psi(\xi_1, ..., \xi_N) = -\Psi(\xi_1, ..., \xi_N) \tag{1.20}$$

gilt.
Diese Forderung ist in sich widerspruchsfrei: wenn für irgendein Teilchenpaar $(i, j) das +$ $(-)$ gilt, so auch für jedes andere Teilchenpaar des betrachteten Systems. Wenn nämlich für (1.2) gilt

$$\Pi_{12}\Psi = +\Psi \tag{1.21}$$

so folgt mit

$$\Pi_{ij} = \Pi_{1j}\Pi_{2i}\Pi_{12}\Pi_{1j}\Pi_{2i}, \tag{1.22}$$

daß

$$\Pi_{ij}\Psi = \Pi_{12}\Psi = +\Psi \tag{1.23}$$

unabhängig davon, ob Π_{1j} und Π_{2i} im Zustand Ψ den Eigenwert +1 oder -1 haben, da diese Operatoren in (1.22) jeweils zweimal auftreten.

1.4 Zusammengesetzte Teilchen

Alle bislang bekannten Elementarteilchen lassen sich als Bosonen oder Fermionen klassifizieren. Dabei gilt ohne Ausnahme, daß Bosonen ganzzahligen Spin, Fermionen halbzahligen Spin haben. **Beispiele**: Fermionen sind *z.B.* Elektronen, Protonen, Neutronen, Neutrinos -Spin 1/2 -Teilchen -; dagegen sind Photonen, Pionen, Phononen ($\equiv$ *Gitterschwingungen* in Kristallen) Bosonen. Atomkerne sind Bosonen bei gerader, Fermionen bei ungerader Nukleonenzahl, vorausgesetzt, daß man die 'Atomkerne' als Teilchen behandeln darf. Dies ist der Fall in Molekül- und Festkörperphysik. Zum Beweis der oben behaupteten Eigenschaft von Atomkernen betrachten wir zwei gleiche Kerne mit je Z Protonen und N Neutronen, – insgesamt also $2Z + 2N = 2A$ Teilchen. Vertauschung der beiden Kerne bedeutet dann Vertauschung der Nukleonen des einen Kerns mit denen des anderen, – dies sind insgesamt A Vertauschungen. Da die Wellenfunktion Ψ bei jeder einzelnen Vertauschung zweier Fermionen das Vorzeichen wechselt, gilt

$$\Pi_{12}\Psi = (-)^A\Psi, \tag{1.24}$$

wenn Π_{12} der Operator der Vertauschung der beiden identischen Kerne ist. Die Erweiterung auf mehr als zwei identische Kerne ist trivial; es gilt also wie behauptet: Kerne mit gerader Nukleonenzahl verhalten sich wie Bosonen ($z.B.$ ^3He). Diese Eigenschaften zusammengesetzter Teilchen werden sich *z.B.* bei der Berechnung der spezifischen Wärme eines idealen Gases zweiatomiger Moleküle als wesentlich erweisen.

Kapitel 2

Teilchenzahldarstellung für Fermionen

2.1 Darstellung im Konfigurationsraum

Den Zustand eines Systems N identischer Teilchen mit Koordinaten (Ort, Spin, evtl. Isospin) ξ_i ; $i = 1, ..., N$, kann man durch eine Wellenfunktion im Konfigurationsraum

$$\Psi(\xi_1, ..., \xi_N; t) \tag{2.1}$$

beschreiben (vgl. Quantentheorie). Für die Berechnung von Ψ aus der Schrödinger-Gleichung des N - Teilchensystems

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \ \Psi(\xi_1, ..., \xi_N; t) = H \ \Psi(\xi_1, ..., \xi_N; t) \tag{2.2}$$

ist man im allgemeinen auf Näherungsverfahren angewiesen. Die am häufigsten benutzten Näherungsverfahren beruhen letzten Endes alle darauf, daß man den Hamiltonoperator H aufteilt,

$$H := H_0 + H_R, \tag{2.3}$$

wobei

$$H_0(\xi_1, ..., \xi_N) = \sum_{i=1}^{N} h(i) = \sum_{i=1}^{N} [t_i + U(\xi)] \tag{2.4}$$

ein System unabhängiger Teilchen in einem mittleren Potential U beschreibt und H_R die verbleibende *Restwechselwirkung* zwischen den Teilchen erfaßt.

Beispiel: Für die Elektronen eines Atoms könnte man als $U(\xi)$ ein abgeschirmtes Coulomb-Potential benutzen, welches die Kern-Elektronen-Wechselwirkung exakt und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung näherungsweise im Sinne eines mittleren Potentials erfaßt. Der Ansatz (2.3) bildet dann zusammen mit dem Pauli-Prinzip die Grundlage des Schalenmodells der Atomphysik.

Die Schrödinger-Gleichung für H_0 läßt sich streng lösen (für *vernünftige* Potentiale U), da die Aufgabe sich auf ein Einteilchenproblem

$$h\ \varphi(\xi) = \epsilon\ \varphi(\xi) \tag{2.5}$$

reduziert. Die Eigenfunktionen zu H_0 sind dann einfach Produktfunktionen

$$\Phi\{\mu\} = \varphi_{i_1}(\xi_1) \cdot \cdots \cdot \varphi_{i_N}(\xi_N), \tag{2.6}$$

wobei $\{\mu\}$ die jeweils herausgegriffenen Einteilchenzustände $i_1 .....i_N$ charakterisiert. Wenn die Eigenfunktionen zu h ein vollständiges System bilden (welches wir im folgenden stets als orthonormiert annehmen wollen), so bilden die Produktfunktionen $\Phi\{\mu\}$ eine vollständige Basis im Konfigurationsraum.
Die allgemeine N-Teilchen-Wellenfunktion $\Psi(\xi_1, ..., \xi_N; t)$ kann dann als Linearkombination der Produktfunktionen $\Phi\{\mu\}$ aufgebaut werden.

$$\Psi = \sum_{\{\mu\}} C_{\{\mu\}}(t)\Phi\{\mu\}. \tag{2.7}$$

Die Koeffizienten $C_{\{\mu\}}(t)$ sind dabei aus der Schrödinger-Gleichung (2.2) zu bestimmen. Will man *z.B.* die stationären Lösungen von (2.2) berechnen, so besteht ein Verfahren darin, die Koeffizienten $C_{\{\mu\}}$ durch Diagonalisieren von H_R in der Basis $\Phi\{\mu\}$ zu bestimmen: man greift aus der Basis der $\Phi\{\mu\}$ endlich viele (die energetisch günstigsten) heraus und diagonalisiert die endlichdimensionale Matrix

$$< \Phi\{\mu\}|H_R|\Phi\{\mu'\} >, \tag{2.8}$$

womit gemäß Konstruktion der $\Phi\{\mu\}$ die Diagonalisierung von H gesichert ist; durch Hinzunahme weiterer Produktfunktionen läßt sich dieses Näherungsverfahren systematisch verbessern.

Da wir Systeme identischer Teilchen betrachten, muß die resultierende N-Teilchen-Wellenfunktion Ψ - in jedem Schritt eines Näherungsverfahrens - dem Pauli-Prinzip genügen. Dies ist *z.B.* in der oben skizzierten Methode nicht automatisch der Fall, da die Matrix (2.8) nicht *weiß*, ob wir Bosonen oder Fermionen betrachten. Es ist daher zweckmäßig, die erforderliche Antisymmetrisierung direkt an den Basisfunktionen vorzunehmen, nach denen Ψ entwickelt wird. Analog dem Fall von zwei identischen Teilchen bilden wir antisymmetrisierte Produktfunktionen in Form von **Slater-Determinanten**

$$\Phi_a\{\mu\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-)^p P[\varphi_{i_1}(\xi_1) \cdots \varphi_{i_N}(\xi_N)], \tag{2.9}$$

wobei P alle möglichen Permutationen durchläuft. Nach den Regeln über Determinanten ist $\Phi_a\{\mu\}$ total antisymmetrisch bzgl. Teilchenvertauschung ($\equiv$ Vertauschung zweier Spalten bzw. Reihen). Insbesondere ist $\Phi_a\{\mu\} = 0$ sobald irgend zwei Funktionen φ_i aus dem betrachteten Satz $\{\mu\}$ übereinstimmen. Damit läßt sich das Pauli-Prinzip für ein System unabhängiger Fermionen auch so formulieren, daß **jeder Einteilchenzustand nur einfach besetzt werden darf**. Diese Formulierung des Pauli-Prinzips setzt allerdings unabhängige Fermionen voraus ($H_R \equiv 0$) und ist somit nur ein Spezialfall von (1.20)!

Die Entwicklung von Ψ in der Basis (2.9) garantiert, daß die Lösungen in jedem Schritt eines darauf aufbauenden Näherungsverfahrens dem Pauli-Prinzip genügen; sie ist von praktischem Vorteil, da die Entwicklung von Ψ in der Basis $\Phi_a\{\mu\}$ weniger zu berechnende Entwicklungskoeffizienten enthält als die Entwicklung (2.7). Als allgemeinen Ansatz wählen wir also

$$\Psi(\xi_1, ..., \xi_N; t) = \sum_{\{\mu\}} C^a_{\{\mu\}}(t)\Phi_a\{\mu\}. \tag{2.10}$$

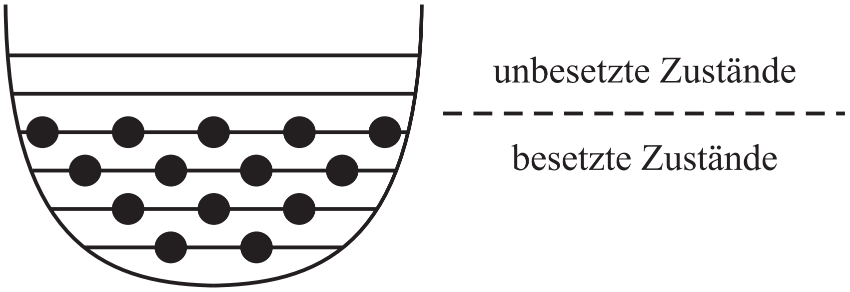
Durch optimale Wahl von $U(\xi)$ kann man versuchen, H_R so *klein* zu halten, daß das System in guter Näherung durch H_0 beschrieben wird, daß sich die Teilchen also näherungsweise unabhängig verhalten. Dies ist *z.B.* in der Atomphysik für viele Fragestellungen (**Beispiel**: Aufbau des periodischen Systems der Elemente) eine gute Näherung. Der Grundzustand des Systems wird dann approximiert durch den Grundzustand von H_0, in dem die niedrigsten N Einteilchenzustände φ_i besetzt sind. Dieser Zustand ist nicht immer eindeutig definiert: Wenn entartete Einteilchenzustände vorliegen (was *z.B.* in Zentralpotentialen stets der Fall ist), kann je nach der Teilchenzahl des Systems der niedrigste Eigenzustand von H_0 entartet sein, *z.B.* wenn beim Besetzen der Einteilchenzustände für das letzte Teilchen zwei oder mehr energetisch gleiche Niveaus zur Verfügung stehen. Angeregte Zustände des N-Teilchen-Systems erhält man – in der Näherung unabhängiger Teilchen! – indem man ein oder mehrere Teilchen im Niveau *anhebt*, die im Grundzustand unbesetzt sind (**Teilchen-Loch**-Anregungen), siehe Skizze.

2.2 Aufbau des Fock-Raumes

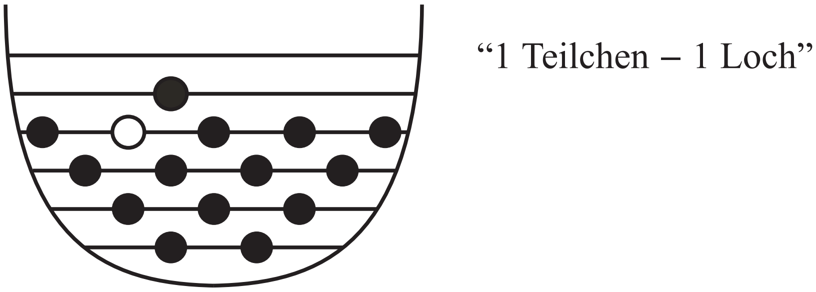
Die im folgenden zu besprechende Teilchenzahldarstellung besitzt gegenüber der Konfigurationsraum-Darstellung zwei wesentliche Vorteile:
1. Während die Wellenfunktionen $\Psi(\xi_1, ..., \xi_N; t)$ Systeme mit **fester** Teilchenzahl N beschreiben, erlaubt die Teilchenzahldarstellung die Beschreibung von Systemen, deren Teilchenzahl **unscharf** ist. Eine solche Darstellung ist im Rahmen der statistischen Mechanik von Bedeutung, da einerseits in der Praxis die Teilchenzahl eines makroskopischen Systems nicht genau bekannt ist, andererseits auch solche Systeme interessieren, die mit ihrer Umgebung Teilchen austauschen können (vgl. die Diskussion der **großkanonischen** Gesamtheit in Teil II).
2. Die Antisymmetrisierung läßt sich in der Teilchenzahldarstellung in Form weniger, einfacher Vertauschungsrelationen für Teilchen-**Erzeugungs** — bzw. **Vernichtungs**- Operatoren erfassen. Dadurch entsteht ein Kalkül, welcher einfacher und sicherer zu handhaben ist als der Umgang mit Slater-Determinanten im Rahmen der Konfigurationsraum-Darstellung.

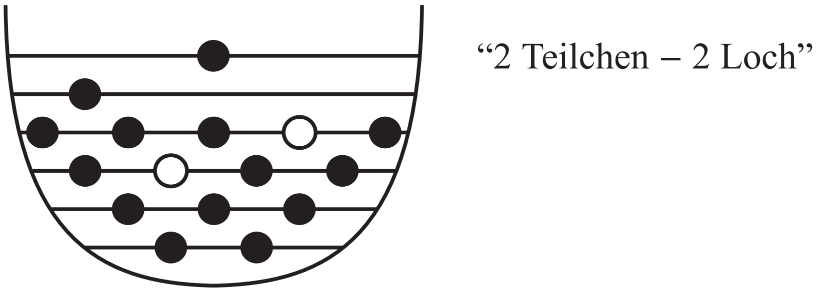
Wir betrachten im folgenden ein System von Fermionen, dessen Teilchenzahl nicht scharf ist. Ein solches System beschreiben wir im sogenannten Fock-Raum, der aus der Gesamtheit der Hilbert-Räume $\mathcal{H}_N$ zu fester Teilchenzahl wie folgt aufgebaut wird:
$\mathcal{H}_1$ sei der Hilbert-Raum eines 1-Fermionen-Systems, aufgespannt durch Vektoren $|i>$, deren Darstellung im Konfigurationsraum die Wellenfunktionen $\varphi_i(\xi)$ sind,

Grundzustand:



Anregungen:





$$|i> \equiv \varphi_i(\xi). \tag{2.11}$$

i steht hier für einen vollständigen Satz von Quantenzahlen für ein Teilchen.
$\mathcal{H}_2$ sei der Hilbert-Raum eines 2-Fermionen-Systems, aufgespannt durch Vektoren $|i_1 i_2>$. Ein solcher Vektor $|i_1 i_2>$ beschreibt einen Zustand, in dem die Einteilchen- Zustände i_1, i_2 besetzt sind; die Konfigurationsraum-Darstellung dieser Zustände $|i_1 i_2>$ sind 2x2 Slater-Determinanten, gebildet mit den Wellenfunktionen φ_{i_1}, φ_{i_2} ,

$$|i_1 i_2> = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{i_1}(\xi_1) & \varphi_{i_1}(\xi_2) \\ \varphi_{i_2}(\xi_1) & \varphi_{i_2}(\xi_2) \end{vmatrix}. \tag{2.12}$$

Allgemein:
$\mathcal{H}_N$ sei der Hilbert-Raum eines N-Fermionen-Systems, aufgespannt durch Vektoren $|i_1....i_N>$. Die Schreibweise $|i_1.....i_N>$ meint, daß die Einteilchenzustände i_1, $i_2, ...,$ i_N gemäß dem Pauli-Prinzip je einfach besetzt sind. Im Konfigurationsraum werden die Vektoren $|i_1.....i_N>$

dargestellt durch N-Teilchen Slater-Determinanten, gebildet aus den Einteilchenfunktionen $\varphi_{i_1}, ..., \varphi_{i_N}$:

$$|i_1....i_N> = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-)^p \; P[\varphi_{i_1}(\xi_1).....\varphi_{i_N}(\xi_N)]. \tag{2.13}$$

Phasenfestlegung:
Um in der Determinante (2.13) das Vorzeichen eindeutig festzulegen, müssen die Funktionen φ_i in beliebiger, aber fester Weise numeriert werden (Vertauschung zweier Indizes bedeutet Zeilenvertauschung, also Vorzeichenwechsel!). Wir können *z.B.* die Funktionen φ_i nach wachsender Einteilchenenergie ϵ_i ordnen. Sind mehrere φ_i entartet, so ordnen wir bei fester Energie *z.B.* nach zunehmendem Drehimpuls j und Komponente m_j , jeweils bei $-m_j$ beginnend. auf diese Weise schaffen wir uns eine Standard-Ordnung

$$i_1 < i_2 < .... < i_N, \tag{2.14}$$

die beliebig ist, aber innerhalb einer Rechnung konsequent beibehalten werden muß. Damit ist auch die Index-Ordnung in $|i_1......i_N>$ fest!
In jedem Hilbert-Raum $\mathcal{H}_N$ sind die Vektoren $|i_1....i_N>$ auf Grund der Korrespondenz mit Slater-Determinanten orthonormiert,

$$< i_1...i_N|j_1....j_N> = \delta_{i_1 j_1}.......\delta_{i_n j_n}, \tag{2.15}$$

wenn die Einteilchenfunktionen φ_i orthonormiert sind.

Beweis: Wir schreiben

$$\Phi_a\{i\} = \sqrt{N!}\; \mathcal{A}[\varphi_{i_1}(\xi_1)\cdots\varphi_{i_N}(\xi_N)] \tag{2.16}$$

wobei der Operator

$$\mathcal{A} := \frac{1}{N!} \sum_p (-)^p P \tag{2.17}$$

auf den Raum der antisymmetrisierten N-Teilchen-Funktionen projiziert. Als Projektionsoperator hat er die charakteristischen Eigenschaften

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\dagger, \mathcal{A}^2 = \mathcal{A}, \tag{2.18}$$

wie man auch explizit an Hand von (2.17) beweisen kann (vgl. etwa A. Messiah, Quantum Mechanics II, *p.* 97). Wir bilden nun:

$$< \Phi_a\{i\}|\Phi_a\{j\} > = N! < \mathcal{A}\; \Phi\{i\}|\mathcal{A}\; \Phi\{j\} > \tag{2.19}$$

wobei $\Phi\{i\} = \varphi_{i_1}(\xi_1)\cdots\varphi_{i_N}(\xi_N)$, $\Phi\{j\} = \varphi_{j_1}(\xi_1)\cdots\varphi_{j_N}(\xi_N)$ die reinen Produktfunktionen sind. Mit (2.18) wird

$$< \Phi_a\{i\}|\Phi_a\{j\} > = N! < \Phi\{i\}|\mathcal{A}^2\Phi\{j\} > = N! < \Phi\{i\}|\mathcal{A}\; \Phi\{j\} > . \tag{2.20}$$

Entwickelt man $\mathcal{A}\; \Phi\{j\}$ gemäß (2.17), so wird:

$$N! < \Phi\{i\}|\mathcal{A}\ \Phi\{j\} >= \det(< \varphi_{i_n}|\varphi_{j_m} >). \tag{2.21}$$

Dieser Ausdruck ist nur $\neq 0$, wenn die Folgen $\{i_1....i_N\}$ und $\{j_1....j_N\}$ übereinstimmen, da andernfalls in jedem Produktterm der Entwicklung von $\det(< \varphi_{i_n}|\varphi_{j_m} >)$ mindestens 1 Faktor $= 0$ ist. Die Normierung der φ_i garantiert dann, daß auch

$$< i_1...i_N|i_1...i_N >= 1 \tag{2.22}$$

wird.
Unter Hinzunahme des Raumes $\mathcal{H}_0$ für das Teilchen-Vakuum mit dem einzigen Zustand $|0>$ fassen wir nun die Räume $\mathcal{H}_0$, $\mathcal{H}_1, ...,$ $\mathcal{H}_N$ als direkte Summe zusammen zum Fock-Raum $\mathcal{H}$,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus ..... \oplus \mathcal{H}_N \oplus .... \tag{2.23}$$

Das in den einzelnen Räumen $\mathcal{H}_i$ schon definierte Skalarprodukt ergänzen wir durch

$$< i_1...i_N|j_1...j_M >= 0 \tag{2.24}$$

für $N \neq M$.

Damit ist im gesamten Fock-Raum ein Skalar-Produkt eingeführt; die in (2.24) getroffene Wahl steht uns frei, weil ein Skalar-Produkt zwischen Slater-Determinanten $\Phi_a\{\mu\}$ mit unterschiedlicher Teilchenzahl nicht erklärt ist. Wir sind also – im Gegensatz zu (2.15) – in Gl. (2.24) nicht durch die Korrespondenz zum Konfigurationsraum gebunden.

Die in (2.24) getroffene Wahl bedeutet, daß wir die Unterräume $\mathcal{H}_i$ in orthogonaler Weise zusammengesetzt haben. Diese Wahl ist auch die einzig sinnvolle im Hinblick auf Operatoren, welche die Teilchenzahl erhalten, *z.B.* den Teilchenzahl-Operator $\hat{N}$ selbst. Dieser Operator ist per Definition in jedem Unterraum $\mathcal{H}_i$ diagonal,

$$\hat{N}|i_1...i_N >= N|i_1...i_N > . \tag{2.25}$$

Damit nun die Eigenschaft (2.25) auch in $\mathcal{H}$ gültig bleibt, muß gerade (2.24) gefordert werden, womit

$$< i_1...i_N|N|j_1....j_M >= N < i_1...i_N|j_1...j_M >= M < i_1...i_N|j_1...j_M > \tag{2.26}$$

für $N \neq M$. Damit sind alle Basisvektoren in $\mathcal{H}$ orthonormiert, wenn man noch hinzunimmt

$$< 0|0 >= 1, \tag{2.27}$$

da die Korrespondenz zwischen den Vektoren $|i_1...i_N>$ und den Slater-Determinanten über das Skalarprodukt $< 0|0 >$ keine Aussage liefert. (Achtung: man verwechsle den Vakuumzustand $|0>$ nicht mit dem Nullvektor).

2.3 Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren

Wir führen nun in $\mathcal{H}$ lineare Operatoren ein. Die beiden Grundtypen, aus denen sich alle anderen aufbauen lassen, sind Erzeugungs- bzw. Vernichtungs-Operatoren für Teilchen. Erzeugungs-Operatoren sollen die Unterräume $\mathcal{H}_N$ für verschiedene Werte N in folgender Weise verknüpfen:

$$
\begin{aligned}
a_m^\dagger|i_1...i_N>&=0 \text{ falls m besetzt} \\
a_m^\dagger|i_1...i_N>&=|mi_1...i_N>=(-)^k|i_1..i,i_m,...i_N> \;\text{ sonst.}
\end{aligned}
\tag{2.28}
$$

Die natürliche Zahl k bezeichnet die Zahl der in $|i_1....i_N>$ besetzten Zustände, welche dem Zustand m in der verabredeten **Standard-Ordnung** vorangehen. Der Faktor $(-)^k$ in (2.28) rührt also daher, daß bei Vertauschung von je zwei Teilchen, *d.h.* von je zwei besetzten Zuständen, der Vektor $|i_1...i_N>$ wegen der Antisymmetrie sein Vorzeichen ändert.
Die **Interpretation** von (2.28) liegt auf der Hand: Der Operator $a_m^\dagger$ erzeugt ein Teilchen im Zustand m, falls dieser in $|i_1...i_N>$ nicht besetzt ist; die Operatoren $a_m^\dagger$ für verschiedene m-Werte führen also von $\mathcal{H}_N$ nach $\mathcal{H}_{N+1}$. Ist m in $|i_1...i_N>$ besetzt, so können wir wegen des Pauli-Prinzips nicht noch ein zweites Teilchen in m erzeugen. Es gilt daher allgemein:

$$(a_m^\dagger)^2=0 \quad \forall m \tag{2.29}$$

wegen des Pauli-Prinzips.

Folgerungen aus der Definition (2.28):
1. Vernichtungs-Operatoren
Die zu den Operatoren $a_m^\dagger$ adjungierten Operatoren a_m sind Teilchenvernichtungs-Operatoren. Zum Beweis zerlegen wir den Einheitsoperator in $\mathcal{H}$ gemäß der Vollständigkeits-Relation

$$\sum_{M\geq 0}\sum_{\{j_M\}}|j_1....j_M><j_1...j_M|=1_{\mathcal{H}_0}\oplus 1_{\mathcal{H}_1}\oplus 1_{\mathcal{H}_2}\oplus ....=1_{\mathcal{H}}. \tag{2.30}$$

Dann können wir schreiben

$$a_m|i_1...i_N>=1_{\mathcal{H}}a_m|i_1....i_N>=\sum_{M\geq 0}\sum_{\{j_M\}}|j_1...j_M><j_1...j_M|a_m|i_1...i_N>, \tag{2.31}$$

und für die Koeffizienten $<j_1...j_M|a_m|i_1...i_N>$ gilt

$$<j_1...j_M|a_m|i_1...i_N>=<i_1...i_N|a_m^\dagger|j_1...j_M>^* \tag{2.32}$$

nach Definition des adjungierten Operators. Weiter ist:

$$<i_1...i_N|a_m^\dagger|j_1...j_M>^*=<i_1...i_N|mj_1...j_M>^*=(-)^k<i_1...i_N|j_1..j_km..j_M>^*\,. \tag{2.33}$$

Nun ist $<i_1...i_N|j_1..j_km..j_M>\neq 0$ nur dann, wenn a) $N=M+1$ wegen der Orthogonalität der Räume $\mathcal{H}_N$ und b) die Folgen $(i_1...i_N)$ und $(j_1..j_km..j_M)$ übereinstimmen. Also wird:

$$a_m|i_1....i_N>=0 \quad \text{falls } m \text{ in } |i_1...i_N> \text{ leer} \tag{2.34}$$

$$a_m|i_1....i_N >= (-)^k|i_1...i_k, ., i_{k+2}..i_N > \quad \text{falls } m \text{ besetzt und } m = i_{k+1}.$$

In (2.31) trägt von der Doppelsumme also nur ein Vektor aus $\mathcal{H}_{N-1}$ bei und zwar gerade derjenige, der (bis auf das Vorzeichen) aus dem Vektor $|i_1...i_N >$ *hervorgeht*, wenn man den Zustand $m = i_{k+1}$ ausläßt. Also: a_m vernichtet ein Teilchen im Zustand m, falls m in $|i_1...i_N >$ besetzt ist.

2. Aufbau von N-Teilchen-Zuständen aus dem Vakuum

Einen N-Teilchen-Zustand $|i_1...i_N >$ erhalten wir durch Anwendung von Erzeugungs-Operatoren auf das Vakuum,

$$|i_N...i_1 >= a^\dagger_{i_N}....a^\dagger_{i_1}|0 >= \prod_{m=i_1}^{i_N} a^\dagger_m|0 > . \tag{2.35}$$

Natürlich ist

$$a^\dagger_{i_1}...a^\dagger_{i_N}|0 >= (-)^{N(N-1)/2}a^\dagger_{i_N}...a^\dagger_{i_1}|0 >, \tag{2.36}$$

wenn man die oben durchgeführten Überlegungen zur Phasenfestlegung beachtet. Das Vakuum ist dadurch gekennzeichnet, daß

$$a_m|0 >= 0 \quad \forall m. \tag{2.37}$$

3. Teilchenzahl-Operator $\hat{N}$

Aus (2.28) und (2.34) folgt

$$a^\dagger_m a_m|i_1....i_N >= 0 \quad \text{falls } m \text{ in } |i_1..i_N > \text{ leer} \tag{2.38}$$

$$a^\dagger_m a_m|i_1....i_N >= |i_1...i_N > \quad \text{falls } m \text{ in } |i_1..i_N > \text{ besetzt.}$$

Der Operator $a^\dagger_m a_m$ hat also die Zustände $|i_1...i_N >$ als Eigenzustände mit den Eigenwerten 0 und 1,

$$a^\dagger_m a_m|i_1...i_N >= n_m|i_1...i_N >, \quad n_m = 0, 1; \tag{2.39}$$

d.h. $a^\dagger_m a_m$ gibt an (*mißt*), ob der Zustand m besetzt ist ($n_m = 1$) oder leer ($n_m = 0$).

Der Operator $\sum_m a^\dagger_m a_m$ fragt daher alle Einteilchenzustände ab, ob sie besetzt sind oder nicht und addiert die Zahl der besetzten Zustände auf; er bestimmt also die Teilchenzahl des betrachteten Systems. Es ist somit

$$\hat{N} = \sum_m a^\dagger_m a_m \tag{2.40}$$

eine explizite Darstellung des Teilchenzahl-Operators, dessen Eigenwerte zu den Eigenvektoren $|i_1...i_N >$ die Teilchenzahl N des Systems ergeben. $\hat{N}$ ist gemäß (2.40) offensichtlich hermitesch. In einem beliebigen Zustand aus $\mathcal{H}$

$$|\Psi(t) >= \sum_{N\geq 0}\sum_{\{j_N\}} C^N_{\{j_N\}}(t)|j_1....j_N > \tag{2.41}$$

ist $\hat{N}$ allerdings unscharf.

4. Vertauschungsregeln

Aus der Definition der $a_m^\dagger$ folgt

$$a_m^\dagger a_n^\dagger |i_1...i_N>=0 \quad \text{falls } m, n \text{ besetzt oder } n=m \tag{2.42}$$

$$a_m^\dagger a_n^\dagger |i_1...i_N>=|mni_1...i_N> \qquad \text{sonst}$$

und umgekehrt,

$$a_n^\dagger a_m^\dagger |i_1...i_N>=0 \quad \text{falls n, m besetzt oder n = m} \tag{2.43}$$

$$a_n^\dagger a_m^\dagger |i_1...i_N>=|nmi_1..i_N>=-|mni_1..i_N> \qquad \text{sonst.}$$

Addition von (2.42) und (2.43) ergibt

$$a_m^\dagger a_n^\dagger + a_n^\dagger a_m^\dagger = 0, \tag{2.44}$$

da (2.42) und (2.43) für jeden beliebigen Vektor $|i_1...i_N>$ gilt. Analog beweist man (ÜB):

$$a_m a_n + a_n a_m = 0. \tag{2.45}$$

Schließlich gilt noch:

$$a_m^\dagger a_n + a_n a_m^\dagger = \delta_{mn}. \tag{2.46}$$

Anmerkung: Die Vertauschungs-Relationen (2.44), (2.45) und (2.46) werden komplizierter, wenn man eine nicht-orthogonale Basis von Einteilchen-Funktionen benutzt.

2.4 Observable in der Teilchenzahl-Darstellung für feste Teilchenzahl

Um im Fock-Raum Physik treiben zu können, müssen wir Operatoren wie kinetische Energie T, potentielle Energie V oder Drehimpuls $\mathbf{J}$ explizit darstellen können. Wir wollen zeigen, daß Operatoren wie die oben erwähnten sich aus den a_i, $a_i^\dagger$ aufbauen lassen.

Dabei nutzen wir aus, daß uns die Darstellung der oben genannten Operatoren im Konfigurationsraum bekannt ist (vgl. Quantentheorie). Die korrespondierenden Operatoren im Fock-Raum $\mathcal{H}$ sind dann so zu definieren, daß die Matrixelemente eines Operators in den Unterräumen $\mathcal{H}_N$ in beiden Darstellungen gleich sind. Es genügt, dies für die Basisvektoren zu zeigen:

$$\int d\tau_\xi \; \Phi_a^*\{i_N\} O(\xi_1, .., \xi_N) \Phi_a\{j_N\} =< i_1...i_N|\hat{O}(a_m^\dagger, a_m)|j_1...j_N> . \tag{2.47}$$

Da die uns interessierenden Operatoren wie Energie oder Drehimpuls die Teilchenzahl erhalten, muß außer (2.47) noch gelten

$$< i_1...i_N|\hat{O}(a_m^\dagger, a_m)|j_1...j_M>=0 \tag{2.48}$$

für $N \neq M$. Durch die Gleichungen (2.47) und (2.48) ist der gesuchte Operator $\hat{O}(a_m^\dagger, a_m)$ vollständig in H definiert.

Wir interessieren uns im folgenden für additive Ein- und Zwei-Teilchen Operatoren und behaupten, daß ein beliebiger Einteilchen-Operator

$$f = \sum_{\alpha=1}^{N} f(\xi_\alpha) \tag{2.49}$$

und ein beliebiger Zweiteilchen-Operator

$$g = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} g(\xi_\alpha, \xi_\beta) \tag{2.50}$$

die folgende Darstellung im Fock-Raum besitzen:

$$\hat{f} = \sum_{m,n} (m|f|n)\ a_m^\dagger a_n \tag{2.51}$$

mit

$$(m|f|n) = \int d\xi\ \varphi_m^*(\xi) f(\xi) \varphi_n(\xi) \tag{2.52}$$

bzw.

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{n,m,p,q} (pq|g|mn)\ a_p^\dagger a_q^\dagger a_n a_m \tag{2.53}$$

mit

$$(pq|g|mn) = \int \int d\xi\ d\xi'\ \varphi_p^*(\xi) \varphi_q^*(\xi') g(\xi, \xi') \varphi_m(\xi) \varphi_n(\xi'). \tag{2.54}$$

Wie gewünscht erhalten die Operatoren $\hat{f}$ und $\hat{g}$ die Teilchenzahl, da $a^\dagger$ und a stets paarweise auftreten. Also gilt:

$$[\hat{f}, \hat{N}] = [\hat{g}, \hat{N}] = 0, \tag{2.55}$$

was auch explizit mit Hilfe der Vertauschungs-Relationen für $a^\dagger, a$ bewiesen werden kann. Mit (2.55) folgt

$$< i_1 ... i_N | [\hat{N}, \hat{O}] | j_1 ... j_M >= (N - M) < i_1 ... i_N | \hat{O} | j_1 ... j_M >= 0 \tag{2.56}$$

für $\hat{O} = \hat{f}, \hat{g}$, so daß (2.48) erfüllt ist,

$$< i_1 .. i_N | \hat{O} | j_1 ... j_M >= 0 \tag{2.57}$$

für $N \neq M$. Qualitativ ist die Struktur von $\hat{f}$ und $\hat{g}$ sofort verständlich: Im Konfigurationsraum *greift* jeder Summand von $f = \sum_{\alpha=1}^{N} f(\xi_\alpha)$ an nur ein Teilchen an und verändert den Zustand dieses Teilchens gemäß

$$f(\xi_\alpha) \varphi_m(\xi_\alpha) = \sum_n \varphi_n(\xi_\alpha) (n|f|m). \tag{2.58}$$

Genau analog arbeitet $\hat{f}$ im Fock-Raum: Jeder Summand von $\hat{f}$ ändert den Zustand $|i_1 ... i_N >$ derart, daß im Zustand n ein Teilchen vernichtet, dafür in m wieder eines erzeugt wird. Entsprechend: Ein Zweiteilchen-Operator g greift gleichzeitig an jeweils zwei Teilchen an und ändert deren Zustand. Das Gleiche erreicht $\hat{g}$, indem er zunächst zwei

Teilchen in den Zuständen m, n vernichtet, anschließend zwei Teilchen in den Zuständen p, q erzeugt.
Den **Beweis** für (2.51), (2.52) wollen wir explizit durchführen, für (2.53), (2.54) läuft der Beweis entsprechend. Wegen (2.58) folgt bei Anwendung von f auf eine Produkt-Funktion:

$$f\ \varphi_i(\xi_1)\varphi_j(\xi_2)\cdots = \sum_m (m|f|i)\varphi_m(\xi_1)\varphi_j(\xi_2) + \sum_m (m|f|j)\varphi_i(\xi_1)\varphi_m(\xi_2) + ... \tag{2.59}$$

Da wegen der Teilchen-Identität f in allen Teilchen symmetrisch aufgebaut ist – Andernfalls könnte die Observable f zur Unterscheidung der Teilchen benutzt werden im Widerspruch zur Annahme identischer Teilchen – gilt

$$[f, \mathcal{A}] = 0 \tag{2.60}$$

mit $\mathcal{A}$ aus (2.17). Anwendung von $\mathcal{A}$ auf Gleichung (2.59) ergibt daher

$$f\ \Phi_a\{ijk...\} = \sum_m (m|f|i)\Phi_a\{mjk...\} \tag{2.61}$$

$$+\sum_m (m|f|j)\Phi_a\{imk...\} + \sum_m (m|f|k)\Phi_a\{ijm...\} + ...$$

Dieses Ergebnis vergleichen wir mit

$$\hat{f}|ijk... >= \sum_{m,n} (m|f|n) a_m^\dagger a_n |ijk... > \tag{2.62}$$

$$= \sum_m (m|f|i)|mjk... > + \sum_m (m|f|j)|imk... > + \sum_m (m|f|k)|ijm.. > +..$$

(Man beachte hier die in (2.28) und (2.34) eingehenden Phasenfaktoren!) Man verifiziert nun leicht die definierende Gleichung (2.47), indem in (2.61) und (2.62) die benötigten Matrixelemente gebildet und gliedweise verglichen werden.

2.5 Anwendungsbeispiele

1. Grundzustand und einfache Anregungen eines N-Fermionen-Systems

Den Grundzustand erhalten wir, indem wir die N tiefsten Einteilchen-Niveaus i_1, i_2, ..., i_N besetzen:

$$|\Phi_0 >= a_{i_N}^\dagger \cdots a_{i_1}^\dagger |0> . \tag{2.63}$$

Einteilchen-Einloch-Anregungen haben dann die Form:

$$|\Phi_{1T-1L} >= a_m^\dagger a_i |\Phi_0 >, \tag{2.64}$$

wobei m in $|\Phi_0 >$ leer, i besetzt ist.

2. Erwartungswerte
Für den Erwartungswert der kinetischen Energie in einem N-Teilchen-Zustand $|i_1...i_N>$ erhält man unter Benutzung von (2.51) sowie (2.28) und (2.34):

$$< i_1...i_N|\hat{T}|i_1...i_N >= \sum_{m,n}(m|t|n) < i_1...i_N|a_m^\dagger a_n|i_1...i_N >= \sum_{m=i_1}^{i_N}(m|t|m), \tag{2.65}$$

da erstens nur Werte n beitragen können, die in $(i_1...i_N)$ vorkommen und zweitens wegen der Orthogonalität verschiedener Zustände $|i_1...i_N>$ $m = n$ sein muß. Der Erwartungswert der kinetischen Energie ist also (wie zu erwarten) die Summe der Beiträge der vorhandenen Teilchen, *d.h.* der besetzten Zustände; die analoge Aussage gilt für den Drehimpuls, den Impuls oder andere Einteilchen-Operatoren.

Etwas komplizierter wird der Fall der potentiellen Energie (allgemein: eines Zweiteilchen-Operators). In

$$< i_1...i_N|\hat{V}|i_1...i_N >= \frac{1}{2}\sum_{m,n,p,q}(pq|V|mn) < i_1...i_N|a_p^\dagger a_q^\dagger a_n a_m|i_1...i_N > \tag{2.66}$$

tragen nur die Werte $n \neq m$ bei, die in $|i_1...i_N>$ besetzt sind. Weiterhin muß wegen der Orthogonalität der Basiszustände $|i_1...i_N>$ des Fock-Raumes entweder $p = m$ und $q = n$ oder $q = m$ und $p = n$ sein. Man erhält daher:

$$< \hat{V} >= \frac{1}{2}\sum_{m,n \ besetzt}\{(mn|V|mn) - (mn|V|nm)\}, \tag{2.67}$$

wobei Terme mit $m = n$ sich als **Selbst-Wechselwirkungen** automatisch wegheben. Der **direkte** Term

$$\frac{1}{2}\sum_{m,n \ besetzt}(mn|V|mn) \tag{2.68}$$

entspricht dem klassischen Wechselwirkungs-Integral:

$$\frac{1}{2}\sum_{m,n \ besetzt}(mn|V|mn) = \frac{1}{2}\sum_{m,n}\int\int d\xi \ d\xi' |\varphi_m(\xi)|^2 V(\xi,\xi')|\varphi_n(\xi')|^2 \tag{2.69}$$

$$= \frac{1}{2}\int\int d\xi \ d\xi' \ \rho(\xi)V(\xi,\xi')\rho(\xi').$$

Dabei ist

$$\rho(\xi) = \sum_{m \ besetzt}|\varphi_m(\xi)|^2 \tag{2.70}$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Teilchen mit der Koordinate ξ vorzufinden; sie setzt sich additiv aus den Beiträgen $|\varphi_m(\xi)|^2$ der einzelnen Teilchen zusammen.

Beispiel: Coulomb-Energie einer durch ρ beschriebenen Ladungsverteilung.
Der zweite Term in (2.69) ist ein typisch quantenmechanischer Effekt für Systeme von Fermionen (**Austauschterm**); er ist verantwortlich für die homöopolare Bindung, *z.B.* im H_2-Molekül.

Bemerkung:
Aus historischen Gründen läuft der hier entwickelte Formalismus häufig auch unter der Bezeichnung **Zweite Quantisierung**. Es sollte jedoch klar geworden sein, daß die **Teilchenzahl-Darstellung** – abgesehen von der Erweiterung auf Systeme mit unscharfer Teilchenzahl – nur eine andere Darstellung als die Konfigurationsraum-Darstellung eines Systems N identischer Teilchen ist. Von einer *Zweiten Quantisierung* der nichtrelativistischen Quantentheorie von N-Teilchen-Systemen kann nicht die Rede sein!

Kapitel 3

Teilchenzahl-Darstellung für Bosonen

Dieser Fall läuft weitgehend analog dem der Fermionen; wir werden uns daher auf eine knappe Darstellung beschränken und nur die Unterschiede Bosonen - Fermionen herausarbeiten.

3.1 Darstellung im Konfigurationsraum

N unabhängige Bosonen beschreiben wir im Konfigurationsraum durch vollständig symmetrisierte Produkt-Funktionen.

$$\Phi_s\{i_N\} = \frac{1}{(N!n_1! \cdots n_N!)^{1/2}} \sum_p P[\varphi_{i_1}(\xi_1) \cdots \cdot \varphi_{i_N}(\xi_N)]. \tag{3.1}$$

Dabei ist es – im Gegensatz zu den Fermionen – möglich, daß ein Einteilchen-Zustand n_j-fach besetzt ist; natürlich ist

$$\sum_j n_j = N \tag{3.2}$$

für jeden möglichen Zustand (3.1).

Aus den Basiszuständen können durch Superposition (im Prinzip) die exakten N-Teilchen-Zustände für wechselwirkende Bosonen aufgebaut werden.

3.2 Fock-Raum für Bosonen

Den symmetrisierten Produkt-Funktionen (3.1) ordnen wir in der Teilchenzahl-Darstellung Vektoren

$$|n_{i_1} n_{i_2} .... > \tag{3.3}$$

zu, wobei die Zahlen n_{i_1}, n_{i_2} etc. angeben, welche Einteilchen-Zustände wievielfach besetzt sind. Natürlich gilt wiederum (3.2). Aus der (wie für Fermionen zu beweisenden) Orthonormierung der Funktionen $\Phi_s\{i_N\}$ folgt in der Teilchenzahl-Darstellung

$$< n_{i_1} n_{i_2} ... | n_{j_1} n_{j_2} ... >= \delta_{n_{i_1} n_{j_1}} \delta_{n_{i_2} n_{j_2}} ... \tag{3.4}$$

Die durch die Zustände (3.1) bzw. (3.3) mit der Nebenbedingung (3.2) aufgespannten Hilbert-Räume $\mathcal{H}_N$ zu fester Bosonenzahl N setzen wir nun zum Fock-Raum $\mathcal{H}$ für Bosonen analog Kap. 2.1 zusammen: - Größen, die sich auf Fermionen bzw. Bosonen beziehen, unterscheiden wir nur dort durch ihre Bezeichnungsweise, wo unbedingt nötig. Natürlich ist der Fock-Raum $\mathcal{H}$ für Bosonen von dem für Fermionen zu unterscheiden! -

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus .... \oplus \mathcal{H}_N \oplus ... \tag{3.5}$$

$\mathcal{H}_0$ erfaßt das Bosonen-Vakuum, beschrieben durch den Vektor $|0>$, den wir im folgenden als normiert annehmen,

$$<0 \mid 0>= 1. \tag{3.6}$$

Natürlich ist das Bosonen-Vakuum nicht mit dem Fermionen-Vakuum identisch, $|0>_B \neq |0>_F$. Da in Kap. 2 nur Fermionen, hier nur Bosonen behandelt werden, lassen wir die Indizierung weg (vgl. die vorherige Anmerkung).

Mit der gleichen Begründung wie in Kap. 2.2 führen wir das Skalar-Produkt zwischen Zuständen unterschiedlicher Teilchenzahl ein durch

$$< n_1 n_2 ... n_k .. | n'_1 n'_2 ... n'_k .. >= 0 \tag{3.7}$$

falls

$$\sum_i n_i \neq \sum_{j'} n'_j. \tag{3.8}$$

Dabei haben wir zur Vereinfachung der Schreibweise die Einteilchen-Zustände mit $1, 2, ...k..$ durchnumeriert; $n'_1, n'_2...$ sind die zugehörigen Besetzungszahlen, die im Falle der Bosonen den N-Teilchenzustand eindeutig charakterisieren. (Für Fermionen sind die Besetzungszahlen entweder 0 oder 1, so daß ein N-Teilchenzustand durch die Reihenfolge der Einteilchenzustände mit Besetzungszahl 1 eindeutig bestimmt ist.) In $\mathcal{H}$ sind also nach Konstruktion alle Basiszustände $|n_1 n_2 ... n_k ... >$ zueinander orthogonal und normiert.

3.3 Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren

Wir führen nun in $\mathcal{H}$ lineare Operatoren ein, welche Zustände aus $\mathcal{H}_N$ mit solchen aus $\mathcal{H}_{N+1}$ verknüpfen:

$$\begin{aligned} b_k^\dagger |...n_k...>&= \sqrt{n_k+1}\ |....n_k+1....> \\ b_k |...n_k...>&= \sqrt{n_k}\ |...n_k-1...>\ . \end{aligned} \tag{3.9}$$

Die Operatoren $b_k^\dagger$ erzeugen also jeweils ein Teilchen im Zustand k; b_k wirkt entsprechend als Vernichtungs-Operator. Mit den in (3.9) gewählten Vorfaktoren $\sqrt{n_k}$ bzw. $\sqrt{n_k+1}$ sind - wie in der Schreibweise schon vorweggenommen - $b_k^\dagger$ und b_k adjungierte Operatoren.

Beweis: Wir bilden

$$< ..n_k..|b_k|...n'_k.. >= \sqrt{n'_k}\ \delta_{n_k, n'_k-1} \tag{3.10}$$

und

$$< ...n'_k..|b_k^\dagger|..n_k.. >= \sqrt{n_k+1}\ \delta_{n'_k, n_k+1} = \sqrt{n'_k}\ \delta_{n'_k-1, n_k} \tag{3.11}$$

Folgerungen:

1. Bosonen-Vakuum

Das Bosonen-Vakuum ist (analog dem Fermionen-Fall) gekennzeichnet durch

$$b_k|0>=0 \quad \forall\ k, \tag{3.12}$$

wie direkt aus (3.9) folgt. Ausgehend vom Vakuum lassen sich alle anderen Zustände durch Anwendung von Erzeugungs-Operatoren aufbauen,

$$\sum_i (b_i^\dagger)^{n_i}|0>=|n_1n_2n_3...> \tag{3.13}$$

mit $\sum_i n_i = N$.

2. Teilchenzahl-Operator

Aus (3.9) folgt direkt

$$b_k^\dagger b_k|...n_k...>=n_k|...n_k..>; \tag{3.14}$$

der Operator $b_k^\dagger b_k$ zählt also die Teilchen im Zustand k. Der Operator der Gesamt-Teilchenzahl ist also

$$\hat{N} = \sum_k b_k^\dagger b_k = \sum_k \hat{N}_k. \tag{3.15}$$

Da offensichtlich

$$[\hat{N}, \hat{N}_k] = 0, \tag{3.16}$$

gibt es Zustände in $\mathcal{H}$, in denen sowohl die Gesamt-Teilchenzahl N als auch die Besetzungszahlen n_k der Einteilchen-Zustände k scharf sind.

3. Vertauschungs-Relationen

Aus der Definitions-Gleichung (3.9) folgt

$$b_k b_k^\dagger|...n_k...>=(n_k+1)|...n_k...> \tag{3.17}$$

sowie

$$b_k^\dagger b_k|...n_k..>=n_k|...n_k...> \tag{3.18}$$

(siehe (3.14)), woraus durch Differenzbildung

$$(b_k b_k^\dagger - b_k^\dagger b_k)|...n_k...>=|...n_k...> \tag{3.19}$$

wird. Da $|...n_k...>$ beliebig gewählt war, ergibt sich die Operator-Relation:

$$b_k b_k^\dagger - b_k^\dagger b_k = 1. \tag{3.20}$$

Alle anderen Kommutatoren verschwinden, wie man analog beweist (ÜB). Insgesamt erhält man als **Boson-Vertauschungsregeln:**

$$b_k b_{k'}^\dagger - b_{k'}^\dagger b_k = \delta_{kk'} \tag{3.21}$$

$$b_k b_{k'} - b_{k'} b_k = 0$$

$$b_k^\dagger b_{k'}^\dagger - b_{k'}^\dagger b_k^\dagger = 0.$$

3.4 Observable

Wie in Kap. 2 beweist man, daß ein Einteilchen-Operator f in der Teilchenzahl-Darstellung die Form hat

$$\hat{f} = \sum_{m,n} (m|f|n)\ b_m^\dagger b_n, \tag{3.22}$$

entsprechend gilt für einen Zweiteilchen-Operator g in Teilchenzahl-Darstellung

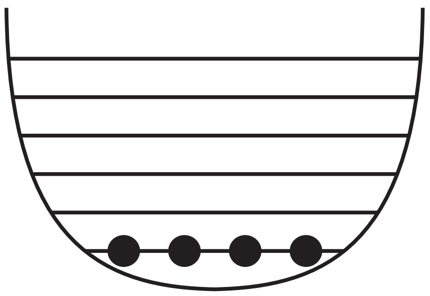
$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{p,q,m,n} (pq|g|mn)\ b_p^\dagger b_q^\dagger b_n b_m. \tag{3.23}$$

$\hat{f}$ und $\hat{g}$ haben formal die gleiche Struktur für Bosonen und Fermionen; der Unterschied liegt nur in den Vertauschungsregeln der Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren und den Zuständen, auf die $\hat{f}$ bzw. $\hat{g}$ wirken.

3.5 Anwendungsbeispiele

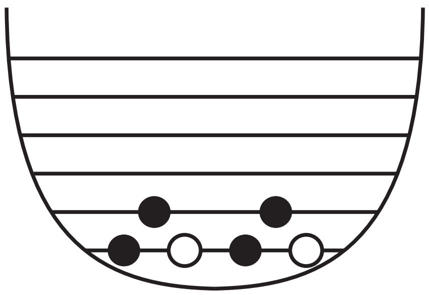
Die folgenden Beispiele sollen noch einmal konkret den Unterschied Fermionen - Bosonen deutlich machen.

1. Grundzustand und einfache angeregte Zustände in N-Bosonen-Systemen.
Im Grundzustand eines Systems von N unabhängigen Bosonen befinden sich alle N Teilchen im niedrigsten Einteilchen-Niveau:



$$|\Phi_0\rangle = (b_0^\dagger)^N |0\rangle$$

Einfache angeregte Zustände erhält man, indem man ein (oder mehrere) Teilchen in ein höheres Niveau setzt, *z.B.*



$$(b_1^\dagger)^2 (b_0^\dagger)^{N-2} |0\rangle$$

2. Grundzustands-Erwartungswerte

Für die kinetische Energie (oder andere Einteilchen-Operatoren) erhält man

$$< \Phi_0|\hat{T}|\Phi_0 >= \sum_{m,n}(m|t|n) < \Phi_0|b_m^\dagger b_n|\Phi_0 >= N\ t_0, \tag{3.24}$$

wo t_0 die kinetische Energie eines Teilchens im tiefsten Einteilchen-Zustand φ_0 ist.

Für die potentielle Energie (oder andere Zweiteilchen-Operatoren) wird

$$< \Phi_0|\hat{V}|\Phi_0 >= \frac{1}{2} \sum_{m,n,k,l} (kl|V|mn) < \Phi_0|b_k^\dagger b_l^\dagger b_n b_m|\Phi_0 >= \frac{1}{2}\ N(N-1)V_0 \tag{3.25}$$

mit

$$V_0 = \int\int d\xi\ d\xi' |\varphi_0(\xi)|^2 V(\xi,\xi')|\varphi_0(\xi')|^2. \tag{3.26}$$

Ergänzung zu 3.3.2:

Die Eigenwerte zu $\hat{N}_k = b_k^\dagger b_k$ sind reell, da $\hat{N}_k$ hermitisch. Sie sind überdies nichtnegativ, denn

$$< ...n_k...|b_k^\dagger b_k|...n_k... >= \sum_{n_{i'}} < ...n_k...|b_k^\dagger|...n_i'.. >< ...n_i'...|b_k|...n_k... > \tag{3.27}$$

$$= \sum_{n_{i'}} | < ...n_i'...|b_k|...n_k... > |^2 \geq 0.$$

Die formalen Eigenschaften von $\hat{N}_k$ bzw. $\hat{N}$ sind also konsistent mit der physikalischen Interpretation.

Kapitel 4

Quantisierung des Strahlungsfeldes: Photonen

Bei der Entstehung der Quantentheorie spielte die elektromagnetische Strahlung (**Planck'-sche Strahlungsformel**) eine wesentliche Rolle. Die von Planck implizit benutzte Beschreibung des Strahlungsfeldes durch Photonen werden wir nach Quantisierung im Rahmen der Teilchenzahl-Darstellung durchführen. Die Ergebnisse werden wir in Teil III benutzen, um die statistischen Eigenschaften des Photonen-Gases zu behandeln.

4.1 Energie des klassischen Strahlungsfeldes

In Coulomb-Eichung (vgl. Elektrodynamik)

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r};t) = 0 \tag{4.1}$$

beschreibt das aus der Wellengleichung

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{r};t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{A}(\mathbf{r};t) = 0 \tag{4.2}$$

zu berechnende Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r};t)$ das freie Strahlungsfeld vollständig. Mit dem Separationsansatz

$$\mathbf{A}(\mathbf{r};t) = \mathbf{U}(\mathbf{r})v(t) \tag{4.3}$$

geht (4.2) über in

$$\Delta \mathbf{U} + k^2\mathbf{U} = 0 \tag{4.4}$$

und

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}v + \omega^2 v = 0 \tag{4.5}$$

mit

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \tag{4.6}$$

als Separations-Konstante. Spezielle Lösungen sind ebene Wellen

$$\mathbf{A}(\mathbf{r};t) \sim \exp\{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)\}, \tag{4.7}$$

aus denen durch Superposition bzgl. $\mathbf{k}$ die allgemeine Lösung aufgebaut werden kann. Denken wir uns das Strahlungsfeld in ein sehr großes, aber endliches Normierungsvolumen V eingeschlossen, so erhalten wir die allgemeine Lösung in Form einer Fourier-Reihe:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r};t) = \sum_{\mu,j} \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V\omega_\mu}}\, b_{\mu,j}(t)\; \mathbf{e}_{\mu j}\;\; \exp\{i\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{r}\}. \tag{4.8}$$

Dabei ist

$$\mathbf{k}_\mu = \frac{2\pi}{L}(\mu_1, \mu_2, \mu_3); \qquad \mu_i \text{ ganze Zahl}; \qquad V = L^3 \tag{4.9}$$

der Wellenvektor und

$$\mathbf{e}_{\mu j},\;\; j = 1, 2 \tag{4.10}$$

sind reelle Polarisations-Vektoren, welche senkrecht zueinander und, wegen der Transversalität des Lichts, senkrecht zu $\mathbf{k}_\mu$ stehen. Die Darstellung (4.8) für $\mathbf{A}$ ist reell, wenn man verlangt

$$b^*_{\mu,j} = b_{-\mu,j}. \tag{4.11}$$

Wir wollen nun – im Hinblick auf die beabsichtigte Quantisierung des Strahlungsfeldes – die Energie des Feldes berechnen, ausgehend von der bekannten Formel

$$H_{r,kl.} = \frac{1}{8\pi} \int d\tau\; [E^2 + B^2] \quad \text{mit } \frac{1}{4\pi} = \epsilon_0. \tag{4.12}$$

Mit

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A} \tag{4.13}$$

wird daraus

$$H_{r,kl.} = \frac{1}{8\pi} \int d\tau\; [\frac{1}{c^2}(\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A})^2 + (\nabla \times \mathbf{A})^2]. \tag{4.14}$$

Setzt man (4.8) ein, so wird schließlich

$$H_{r,kl.} = \frac{1}{2}\sum_{\mu,j} \omega_\mu\; (b_{\mu,j}b^*_{\mu,j} + b^*_{\mu,j}b_{\mu,j}), \tag{4.15}$$

wenn man beachtet, daß

$$\int d\tau\;\; \exp\{i[\mathbf{k}_\mu + \mathbf{k}_{\mu'}] \cdot \mathbf{r}\} = 0 \tag{4.16}$$

außer für $\mathbf{k}_\mu = -\mathbf{k}_{\mu'}$. Wie für ein abgeschlossenes System zu erwarten, ist $H_{r,kl.}$ unabhängig von der Zeit, denn die $b_{\mu,j}$ befolgen die Differentialgleichungen

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} b_{\mu,j} + \omega^2 b_{\mu,j} = 0 \tag{4.17}$$

mit den Basislösungen

$$b_{\mu,j} = \exp\{\pm i\omega t\}. \tag{4.18}$$

4.2 Quantisierung

Für die Quantisierung bemerken wir, daß die klassische Energie gemäß (4.15) und (4.17) sich additiv aus den Beiträgen einzelner, durch die Amplituden $b_{\mu,j}(t)$ beschriebener Oszillatoren zusammensetzt. Das gleiche gilt für Impuls oder Drehimpuls des Feldes. Die Quantisierung des **harmonischen Oszillators** ist bekannt (Quantentheorie): wir ersetzen die klassischen Amplituden $b_{\mu,j}$ und $b^*_{\mu,j}$ durch Operatoren $b_{\mu,j}$ und $b^\dagger_{\mu,j}$ mit der Vertauschungsregel

$$[b_{\mu,j}, b^\dagger_{\mu',j'}] = \hbar\delta_{\mu\mu'}\delta_{jj'} \tag{4.19}$$

für $t = t'$, alle übrigen Kommutatoren sollen verschwinden. Zweckmäßigerweise substituiert man noch

$$b_{\mu,j} = \sqrt{\hbar}\ \tilde{b}_{\mu,j}, \tag{4.20}$$

so daß der Kommutator (4.19) bei gleichen Zeiten übergeht in

$$[\tilde{b}_{\mu,j}, \tilde{b}^\dagger_{\mu',j'}] = \delta_{\mu\mu'}\delta_{jj'}. \tag{4.21}$$

Von nun ab benutzen wir nur die Operatoren $\tilde{b}_{\mu j}$ und $\tilde{b}^\dagger_{\mu j}$, schreiben der Einfachheit halber jedoch $b_{\mu j} \equiv \tilde{b}_{\mu j}$. Der Hamilton-Operator des Strahlungsfeldes lautet dann

$$H_r = \frac{1}{2}\sum_{\mu,j}(b_{\mu,j}b^\dagger_{\mu,j} + b^\dagger_{\mu,j}b_{\mu,j})\hbar\omega_\mu = \sum_{\mu,j}\hbar\omega_\mu(b^\dagger_{\mu,j}b_{\mu,j} + \frac{1}{2}). \tag{4.22}$$

Das Strahlungsfeld kann also wie ein System entkoppelter harmonischer Oszillatoren behandelt werden. Vergleicht man (4.21) mit (3.21), so sieht man, daß es sich um Bosonen handelt. Diese Bosonen – **Photonen** – sind charakterisiert durch ihren Impuls $\hbar\mathbf{k}_\mu$, Energie $\hbar\omega_\mu$ und Polarisationszustand j. In (4.22) ist

$$\hat{N}_{\mu,j} = b^\dagger_{\mu,j}b_{\mu,j} \tag{4.23}$$

der Teilchenzahl-Operator für den Schwingungstyp (μ, j), dessen Eigenwerte angeben, wieviel Photonen der Sorte (μ, j) vorhanden sind; dazu tritt in jedem Schwingungstyp eine Nullpunkt-Energie von $1/2\hbar\omega_\mu$. Die Eigenzustände zu H_r sind charakterisiert durch Angabe der Zahl der Photonen der Sorte (μ, j) :

$$H_r|...n_{\mu,j}..>= \sum_{\mu,j}\hbar\omega_\mu n_{\mu,j}|...n_{\mu,j}...> . \tag{4.24}$$

nach Abzug der Nullpunktsenergie.

Bemerkungen:
1. Die klassische Energie in (4.15) hatten wir absichtlich symmetrisch in b, b^* geschrieben, um den Übergang zum Hamilton-Operator eindeutig zu machen (vgl. hierzu auch: Quantentheorie).
2. Anstelle der ebenen Wellen hätte man als Basislösungen von (4.2) auch Kugelwellen benutzen können. Nach Quantisierung wäre man dann zu Photonen gelangt, die außer durch Energie und Polarisation durch ihren Drehimpuls gekennzeichnet sind. Den Übergang zwischen den beiden Darstellungen vermittelt die Entwicklung der ebenen Welle nach

Kugelfunktionen (vgl. Quantentheorie oder Elektrodynamik). Die Situation ist analog zum Fall freier, *materieller* Teilchen (also Ruhemasse $\neq 0$), wo man je nach Problemstellung die Impuls (ebene Welle)- oder Drehimpuls (Kugelwelle)-Klassifikation benutzen kann. Die Drehimpuls-Klassifikation von Photonen findet bei Strahlungsproblemen von Atomen oder Atomkernen Anwendung, da Atom- und Kern-Zustände durch scharfen Drehimpuls gekennzeichnet sind; in der Festkörperphysik ist die Impuls-Klassifikation aus Gründen der Geometrie angemessen.

3. Außer den oben eingeführten **transversalen** Photonen (transversal, da stets $\mathbf{e}_{\mu j} \cdot \mathbf{k}_\mu = 0$) gibt es noch **longitudinale** Photonen, welche man zur Beschreibung der Coulomb-Wechselwirkung verwenden kann (Analogie: Erklärung der Kernkräfte durch Austausch von Mesonen). Sie entsprechen einer Fourier-Zerlegung des skalaren Potentials Φ, welches die Wechselwirkung in statischen Ladungsverteilungen erfaßt. Da uns oben nur das Strahlungsfeld interessierte, haben wir $\Phi \equiv 0$ normiert; bei der Beschreibung der Wechselwirkung von Strahlung und Materie müssen wir die Coulomb-Energie dann als Beitrag zur Energie der geladenen Teilchen behandeln.

4.3 Wechselwirkung von Strahlungsfeld und Materie

Der Hamilton-Operator eines Systems identischer Teilchen – die Verallgemeinerung auf nicht-identische Teilchen erfordert nur die Indizierung von Masse, Ladung und magnetischem Moment – mit Masse m, Ladung e und magnetischen Moment μ lautet, bei Anwesenheit des Strahlungsfeldes, inklusive der Feldenergie

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} (\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\ \mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} - \mu \sum_{i=1}^{N} (\vec{\sigma}_i \cdot [\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]) + H_r. \tag{4.25}$$

In Hinblick auf eine Störungsrechnung trennen wir auf

$$H = H_p + H_r + H', \tag{4.26}$$

wo H_r das freie Strahlungsfeld gemäß (4.22) beschreibt, H_p der Hamiltonoperator der Teilchen bei Abwesenheit des $\mathbf{A}$-Feldes ist

$$H_p = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}, \tag{4.27}$$

und H' die Wechselwirkung zwischen Teilchen und Photonen beschreibt. In H' ist $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ ein Operator:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu > 0, j} \hbar c \sqrt{\frac{4\pi}{V \hbar \omega_\mu}}\ \mathbf{e}_{\mu j}\ \{b_{\mu,j} \exp(i\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{r}_i) + b^\dagger_{\mu,j} \exp(-i\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{r}_i)\}, \tag{4.28}$$

der in linearer Form Photon-Erzeugungs- wie Vernichtungsoperatoren enthält. Im Einzelnen zerfällt H' in 3 Anteile:

i) einen über die Ladung der Teilchen angreifenden Beitrag,

$$-\frac{e}{2mc} \sum_i\ (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i), \tag{4.29}$$

der die Operatoren $b_{\mu,j}$ und $b^\dagger_{\mu,j}$ linear enthält, also Prozesse ermöglicht, bei denen in niedrigster Näherung 1 Photon erzeugt oder vernichtet wird.
ii) einen über das magnetische Moment μ wirkenden Anteil,

$$-\mu \sum_i (\vec{\sigma}_i \cdot [\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]), \tag{4.30}$$

der bzgl. $b_{\mu,j}$ und $b^\dagger_{\mu,j}$ den gleichen Aufbau wie i) hat,
iii) einen in b, $b^\dagger$ quadratischen Term,

$$\frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i), \tag{4.31}$$

der in niedrigster Näherung zwei-Photonen-Prozesse ermöglicht.

4.4 Die 0. Näherung

Die Eigenfunktionen zu

$$H_0 = H_p + H_r \tag{4.32}$$

wollen wir im folgenden als bekannt voraussetzen,

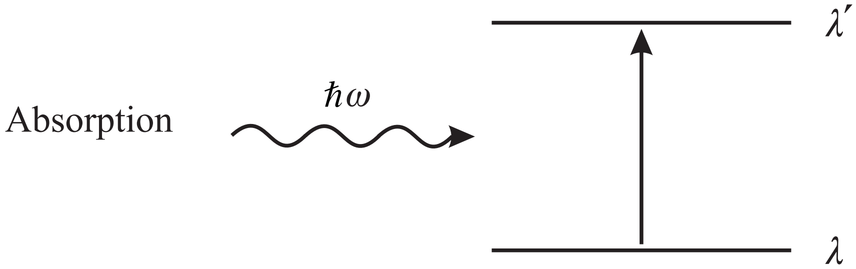
$$H_0|\lambda; n_{\mu j} >= (E_\lambda + \sum_{\mu,j} n_{\mu j}\hbar\omega_\mu)|\lambda; n_{\mu j} > . \tag{4.33}$$

Dabei charakterisiert λ die (als zumindest approximativ bekannt angenommenen) Eigenzustände zu H_p mit der Energie E_λ, *z.B.* die Eigenzustände des H-Atoms.

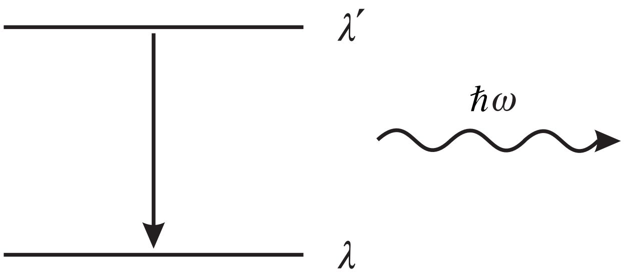
Bezogen auf (4.32), (4.33) als 0. Näherung werden wir nun versuchen, den Einfluß von H' im Rahmen einer Störungsrechnung zu erfassen.

4.5 Absorption und Emission von Photonen

Unter der Wirkung von H' können (siehe unter 4.3) Photonen erzeugt (vernichtet) werden. Wegen der Erhaltungssätze für das abgeschlossene System (Materie + Strahlungsfeld) muß die vom Strahlungsfeld aufgenommene (abgegebene) Energie (ebenso Impuls, Drehimpuls) von der Materie (*z.B.* Atomen, Molekülen) abgegeben (aufgenommen) werden. Bei der Absorption von Photonen geht die Materie in einen angeregten Zustand über:



Emission



umgekehrt kann die Materie aus einem angeregten Zustand unter Photonenemission in einen tieferen Zustand (z.B. den Grundzustand) übergehen.
Quantitativ müssen wir nun die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, daß das durch H_0 beschriebene, nicht wechselwirkende System vermöge der Wechselwirkung H' aus einem Anfangszustand $|\lambda; n_{\mu j} >$ in einen Endzustand $|\lambda'; n'_{\mu j} >$ übergeht. Dazu verwenden wir die Zeitentwicklung eines Systems im **Dirac-Bild**.

Zur Zeit $t = 0$ liege das System im Zustand $|\lambda; n_{\mu j} >$ vor; die Zeitentwicklung erfolgt im Dirac-Bild gemäß

$$|\Psi_D(t) >= U_D(t, 0)|\lambda; n_{\mu j} > \tag{4.34}$$

mit

$$U_D(t, 0) = 1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' \; H'_D(t')U_D(t', 0), \tag{4.35}$$

wobei

$$H'_D(t') = \exp(\frac{i}{\hbar}H_0 t')H' \; \exp(-\frac{i}{\hbar}H_0 t'). \tag{4.36}$$

Der Operator H' ist im Schrödinger-Bild für das betrachtete abgeschlossene System zeitunabhängig. Die Amplitude, mit der der gesuchte Endzustand $|\lambda'; n'_{\mu j} >$ in $|\Psi_D(t) >$ enthalten ist, wird

$$< \lambda'; n'_{\mu j}|U_D(t, 0)|\lambda; n_{\mu j} >; \tag{4.37}$$

ihr Betragsquadrat ergibt die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t das System in $|\lambda'; n'_{\mu j} >$ als Endzustand zu finden.

Wenn wir uns auf den einfachsten Prozeß – Absorption bzw. Emission von einem Photon – beschränken, können wir für $U_D(t, 0)$ die Näherung benutzen:

$$U_D(t, 0) \approx 1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' \; H'_D(t'); \tag{4.38}$$

dabei trägt der 1-Term wegen der Orthogonalität der $|\lambda; n_{\mu j} >$ zur Übergangswahrscheinlichkeit nicht bei. Es bleibt also zu berechnen

$$\int_0^t dt' < \lambda'; n'_\mu j|H'_D(t')|\lambda; n_{\mu j} >=< \lambda'; n'_{\mu j}|H'|\lambda; n_{\mu j} > \int_0^t dt' \; \exp(\frac{i}{\hbar}t'[E' - E]), \tag{4.39}$$

wobei für H' (4.29) und (4.30) einzusetzen sind; weiter ist abgekürzt

$$E = E_\lambda + \sum_{\mu,j} n_{\mu j}\hbar\omega_\mu, \tag{4.40}$$

$$E' = E_{\lambda'} + \sum_{\mu,j} n'_{\mu j} \hbar \omega_\mu.$$

Die Zeitintegration in (4.39) ergibt

$$-i\hbar \frac{\exp(\frac{i}{\hbar} t[E' - E]) - 1}{E' - E}. \tag{4.41}$$

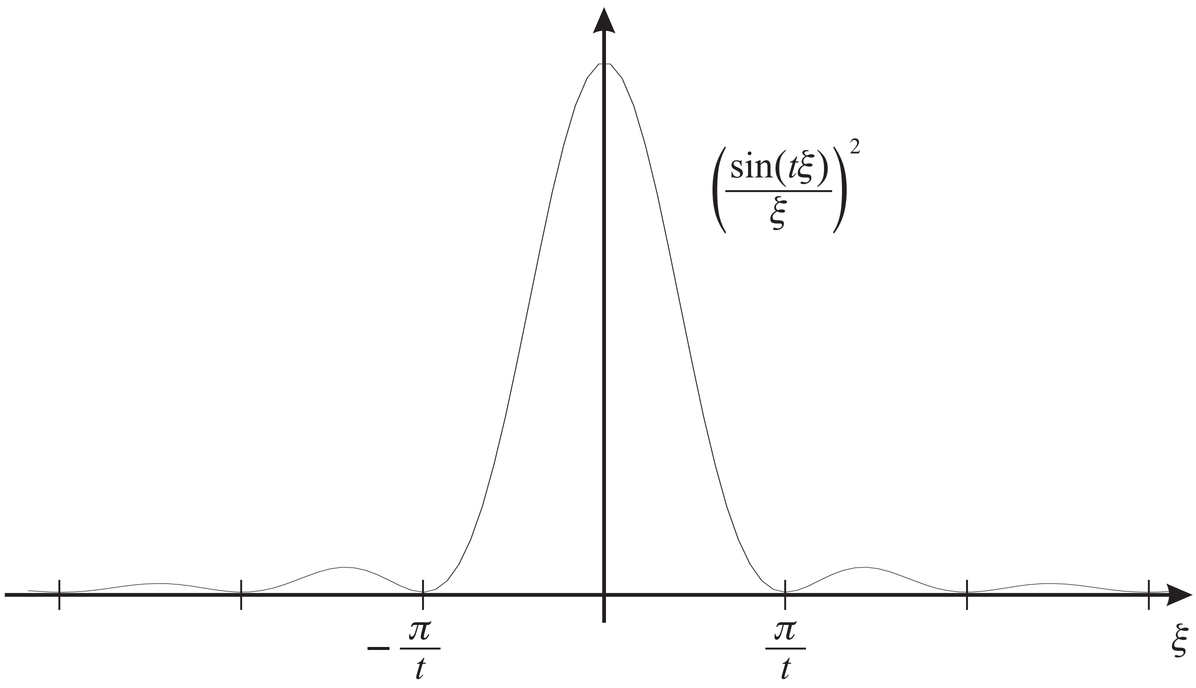
Für die Wahrscheinlichkeit $W(t)$, daß das System nach der Zeit t aus dem Anfangszustand $|\lambda; n_{\mu j} >$ in den Endzustand $|\lambda'; n'_{\mu j} >$ übergegangen ist, erhält man also

$$W(t) = \hbar^{-2} (\frac{\sin(t\xi)}{\xi})^2 \; | < \lambda'; n'_{\mu j} | H' | \lambda; n_{\mu j} > |^2 \tag{4.42}$$

mit

$$\xi = \frac{E' - E}{2\hbar}. \tag{4.43}$$

Die Funktion $(\sin(t\xi)/\xi)^2$ hat die unten skizzierte Form; das Hauptmaximum bei $\xi = 0$ wird mit wachsendem t immer schärfer, die Nebenmaxima werden abgebaut.



Übergänge sind dann besonders wahrscheinlich, wenn

$$E' \approx E. \tag{4.44}$$

Der Faktor $(\sin(t\xi)/\xi)^2$ in (4.42) beinhaltet also die Energieerhaltung im Rahmen der Energie-Zeit-Unschärfe (vgl. Quantentheorie). Für $t \to \infty$ ist die Energieerhaltung streng erfüllt, $d.h. E' = E$.

Das Matrixelement $< \lambda'; n'_{\mu_j} | H' | \lambda; n_{\mu j} >$ aus (4.42) spaltet auf in Anteile, die nur die Materie betreffen, und solche, die nur die Strahlung betreffen. Bei Beschränkung auf 1

- Photonen - Prozesse tragen aus H' nur die Terme (4.29) (4.30) bei. Die *elektrischen* Übergänge werden bestimmt durch

$$< \lambda'| \sum_l \mathbf{p}_l \exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l)|\lambda >, \tag{4.45}$$

durch

$$< \lambda'| \sum_i (\vec{\sigma}_i \times \mathbf{k}) \exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)|\lambda > \tag{4.46}$$

die *magnetischen* Übergänge. Eine Entwicklung der ebenen Welle nach Kugelfunktionen liefert Dipol-Strahlung, Quadrupol-Strahlung etc. Zu (4.45) und (4.46) treten jeweils die das Strahlungsfeld betreffenden Anteile

$$< n'_{\mu j}|b_{\mu j}|n_{\mu j} > \tag{4.47}$$

bzw.

$$< n'_{\mu j}|b^\dagger_{\mu j}|n_{\mu j} > . \tag{4.48}$$

Im Fall der **Absorption von Strahlung** wird

$$| < n_{\mu j} - 1|b_{\mu j}|n_{\mu j} > |^2 = n_{\mu j}. \tag{4.49}$$

Die **Absorptionswahrscheinlichkeit** ist also proportional zur Zahl der anfangs vorhandenen Photonen bzw. der Intensität des Feldes. Die **Emissionswahrscheinlichkeit** ist

$$\sim | < n_{\mu j} + 1|b^\dagger_{\mu j}|n_{\mu j} > |^2 = n_{\mu j} + 1. \tag{4.50}$$

An diesem Resultat ist bemerkenswert, daß auch dann Photonen-Emission stattfindet, wenn im Anfangszustand $n_{\mu j} = 0$ ist: **spontane** Emission (im Gegensatz zu der mit $n_{\mu j}$ wachsenden **induzierten** Emission). Auf Grund dieser spontanen Emission sind alle angeregten Zustände atomarer Systeme instabil, sie haben eine **natürliche Linienbreite**.

Die Tatsache, daß atomare Systeme auf Grund der elektromagnetischen Wechselwirkung aus angeregten Zuständen spontan unter Photonenemission in den Grundzustand übergehen, ist im Rahmen der klassischen Physik unverständlich. Klassisch ist der Grundzustand des Strahlungsfeldes dadurch gekennzeichnet, daß

$$\mathbf{E}_{kl.} = \vec{\sigma}_{kl.} \equiv 0. \tag{4.51}$$

Wo aber kein elektromagnetisches Feld vorhanden ist, kann es aber auch keine elektromagnetische Wechselwirkung mit Materie geben. Anders die Situation nach Quantisierung des Strahlungsfeldes: der Grundzustand ist das Photonenvakuum $|0>$; in diesem Zustand ist zwar der Erwartungswert der Feldoperatoren $\mathbf{A}$, $\mathbf{E}$ und $\mathbf{B} \equiv 0$,

$$< 0|\mathbf{A}|0 >=< 0|\mathbf{E}|0 >=< 0|\mathbf{B}|0 >= 0, \tag{4.52}$$

es bleiben aber von null verschiedene mittlere, quadratische Schwankungen (**Vakuums-Fluktuationen**), *z.B.*

$$(\Delta\mathbf{E})^2 = (< 0|\mathbf{E}^2|0 > - < 0|\mathbf{E}|0 >^2) \neq 0, \tag{4.53}$$

da der Teilchenzahloperator $\hat{N}_{\mu j} = b^\dagger_{\mu j} b_{\mu j}$ mit den in den $b_{\mu j}$ bzw. $b^\dagger_{\mu j}$ linearen Feldoperatoren nicht vertauscht:

$$[\hat{N}_{\mu j}, b^\dagger_{\mu j}] = b^\dagger_{\mu j}; \quad [\hat{N}_{\mu j}, b_{\mu j}] = -b_{\mu j}. \tag{4.54}$$

Die Energie des Strahlungsfeldes (bzw. Teilchenzahl) und Feldstärken sind nicht simultan scharf!

Auf Absorption und Emission von Photonen, insbesondere die spontane Emission, werden wir in Teil III bei der Behandlung des Photonen-Gases zurückkommen, wenn wir die **Planck'sche Strahlungsformel** besprechen.

Teil II

Grundlagen der statistischen Physik

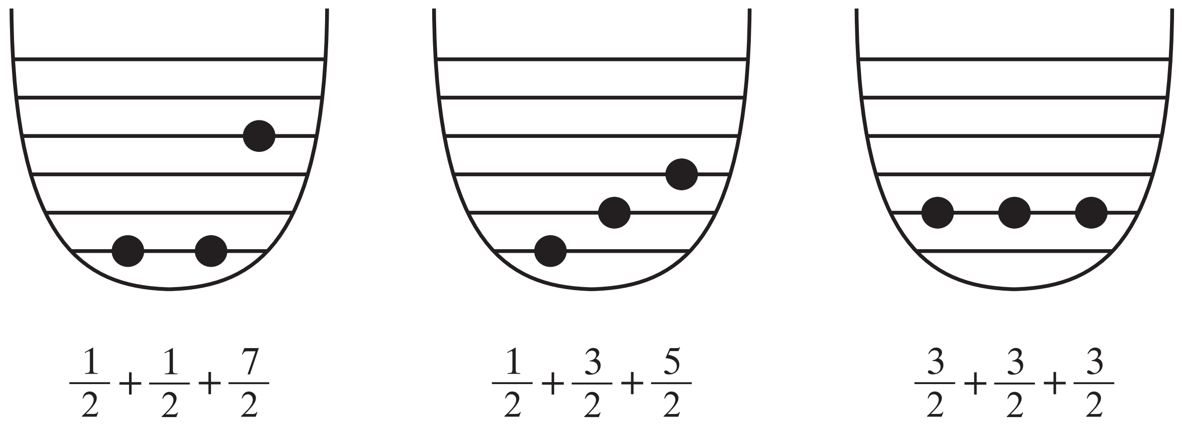
Kapitel 5

Konzept der statistischen Gesamtheit

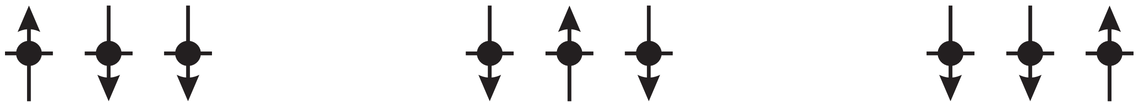
5.1 Mikro- und Makrozustände

Ein System N identischer Teilchen ist vollständig beschrieben, wenn seine Wellenfunktion $\Psi(\xi_1...\xi_N; t)$ bekannt ist; in der klassischen Physik geben die Koordinaten $q_i(t)$ und Impulse $p_i(t)$ eine vollständige Beschreibung. Einen solchen vollständig determinierten Zustand wollen wir im folgenden **Mikrozustand** nennen. Er beschreibt im Rahmen der Quantentheorie eine **reine Gesamtheit** (vgl. Quantentheorie). Für makroskopische Dimensionen ($N \sim 10^{23}$) ist eine solche vollständige Beschreibung in der Praxis unmöglich. Ein makroskopisches System können wir praktisch nur durch makroskopische Meßgrößen wie Gesamtenergie E, Volumen V, Temperatur T etc. charakterisieren. Einen solchen durch einige wenige makroskopische Größen bestimmten Zustand nennen wir **Makrozustand**.

Derselbe Makrozustand kann im allgemeinen durch eine große Anzahl von Mikrozuständen realisiert werden. **Beispiele:** für drei unabhängige, gleichartige Oszillatoren kann ein Zustand mit vorgegebener Gesamtenergie $E = \hbar\omega(3/2 + 3) = 9/2\hbar\omega$ auf verschiedene Weise realisiert werden:



oder: drei Teilchen mit Spin 1/2 seien an verschiedenen Raumpunkten lokalisiert (paramagnetischer Kristall); je nach Spinstellung $\vec{\sigma}$ relativ zur Richtung eines äußeren Magnetfeldes sei das magnetische Moment $+\mu(-\mu)$. Der Zustand mit Gesamtmoment $-\mu$ kann auf folgende verschiedene Arten realisiert werden:



Offensichtlich nimmt die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten mit wachsendem N zu.
Um die makroskopischen Eigenschaften eines Systems vieler identischer Teilchen zu bestimmen, geht man in der statistischen Mechanik nun wie folgt vor: Anstelle des tatsächlich vorhandenen Systems (*z.B.* ein Gas mit N Molekülen), von dem man bestimmte makroskopische Eigenschaften (*z.B.* die spezifische Wärme) berechnen möchte, betrachtet man eine große Anzahl von gedachten Kopien dieses Systems, welche sich in all den Mikrozuständen befinden können, die mit bestimmten makroskopisch vorgegebenen Bedingungen (*z.B.* konstante Gesamtenergie für ein abgeschlossenes System) verträglich sind. Eine solche **statistische Gesamtheit** ist charakterisiert durch die Verteilung der einzelnen Systeme auf die möglichen Mikrozustände. In der Quantentheorie benutzt man den **statistischen Operator** ρ (auch die Bezeichnung Dichteoperator ist gebräuchlich) (vgl. Quantentheorie), klassisch die Dichtefunktion $\rho_{kl.}$ im 6N-dimensionalen Phasenraum, um eine statistische Gesamtheit zu beschreiben.

Kennt man ρ *bzw.* $\rho_{kl.}$, so berechnet man makroskopische Eigenschaften des tatsächlichen Systems durch Mittelwertbildung über die statistische Gesamtheit. Als Maß dafür, wie verläßlich solche Mittelwerte sind, kann man die mittleren quadratischen Schwankungen betrachten. Es wird sich zeigen, daß diese mit wachsender Teilchenzahl N abnehmen.

Bemerkung: Die N Teilchen eines Systems können miteinander wechselwirken (*z.B.* die Atome oder Moleküle eines realen Gases) oder auch nicht (ideales Gas). Dagegen impliziert das Konzept der statistischen Gesamtheit, daß die einzelnen Systeme der Gesamtheit sich stets unabhängig voneinander bewegen.

5.2 Der statistische Operator

Wenn $|\Psi_m>$ die möglichen Mikrozustände sind und p_m die relativen Wahrscheinlichkeiten dafür, daß sich Systeme der Gesamtheit im Zustand $|\Psi_m>$ befinden, so läßt sich der statistische Operator ρ schreiben als (vgl. Quantentheorie)

$$\rho = \sum_m p_m |\Psi_m >< \Psi_m| \quad \text{mit} \quad \sum_m p_m = 1. \tag{5.1}$$

Im Schrödinger-Bild ist $|\Psi_m>$ und damit ρ zeitabhängig. Schreiben wir die Zeitentwicklung von $|\Psi_m>$ als

$$|\Psi_m(t) >= U(t, t_0)|\Psi_m(t_0)>, \tag{5.2}$$

so wird (Quantentheorie)

$$\rho(t) = U(t, t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t, t_0) \tag{5.3}$$

oder nach Differentiation bzgl. t

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\, \rho = [H, \rho]. \tag{5.4}$$

Wichtige Spezialfälle:

1. Reine Gesamtheiten Wenn

$$\rho = |\Psi_m >< \Psi_m|, \tag{5.5}$$

so liegt eine **reine Gesamtheit** vor; man besitzt die maximal mögliche Information über das System. Alle Systeme der Gesamtheit befinden sich mit Sicherheit im Zustand $|\Psi_m >$. Aus (5.5) folgt

$$\rho^2 = \rho \tag{5.6}$$

für reine Gesamtheiten. Umgekehrt ist durch (5.6) eine reine Gesamtheit charakterisiert, wenn ρ - wie üblicherweise angenommen - so normiert ist, daß (vgl. (5.1))

$$Sp\{\rho\} = 1, \text{ d.h. } \sum_m p_m = 1. \tag{5.7}$$

2. Statistisches Gleichgewicht

Von besonderem Interesse in der statistischen Mechanik ist der Fall des statistischen Gleichgewichts, definiert durch

$$\frac{\partial}{\partial t}\, \rho = 0. \tag{5.8}$$

Er kann auf zweierlei Weise realisiert werden, nämlich durch

$$\rho = \rho_0 \cdot 1 \tag{5.9}$$

oder durch

$$\rho = \rho(Q) \tag{5.10}$$

wenn Q eine Erhaltungsgröße ist; speziell also

$$\rho = \rho(H). \tag{5.11}$$

Mit (5.4 folgt aus (5.9) bzw. (5.10) sofort (5.8). Bei der Besprechung der praktisch wichtigen Gleichgewichts-Gesamtheiten werden wir auf (5.9) bzw. (5.10) zurückkommen.

5.3 Statistische Mittelwerte

Kennt man den statistischen Operator ρ für ein System unter bestimmten makroskopischen Bedingungen (*z.B.* feste Teilchenzahl, konstanter Druck, ...), so berechnet sich der Mittelwert einer Observablen A über die statistische Gesamtheit als

$$< A >= Sp\{\rho A\} = \sum_{i,m} < \Psi_i|\Psi_m >< \Psi_m|A|\Psi_i > p_m = \sum_{i,m} \delta_{im} p_m < \Psi_m|A|\Psi_i > \tag{5.12}$$

$$= \sum_m p_m < \Psi_m|A|\Psi_m >= Sp\{A\rho\}.$$

Gleichung (5.12) zeigt, daß in die Berechnung von $< A >$ außer der **statistischen** Mittelwertbildung

$$< A >= \sum_m p_m A_m \tag{5.13}$$

mit

$$A_m =< \Psi_m|A|\Psi_m > \tag{5.14}$$

noch eine **quantenmechanische** Mittelwertbildung in Form des Erwartungswertes (5.14) eingeht.

Um den Unterschied deutlich zu machen, vergleichen wir den statistischen Mittelwert (5.13) für die durch (5.1) beschriebene statistische Gesamtheit mit dem Erwartungswert von A in dem reinen Zustand

$$|\Psi_m(t) >= \sum_m c_m(t)|\Phi_m >, \tag{5.15}$$

nämlich

$$< \Psi|A|\Psi >= \sum_{m,n} c_m^* c_n < \Phi_m|A|\Phi_n >, \tag{5.16}$$

vorausgesetzt, daß $|\Psi >$ normiert ist:

$$\sum_m |c_m|^2 = 1 \tag{5.17}$$

bei orthonormierten Zuständen Φ_m. Im Gegensatz zu (5.13), wo die p_m als Wahrscheinlichkeiten reelle, positive Zahlen sind, sind die Koeffizienten in (5.16) im allgemeinen komplex; sie hängen von den Phasen der Koeffizienten $c_m(t)$ ab. - Der Erwartungswert $< \Psi|A|\Psi >$ der Observablen A ist insgesamt natürlich reell! - Nur wenn die $|\Phi_m >$ Eigenzustände zu A sind

$$A|\Phi_m >= a_m|\Phi_m >, \tag{5.18}$$

erhält (5.16) die Form eines statistischen Mittelwertes

$$< \Psi|A|\Psi >= \sum_m |c_m|^2 a_m. \tag{5.19}$$

Die Form (5.19) für den Erwartungswert einer Observablen A ist Ansatzpunkt zur statistischen Interpretation der Quantenmechanik (vgl. Quantentheorie).

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei nochmals betont: eine statistische (oder gemischte) Gesamtheit ρ wird beschrieben durch die **reellen Zahlen** p_m , welche die Wahrscheinlichkeiten dafür angeben, daß in der Gesamtheit der Zustand $|\Psi_m >$ realisiert ist; dagegen wird ein reiner Zustand $|\Psi >$ charakterisiert durch seine **komplexen Entwicklungskoeffizienten** $c_m(t)$ in einer orthonormierten Basis $|\Phi_m >$. Während in einem reinen Zustand auf Grund fester Phasenbeziehungen (gegeben durch die komplexen Zahlen $c_m(t)$) Interferenz zwischen den $|\Phi_m >$ möglich ist (vgl. (5.16)!), ist dies für eine gemischte Gesamtheit nicht möglich, wie Gleichung (5.12) zeigt.

Mit anderen Worten: eine statistische Gesamtheit wird durch eine **inkohärente Überlagerung** von Zuständen beschrieben, eine reine Gesamtheit durch eine **kohärente Überlagerung.**
Der statistische Mittelwert $< A >$ muß natürlich unabhängig davon sein, in welcher Basis die Spur-Bildung erfolgt. Dies ist in der Tat der Fall: wir entwickeln $|\Psi_i>$ in einer vollständigen orthonormierten Basis $|\Phi_\nu>$,

$$|\Psi_i>=\sum_\nu a_{i\nu}|\Phi_\nu>, \tag{5.20}$$

und finden wegen der Unitarität der Matrix $a_{i\nu}$,

$$\sum_i <\Psi_i|\rho A|\Psi_i>=\sum_i \sum_{\mu\nu} a^*_{i\mu} a_{i\nu} <\Phi_\mu|\rho A|\Phi_\nu> \tag{5.21}$$

$$=\sum_{\mu\nu} \delta_{\mu\nu} <\Phi_\mu|\rho A|\Phi_\nu>=\sum_\mu <\Phi_\mu|\rho A|\Phi_\mu> .$$

Für die in (5.8) definierten stationären Gesamtheiten sind die statistischen Mittelwerte (wie zu erwarten) unabhängig von der Zeit t, denn ρ hängt nach (5.8) im statistischen Gleichgewicht nicht von t ab. Observable sind im Schrödinger-Bild zeitunabhängig, und die Spur-Bildung können wir uns in der Basis der stationären Zustände zum Hamilton-Operator H des Systems ausgeführt denken.

5.4 Die klassische Dichtefunktion ρ_{kl}

Wir wollen im folgenden kurz die klassische Beschreibung einer statistischen Gesamtheit skizzieren und die Analogie zur Quantenstatistik deutlich machen.

Ein klassisches mechanisches System ist vollständig beschrieben durch die Angabe der Orts- und Impuls-Koordinaten der Teilchen als Funktion der Zeit,

$$\{q_i(t), p_i(t)\};\ \ i=1,...,3N. \tag{5.22}$$

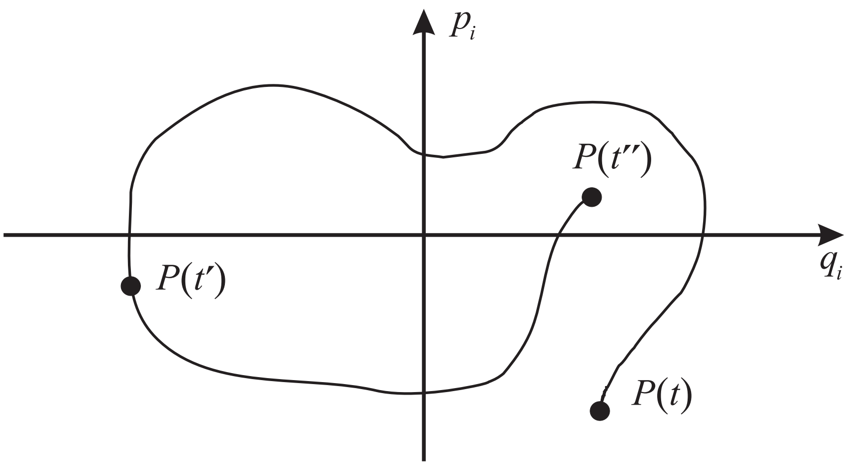
In dem 6N - dimensionalen Raum der Koordinaten q_i, p_i wird das N-Teilchen-System zu jedem Zeitpunkt t durch einen Punkt dargestellt; man nennt diesen Raum den **Phasenraum**. Im Laufe der Zeit bewegt sich der das System charakterisierende **Phasenpunkt** gemäß den Bewegungsgleichungen

$$\dot{p}_i=-\frac{\partial}{\partial q_i}\ H_{kl.};\quad \dot{q}_i=\frac{\partial}{\partial p_i}\ H_{kl.} \tag{5.23}$$

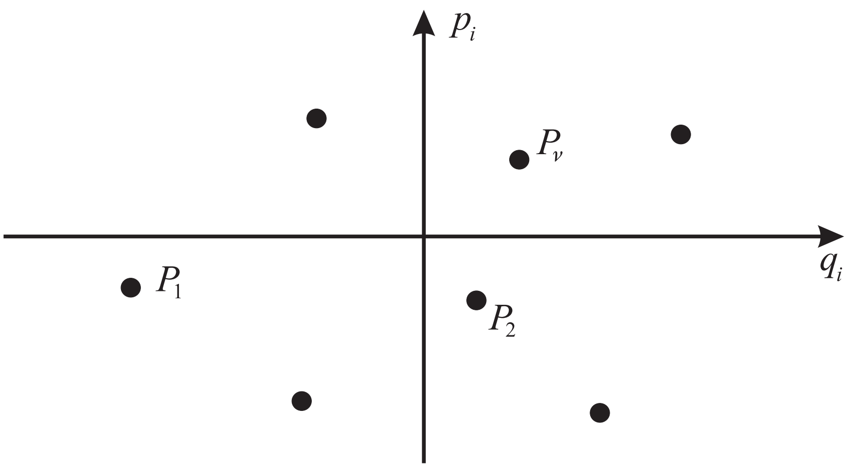
mit $H_{kl.}=H_{kl.}(q_i,p_i)$ als Hamilton-Funktion, auf einer Trajektorie durch den Phasenraum, siehe Skizze.
Eine statistische Gesamtheit von Systemen beschreiben wir dann durch eine Dichtefunktion $\rho_{kl.}=\rho_{kl.}(q_i,p_i;t)$ im Phasenraum, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, zur Zeit t ein System der Gesamtheit im Phasenpunkt $\{q_i,\ p_i\}$ anzutreffen.

Da die Zahl M der Systeme der Gesamtheit fest ist, können wir $\rho_{kl.}$ so normieren, daß

$$\int \prod_i dq_i dp_i\ \ \rho_{kl.}(q_i,p_i;t)=1. \tag{5.24}$$



Trajektorie im Phasenraum; $P(t) \equiv$ Zustand des betrachteten Systems zur Zeit t.



Momentaufnahme einer Gesamtheit vom Systemen im Phasenraum.

Wir untersuchen nun das Zeitverhalten von $\rho_{kl.}$. Da die Gesamtzahl der Systeme der Gesamtheit fest ist, ist die Zahl der Phasenpunkte, die ein bestimmtes Volumen im Phasenraum pro Sekunde verlassen, gleich der Abnahme der Phasenpunkte in diesem Volumen. Diesen **Erhaltungssatz** fassen wir (etwa in Analogie zur Ladungserhaltung im R_3) in Form einer Kontinuitätsgleichung in 6N Dimensionen

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\rho_{kl.} + div(\rho_{kl.}\mathbf{v}_{kl.}) = 0 \tag{5.25}$$

mit

$$\mathbf{v}_{kl.} =: (\dot{q}_i, \dot{p}_i), \tag{5.26}$$

$$div =: (\frac{\partial}{\partial q_i}, \frac{\partial}{\partial p_i}). \tag{5.27}$$

Gleichung (5.25) läßt sich in eine kompakte Form bringen, welche die Analogie zwischen klassischer Verteilungsfunktion $\rho_{kl.}$ und statistischem Operator ρ deutlich macht. Dazu formen wir um

$$div(\rho_{kl.}\mathbf{v}_{kl.}) = \sum_{i=1}^{3N}(\frac{\partial}{\partial q_i}\ (\rho_{kl.}\dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}\ (\rho_{kl.}\dot{p}_i)) \tag{5.28}$$

$$= \sum_i(\frac{\partial \rho_{kl.}}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \rho_{kl.}}{\partial p_i}\dot{p}_i) + \sum_i \rho_{kl.}(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i})$$

und beachten, daß der letzte Term in (5.28) vermöge der Bewegungsgleichungen verschwindet. Gleichung (5.25) lautet dann

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{kl.} + \sum_i \frac{\partial \rho_{kl.}}{\partial q_i}\dot{q}_i + \sum_i \frac{\partial \rho_{kl.}}{\partial p_i}\dot{p}_i = 0, \tag{5.29}$$

woraus mit Hilfe von (5.23) und der Definition der Poisson-Klammern folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{kl.} = \{H_{kl.}, \rho_{kl.}\}. \tag{5.30}$$

Gleichung (5.30) entspricht Gleichung (5.4) und läuft unter dem Namen **Liouville-Gleichung**; im Hinblick auf (5.29) findet man häufig auch die Formulierung

$$\frac{d}{dt}\rho_{kl.} = 0. \tag{5.31}$$

Eine klassische statistische Gesamtheit befindet sich im statistischen Gleichgewicht, wenn

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{kl.} = 0. \tag{5.32}$$

Dieser Fall ist auf zweierlei Weise realisierbar, nämlich durch

$$\rho_{kl.}(q_i, p_i; t) = const. \tag{5.33}$$

oder durch

$$\rho_{kl.} = \rho_{kl.}(Q_{kl.}), \tag{5.34}$$

wenn $Q_{kl.}$ eine Erhaltungsgröße ist. Im Falle von (5.33) ist trivialerweise (5.32) erfüllt; im Fall (5.34) folgt zunächst aus der Eigenschaft von $Q_{kl.}$ als Erhaltungsgröße

$$\frac{d}{dt}Q_{kl.} = \sum_i(\frac{\partial Q_{kl.}}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial Q_{kl.}}{\partial p_i}\dot{p}_i) = 0. \tag{5.35}$$

Aus (5.34) ergibt sich dann zusammen mit (5.31):

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{kl.} = -\frac{d\rho_{kl.}}{dQ_{kl.}}\sum_i(\frac{\partial Q_{kl.}}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial Q_{kl.}}{\partial p_i}\dot{p}_i) = 0,\ q.e.d. \tag{5.36}$$

Mit der Normierung (5.24) erhalten wir für eine Observable $A_{kl.}$ als Mittelwert über die durch $\rho_{kl.}$ beschriebene Gesamtheit

$$< A_{kl.} >= \int \prod_i dq_i dp_i\ \rho_{kl.}(q_i, p_i; t) A_{kl.}(q_i, p_i). \tag{5.37}$$

5.5 Zusammenfassung

Als fundamentale Aufgaben der statistischen Mechanik ergeben sich:
1. Bestimmung von ρ bzw. $\rho_{kl.}$ in Abhängigkeit von dem betrachteten System unter den jeweiligen makroskopischen Bedingungen. Auf diesen Punkt werden wir für den Fall des statistischen Gleichgewichts in Kap. 7. eingehen.
2. Berechnung makroskopischer Eigenschaften bei bekanntem ρ bzw. $\rho_{kl.}$.

Für Größen, denen in der Quantentheorie eine Observable korrespondiert, dargestellt durch einen selbstadjungierten Operator, benutzen wir das Verfahren der Mittelwertbildung aus Kap. 5.3. Die innere Energie U eines Systems $z.B.$ berechnen wir als

$$U = Sp\{\rho H\}, \tag{5.38}$$

wo H der Hamiltonoperator des Systems ist. Ebenso für die Magnetisierung

$$< \vec{M} >= Sp\{\rho\vec{\mu}\}. \tag{5.39}$$

Die zweite Klasse makroskopischer Größen sind Parameter wie Volumen, äußere Felder (hier sind makroskopische, klassische Felder gemeint), räumliche Position des zu untersuchenden makroskopischen Systems *etc.*; von solchen Parametern nehmen wir an, daß wir sie mit jeder gewünschten Genauigkeit bestimmen können. Die beiden wichtigsten - Volumen, äußere Felder - gehen als Parameter über die Wellenfunktion in die Theorie ein; **Beispiele**: Normierungsvolumen V, Magnetfeld **B**. Schließlich gibt es im Rahmen der Thermodynamik Größen, die weder in der klassischen Mechanik noch in der Quantentheorie vorkommen, $z.B.$ **Entropie** S, **Temperatur** T.

Kapitel 6

Statistische Definition der Entropie

6.1 Entropie als Maß für fehlende Information

Statistik benutzt man dann, wenn man trotz unvollständiger Information über ein System von makroskopischer Dimension Aussagen über makroskopische Eigenschaften machen möchte. Es liegt deshalb nahe, nach einem quantitativen Maß für **Information** zu suchen.

Über einen Gegenstand unseres Interesses (*z.B.* die Wetterlage) gewinnen wir Information in Form von **Nachrichten** (Angabe der Windstärke, Lufttemperatur etc.). Je unwahrscheinlicher eine Nachricht ist, desto größer der Gewinn an Information, wenn man diese Nachricht tatsächlich empfängt. Insbesondere bringt eine mit Sicherheit zu erwartende Nachricht (Lufttemperaturen im August in Gießen oberhalb $-30^0\ C$) keine Information. Wenn die Wahrscheinlichkeit, die Nachricht i zu erhalten, p_i ist $(0 \leq p_i \leq 1)$, so muß die Information I (≥ 0), die wir durch Erhalt der Nachricht i erhalten würden, anwachsen, wenn p_i abnimmt. **In Formeln**:

$$I(p_i) = 0 \quad \text{f}alls\ p_i = 1 \tag{6.1}$$

und

$$I(p_i) \geq I(p_i') \quad \text{f}alls\ p_i \leq p_i'. \tag{6.2}$$

Die konkrete Form der Funktion $I(p_i)$ ergibt sich aus der plausiblen Annahme, daß die **Information bei voneinander unabhängigen Nachrichten additiv ist**. Wenn p_i, p_j die Wahrscheinlichkeiten der voneinander unabhängigen Nachrichten i, j sind, so ist die Wahrscheinlichkeit, beide Nachrichten zu erhalten, das Produkt $p_i p_j$. Die **Additivität der Information** besagt dann

$$I(p_i p_j) = I(p_i) + I(p_j). \tag{6.3}$$

Lösung der Gleichungen (6.1) - (6.3) ist

$$I(p_i) = -C\ \ln\ p_i \tag{6.4}$$

mit $C > 0$ als einer Konstanten und $0 \leq p_i \leq 1$.

Nach diesen Vorbemerkungen über die Grundlagen der Informationstheorie betrachten wir eine statistische Gesamtheit, deren Systeme sich mit den Wahrscheinlichkeiten

p_i in den Mikrozuständen $|\Psi_i>$ befinden. Würden wir bei einer vollständigen Messung an einem willkürlich herausgegriffenen System der Gesamtheit feststellen, daß es sich im Zustand $|\Psi_i>$ befindet, so wäre unser Informationsgewinn proportional ln p_i; umgekehrt können wir ln p_i als ein Maß für unseren Mangel an Information ansehen, wenn wir diese Messung nicht durchführen (was wir weder praktisch können noch wollen, vgl. Einführung). Die uns bzgl. des betrachteten Systems fehlende Information können wir dann **messen** durch den statistischen Mittelwert

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln\ p_i. \tag{6.5}$$

Die hier eingeführte Größe S wird sich als die **Entropie des Systems** erweisen; k_B ist die Boltzmann-Konstante.
Im Fall einer reinen Gesamtheit im Zustand $|\Psi_m>$,

$$p_i = 1 \text{ falls } i = m; \quad p_i = 0 \text{ sonst}, \tag{6.6}$$

wird offensichtlich $S = 0$. Dies ist vernünftig: wenn wir schon mit Sicherheit wissen, daß das betrachtete System sich im Zustand $|\Psi_m>$ befindet, so bringt uns die Bestätigung dieser Tatsache durch eine Messung keinen Informationsgewinn.

Für die folgenden Überlegungen ist es zweckmäßig, S durch den statistischen Operator ρ auszudrücken. Wir behaupten, daß

$$S = -k_B Sp\{\rho\ \ln\ \rho\} = -k_B\ <\ln\ \rho>. \tag{6.7}$$

Beweis:

$$Sp\{\rho\ \ln\ \rho\} = \sum_{i,m} <\Psi_i|\Psi_m><\Psi_m|\ln\ \rho|\Psi_i> p_m = \sum_i p_i <\Psi_i|\ln\ \rho|\Psi_i> = \sum_i p_i \ln\ p_i, \tag{6.8}$$

da die Zustände $|\Psi_i>$ Eigenzustände zu ρ mit den Eigenwerten p_i sind:

$$\rho|\Psi_i> = \sum_m p_m |\Psi_m><\Psi_m|\Psi_i> = p_i|\Psi_i>. \tag{6.9}$$

Nach (6.7) ist die **Entropie** S **der statistische Mittelwert des Operators** $-k_B \ln\ \rho$.

6.2 Ein einfaches Beispiel

Drei Teilchen mit Spin 1/2 seien an verschiedenen Raumpunkten lokalisiert; zwischen den Teilchen besteht keine Wechselwirkung. Je nach der Spinstellung zu einem konstanten, homogenen Magnetfeld B sei das magnetische Moment eines einzelnen Teilchens $\geq \mu$. Insgesamt gibt es 8 Mikrozustände, deren Eigenschaften in der Tabelle kurz zusammengestellt sind:

Zahl der Mikrozustände	Gesamt-Moment	Gesamt-Energie
1	3μ	$-3\mu B$
3	μ	$-\mu B$
3	$-\mu$	μB
1	-3μ	$3\mu B$

(6.10)

Wir wollen nun die Entropie des Systems gemäß (6.5) berechnen für die folgenden Fälle:
1. Wenn wir über das System keine weitere Kenntnis besitzen, so sind alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich (**Annahme der geringsten Voreingenommenheit**). Dann ist

$$p_i = \frac{1}{8} \quad \forall i, \tag{6.11}$$

so daß

$$S = -k_B \ln\ \frac{1}{8} = k_B \ln\ 8. \tag{6.12}$$

2. Es sei bekannt, daß $E = \mu B$ für das Gesamtsystem ist; dies ist nur durch drei Mikrozustände realisierbar, die ihrerseits wieder gleich wahrscheinlich sind. Also

$$p_i = \frac{1}{3};\ i = 1, 2, 3\ , \tag{6.13}$$

so daß

$$S = -k_B \ln\ \frac{1}{3} = k_b \ln\ 3. \tag{6.14}$$

3. Es sei bekannt, daß die Gesamtenergie $E = -3\ \mu B$ ist; diese Situation ist auf nur eine Weise realisierbar; also besitzen wir vollständige Kenntnis über das System. Es wird

$$S = -k_b \ln\ 1 = 0 \tag{6.15}$$

wie erwartet.

6.3 Zeitliche Änderung der Entropie

Die Definition von S durch (6.5) zeigt, daß S zeitlich konstant ist, da die Zahlen p_m (vom Konzept der statistischen Gesamtheit her) nicht von t abhängen. Wenn wir also S als Entropie interpretieren wollen, so ist unsere Theorie auf reversible Prozesse bzw. die Beschreibung von Gleichgewichtszuständen beschränkt; irreversible Prozesse sind mit einer Entropieänderung verbunden. Daß wir im Rahmen der bisherigen Theorie irreversible Prozesse nicht erfassen können, ist nicht verwunderlich: Die klassischen Bewegungsgleichungen für ein abgeschlossenes System sind invariant unter Zeitumkehr, *d.h.* zu jeder Lösung $\{q_i(t), p_i(t)\}$ ist auch $\{q_i(-t), -p_i(-t)\}$ eine mögliche Lösung der Bewegungsgleichungen; eine entsprechende Aussage gilt in der Quantentheorie für die Lösungen der Schrödinger-Gleichung (vgl. Kap. 6.4!). Die Gleichungen (5.4) und (5.30) für das zeitliche Verhalten von ρ bzw. $\rho_{kl.}$ sind eine direkte und exakte Konsequenz der Schrödinger-Gleichung bzw. der Bewegungsgleichungen, so daß durch die Einführung des statistischen Operators ρ (5.1) bzw. der Dichtefunktion $\rho_{kl.}$ (5.24) die Zeitumkehr-Invarianz nicht zerstört wird. Unsere Theorie hat daher für irreversible Prozesse in der bisherigen Form keinen Platz.

Wir wollen im folgenden andeuten, wie das bisherige Konzept zu erweitern ist, um irreversible Prozesse erfassen zu können. Wenn unsere Identifikation von Entropie und Mangel an Information richtig ist, so muß die erweiterte Theorie die Möglichkeit beinhalten, daß im Laufe der Zeit Information verloren geht; dies würde dann der Möglichkeit einer **Entropiezunahme** entsprechen. Wir suchen also eine *schlechtere* Theorie als die bisherige, die auf dem statistischen Operator ρ aufbaut und ihrerseits *schlechter* ist als die exakte Beschreibung eines Systems durch seine Wellenfunktion $|\Psi(\xi_1...\xi_N;t)>$.

Wenn die Kenntnis von ρ für den Aufbau einer statistischen Begründung der Thermodynamik zu *gut* ist, so liegt es nahe, nur noch den **Erwartungswert des statistischen Operators in irgendeiner Basis** als bekannt anzusehen. Um diesen Gedanken quantitativ durchzuführen, wollen wir von der Spektraldarstellung (vgl. Quantentheorie) des statistischen Operators mit Hilfe der Mikrozustände $|\Psi_i>$,

$$\rho = \sum_i p_i |\Psi_i><\Psi_i|, \tag{6.16}$$

übergehen zu einer Darstellung in einer festen, orthonormierten und vollständigen Basis $|\Phi_\alpha>$, in der ρ dann nicht mehr diagonal ist:

$$\rho = \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta} |\Phi_\alpha><\Phi_\beta|. \tag{6.17}$$

Die Koeffizienten $\rho_{\alpha\beta}$ sind dann gerade die Matrixelemente von ρ in der Basis $|\Phi_\alpha>$,

$$\rho_{\alpha\beta} =<\Phi_\alpha|\rho|\Phi_\beta> . \tag{6.18}$$

Wenn wir in der Basis $|\Phi_\alpha>$ nur die Diagonalelemente $\rho_{\alpha\alpha}$ kennen, so ist dies offensichtlich weniger Kenntnis als in (6.16) enthalten.
Wir wollen nun das Zeitverhalten der Koeffizienten $\rho_{\alpha\beta}$ untersuchen, die im Gegensatz zu den p_i im allgemeinen von t abhängig sind. Wir greifen zurück auf (5.4) und bilden Matrixelemente in der Basis $|\Phi_\alpha>$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\, \rho_{\alpha\beta} = \sum_\gamma (H_{\alpha\gamma}\rho_{\gamma\beta} - \rho_{\alpha\gamma}H_{\gamma\beta}) \tag{6.19}$$

mit

$$H_{\alpha\gamma} =:<\Phi_\alpha|H|\Phi_\gamma> . \tag{6.20}$$

Dabei wurde die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_\gamma |\Phi_\gamma><\Phi_\gamma| = 1 \tag{6.21}$$

benutzt. Alternativ können wir (5.3) benutzen und finden die formale Lösung von (6.19)

$$\rho_{\alpha\beta}(t) = \sum_{\gamma\delta} U_{\alpha\gamma}(t)\rho_{\gamma\delta}(0)U^*_{\beta\delta}(t) \tag{6.22}$$

mit

$$U_{\alpha\gamma}(t) =:<\Phi_\alpha|U(t,0)|\Phi_\gamma> . \tag{6.23}$$

Da (6.19) und (6.22) exakte Umformungen von (5.3) und (5.4) sind, haben wir gegenüber (5.3) bzw. (5.4) keine Information verloren; die mit (6.22) berechnete Entropie S ist immer noch zeitlich konstant.

Bemerkung: Es ist generell

$$\sum_\alpha (\rho \ \ln \ \rho)_{\alpha\alpha} \neq \sum_\alpha \rho_{\alpha\alpha} \ln \ \rho_{\alpha\alpha} \tag{6.24}$$

mit der Ausnahme, daß ρ diagonal in der Basis $|\Phi_\alpha>$ ist.

Wir wollen nun den Fall betrachten, daß die statistische Gesamtheit nicht durch die Eigenwerte p_i von ρ, sondern nur durch die Diagonalelemente von ρ in der Basis $|\Phi_\alpha>$ definiert ist. Es wird sich zeigen, daß diese reduzierte Information zeitlich nicht konstant konstant ist, sondern abnimmt. Zur Berechnung der Diagonalelemente hat man zur Verfügung (vgl. (6.19) bzw. (6.22))

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha\alpha} = \sum_\gamma (H_{\alpha\gamma}\rho_{\gamma\alpha} - \rho_{\alpha\gamma}H_{\gamma\alpha}) \tag{6.25}$$

bzw.

$$\rho_{\alpha\alpha}(t) = \sum_{\gamma\delta} U_{\alpha\gamma}(t)\rho_{\gamma\delta}(0)U^*_{\alpha\delta}(t) = \sum_\gamma |U_{\alpha\gamma}|^2 \rho_{\gamma\gamma}(0) + \sum_{\gamma\neq\delta} U_{\alpha\gamma}(t)\rho_{\gamma\delta}(0)U^*_{\alpha\delta}(t). \tag{6.26}$$

Offensichtlich reicht die Kenntnis von $\rho_{\alpha\alpha}(0)$ als Anfangsinformation nicht aus, um $\rho_{\alpha\alpha}(t)$ exakt zu bestimmen. Eine Theorie, die nur mit den Diagonalelementen von ρ arbeiten will, muß also Approximationen bzgl. der Nichtdiagonal-Elemente machen.

In der statistischen Mechanik wird ad hoc die Annahme gemacht, daß auf Grund statistisch verteilter Phasen sich der Effekt der Nichtdiagonal-Elemente in (6.25) bzw. (6.26) herausmittelt.

Diese Annahme hat den Charakter eines grundlegenden **Postulats** und kann nur durch das Experiment bestätigt oder widerlegt werden. Als Startinformation benutzt man also die Näherung

$$\rho_{\alpha\beta}(0) = P_\alpha(0)\delta_{\alpha\beta} \tag{6.27}$$

und erhält dann formal $P_\alpha(t)$ aus

$$P_\alpha(t) = \sum_\gamma |U_{\alpha\gamma}(t)|^2 P_\gamma(0). \tag{6.28}$$

Die Größen $P_\alpha(t)$, deren tatsächliche Berechnung ein hier noch unvollständig gelöstes Problem der statistischen Mechanik ist, bestimmen approximativ die Wahrscheinlichkeiten, die Systeme der statistischen Gesamtheit zur Zeit t in den Zuständen $|\Phi_\alpha>$ zu finden. Daraus ergibt sich für die uns fehlende Information

$$S(t) = -k_b \sum_\alpha P_\alpha(t) \ln \ P_\alpha(t). \tag{6.29}$$

Sie ist - wie die obigen Überlegungen schon angedeutet haben - zeitabhängig. Wir wollen unter Rückgriff auf die Näherung (6.28) zeigen, daß $S(t)$ in der Tat mit t anwächst. Wir benutzen dazu die Ungleichung

$$x \ \ln \ x - x \ \ln \ y - x + y \geq 0 \tag{6.30}$$

für reelle, nicht-negative x, y, welche darauf beruht, daß ln x eine monoton anwachsende Funktion ist. Dann gilt in unserem Problem

$$P_\gamma(0) \ln\ P_\gamma(0) - P_\gamma(0) \ln\ P_\alpha(t) - P_\gamma(0) + P_\alpha(t) \geq 0. \tag{6.31}$$

Gleichung (6.31) multiplizieren wir mit $|U_{\alpha\gamma}(t)|^2$, summieren über α, γ und beachten

$$\sum_\alpha U^*_{\alpha\mu} U_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu} \tag{6.32}$$

als Folge der Unitarität des Zeitentwicklungs-Operators. Benutzt man im 2. Term von (6.31) nach Ausführung der *o.a.* Operationen unsere fundamentale Gleichung (6.28), so folgt direkt:

$$\sum_\gamma P_\gamma(0) \ln\ P_\gamma(0) - \sum_\alpha P_\alpha(t) \ln\ P_\alpha(t) - \sum_\gamma P_\gamma(0) + \sum_\alpha P_\alpha(t) \geq 0. \tag{6.33}$$

Da auf Grund der Normierung der Wahrscheinlichkeiten P_α gilt

$$\sum_\gamma P_\gamma(0) = \sum_\alpha P_\alpha(t), \tag{6.34}$$

verbleibt

$$\sum_\gamma P_\gamma(0) \ln\ P_\gamma(0) \geq \sum_\alpha P_\alpha(t) \ln\ P_\alpha(t), \tag{6.35}$$

also mit (6.29)

$$S(0) \leq S(t). \tag{6.36}$$

Damit ist der Rahmen für die statistische Mechanik irreversibler Prozesse abgesteckt.

Nachdem formal die Möglichkeit der Abnahme von Information (Zunahme von Entropie) geklärt ist, bleibt die Frage nach dem physikalischen Hintergrund. Warum ist unsere Information in der Praxis so *schlecht*, daß irreversible Prozesse auftreten können? Dafür gibt es die folgenden Gründe:

1. Streng abgeschlossene Systeme sind nicht realisierbar, eine gewisse (wenn auch geringe) Wechselwirkung W mit der Umgebung ist unvermeidbar. Eine solche Wechselwirkung ist für den Fall des **thermischen Kontakts** sogar notwendig! Da wir diese Wechselwirkung nie exakt kennen, kennen wir den Hamilton-Operator des Systems nur approximativ; damit sind die Mikrozustände nur approximativ definiert. In der Basis der approximativen Mikrozustände ist der statistische Operator nicht diagonal. Die Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsverteilung - der Systeme der Gesamtheit auf approximative Mikrozustände - zur Zeit $t = 0$ geht aber - wie wir oben bewiesen haben - im Laufe der Zeit verloren.

2. Selbst bei vollständiger Kenntnis des Hamilton-Operators müssen wir davon ausgehen, daß jede Messung mit Ungenauigkeiten behaftet ist, so daß wir den statistischen Operator ρ nie exakt kennen können. Neben praktischen Gründen (die wir im Gedankenexperiment eliminieren könnten) sind dafür fundamentale Prinzipien der Quantentheorie verantwortlich: die Tatsache, daß in der Quantentheorie die Meßapparatur das Meßobjekt beeinflußt, und speziell, daß die exakte Bestimmung der Energie eines Systems nach der Unschärferelation ∞ lange dauern würde. Dieser aus Meßungenauigkeiten folgende Fehler hinsichtlich der Bestimmung von ρ wächst nach obigen allgemeinen Überlegungen im Laufe der Zeit: unsere Information verschlechtert sich, d.h. die Entropie wächst.

6.4 Zeitumkehr-Invarianz: Mikro-Reversibilität und Makro-Irreversibilität

Zunächst soll die schon erwähnte **Mikro-Reversibilität** genauer formuliert werden. Für abgeschlossene Systeme sind die Bewegungsgleichungen

$$m_i \frac{d^2}{dt^2}\, q_i = -K_i \tag{6.37}$$

invariant unter der Operation

$$t \to t' = -t. \tag{6.38}$$

Wenn also $q_i(t)$, $p_i(t)$ eine Lösung von (6.37) ist, so auch die Kurvenschar $q_i(-t)$, $-p_i(-t)$, welche aus ersterer durch die Operation (6.38) hervorgeht. Anschaulich bedeutet Zeitumkehr, daß die Bahnen in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden.

In der Quantentheorie tritt anstelle der Bewegungsgleichungen (6.37) die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\ \Psi(\xi_1 ... \xi_N; t) = H\ \Psi(\xi_1 ... \xi_N; t). \tag{6.39}$$

Der Einfachheit halber nehmen wir Teilchen ohne Spin an, so daß die Koordinaten ξ_i die Ortskoordinaten der Teilchen bedeuten. Die Korrespondenz zwischen klassischen Observablen und Observablen der Quantentheorie erfordert nun, daß bei Zeitumkehr die Ortskoordinaten $\mathbf{r}_i$ und die Impulse $\mathbf{p}_i$ sich gemäß

$$\mathbf{r}_i \to \mathbf{r}_i; \quad \mathbf{p}_i \to -\mathbf{p}_i \tag{6.40}$$

transformieren. Da der Hamilton-Operator H für ein abgeschlossenes System nur von den $\mathbf{r}_i$ und den $\mathbf{p}_i$ (quadratisch!) abhängt, nicht jedoch von t, ist H invariant unter Zeitumkehr. Unterziehen wir also die Schrödinger-Gleichung (6.39) der Operation (6.38), so folgt

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t'}\ \Psi(\mathbf{r}_1 ... \mathbf{r}_N; t') = H\ \Psi(\mathbf{r}_1 ... \mathbf{r}_N; t'); \tag{6.41}$$

nach Komplex-Konjugieren

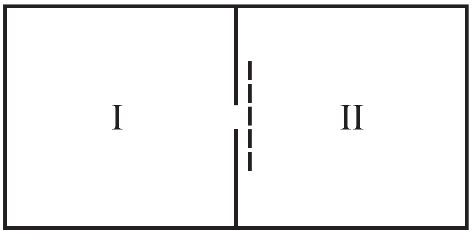
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t'}\ \Psi^*(\mathbf{r}_1 ... \mathbf{r}_N; t') = H\ \Psi^*(\mathbf{r}_1 ... \mathbf{r}_N; t') \tag{6.42}$$

erhält man eine Schrödinger-Gleichung für die Funktionen $\Psi^*(\mathbf{r}_1 ... \mathbf{r}_N; t')$. Also: wenn Ψ eine Lösung von (6.39) im t-System ist, so ist Ψ^* eine mögliche Lösung im t'-System. **Beispiel:** Ebene Welle in $+\mathbf{k}$ bzw. $-\mathbf{k}$ Richtung.

Die oben bewiesene Aussage (die analog für Teilchen mit Spin gültig ist), daß zu jedem Bewegungsablauf, der sich aus den Bewegungsgleichungen bzw. der Schrödinger-Gleichung ergibt, auch der zeitumgekehrte Bewegungsablauf möglich ist, bezeichnet man als **Mikro-Reversibilität**. Sie scheint auf den ersten Blick im Widerspruch zu stehen zu der durch Gleichung (6.36) formulierten **Makro-Irreversibilität**, durch die ja eine Zeitrichtung bevorzugt wird. Der scheinbare Widerspruch von Mikro-Reversibilität und Makro-Reversibilität löst sich jedoch, wenn man folgende Punkte beachtet:

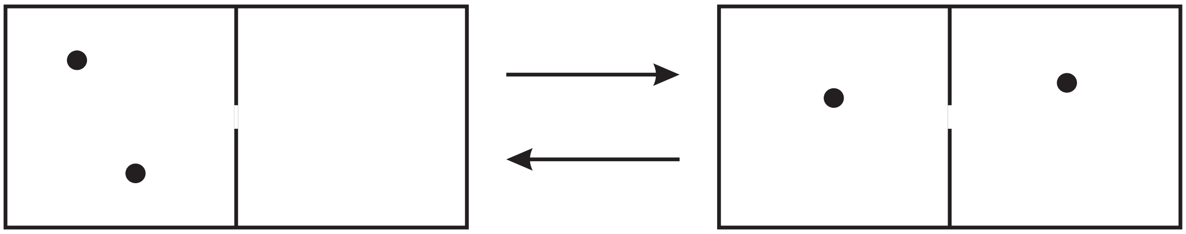
1. Die Größe S wurde als statistischer Mittelwert eingeführt. Die Aussage (6.36) hat daher nur den Charakter einer Wahrscheinlichkeitsaussage: Die wahrscheinlichste Zeitentwicklung eines makroskopischen Systems ist (bei Abwesenheit äußerer Felder) durch eine Zunahme von $S(t)$ gekennzeichnet; dennoch sind Prozesse möglich, bei denen $S(t)$ abnimmt, da S statistischen Schwankungen unterworfen ist.
2. Mikro-Reversibilität ist eine Aussage über reine Zustände und setzt exakte Kenntnis des Hamilton-Operators und der Anfangsbedingungen voraus. Makro-Irreversibilität ist eine Aussage über das Verhalten eines Systems, das wir nur unvollständig kennen und dessen Eigenschaften wir als Mittelwerte über eine statistische Gesamtheit erfassen. Beide Aussagen beziehen sich also auf verschiedene Situationen.

Zur Veranschaulichung der Punkte 1. und 2. sei folgendes **Beispiel** betrachtet: Gegeben sei ein von seiner Umgebung isolierter Behälter, der durch eine Wand in zwei gleiche Bereiche unterteilt sei; in der Wand befinde sich ein kleines Loch (Skizze),



welches durch einen Schieber verschließbar ist. Die Anfangssituation sei dadurch gekennzeichnet, daß sich im Bereich I ein Gas unter dem Druck P_I befinde, während Bereich II leer sei. Wenn nun der Schieber geöffnet wird, gleicht der Druck sich aus, bis sich bei $P_I = P_{II}$ statistisches Gleichgewicht eingestellt hat. Diese Endsituation unterscheidet sich von der Anfangssituation dadurch, daß unsere Information ungenauer geworden ist, die Entropie gemäß (6.36) zugenommen hat. Dies schließt nicht aus, daß im Verlauf des Druckausgleichs auf Grund statistischer Schwankungen von S kurzzeitig mehr Gasmoleküle aus II zurück nach I fliegen als umgekehrt! - Der Umkehrprozeß, der von $P_I = P_{II} \neq 0$ ausgehend zu $P_{II} = 0$, $P_I \neq 0$ führt, ist im Prinzip möglich, allerdings extrem unwahrscheinlich, da es praktisch unmöglich ist, die Positionen und Impulse der N Gasmoleküle - im Sinne einer Anfangsbedingung zur Lösung der Bewegungsgleichungen - so zu adjustieren, daß sich eine Druckdifferenz zwischen Bereich I und II aufbaut und im Endzustand Bereich II leer ist.

Das betrachtete Beispiel zeigt, daß das Auftreten von Irreversibilität eng verknüpft ist mit dem Vorhandensein vieler Teilchen: Zum Beispiel für $N = 2$ ist der Prozeß des **Druckausgleichs** ebenso leicht durch Präparieren des Anfangszustandes realisierbar wie der Umkehrprozeß.
3. Schließlich ist zu beachten, daß die Quantentheorie - ungeachtet der Zeitumkehr-Invarianz der Schrödinger-Gleichung - implizit eine Nichtäquivalenz der beiden Zeitrichtungen enthält. Diese Nichtäquivalenz zeigt sich in Verbindung mit dem für die Quantentheorie grundlegenden Prozeß der Wechselwirkung eines quantenmechanischen Systems (*z.B.* H-Atom) mit einem klassischen System (*z.B.* Meßapparatur für Anregungsenergien). Finden zwei solche Prozesse A und B nacheinander statt (Beispiel: Stöße von Gasmolekülen mit den Wänden des Behälters), so sind die beiden Zeitrichtungen nicht mehr



Bei wenigen Teilchen ist der Prozeß des Druckausgleichs ebenso leicht zu präparieren wie der Umkehrprozeß.

gleichwertig: Die Behauptung, daß die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Resultats des Prozesses B durch das Ergebnis des Prozesses A mitbestimmt ist, ist nur dann richtig, wenn A vor B stattfindet. Hier liegt vermutlich der Schlüssel zu einem tieferen Verständnis des Anwachsens der Entropie bei Abwesenheit äußerer **ordnender** Felder.

6.5 Die Postulate der statistischen Mechanik

Das Konzept der statistischen Gesamtheit und die Definition der Entropie (als Mangel an Information) bieten eine ausreichende Grundlage für die statistische Mechanik, inklusive der Möglichkeit, irreversible Prozesse zu beschreiben. Dieser Rahmen gewinnt allerdings erst dann praktischen Wert, wenn wir für ein System von N Teilchen zu vorgegebenen makroskopischen Bedingungen angeben können, mit welchen Wahrscheinlichkeiten die Mitglieder der statistischen Gesamtheit sich auf die Mikrozustände des betrachteten Systems verteilen.
Da die Kenntnis einiger weniger makroskopischer Daten die statistische Gesamtheit im allgemeinen nicht eindeutig festlegt, müssen wir Postulate in die Theorie einbringen, die eine Bestimmung der oben erwähnten Wahrscheinlichkeiten erlauben. Dabei werden wir versuchen, im Rahmen des Prinzips der geringsten Voreingenommenheit alle zur Verfügung stehende Information über das System auszunutzen: *The whole truth, and nothing but the truth.* Die uns zur Verfügung stehende makroskopische Information können wir in Form statistischer Mittelwerte erfassen

$$< R_i >= r_i, \; i = 1, 2, 3, .., n. \tag{6.43}$$

Gleichung (6.43) kann sowohl die Festlegung von Mittelwerten von Observablen bedeuten als auch ihrer mittleren quadratischen Schwankungen.
Als fundamentale Postulate der statistischen Mechanik führen wir nun ein:

Postulat I
Alle Zustände $|\Phi_\alpha>$ einer vollständigen, orthonormierten Basis haben gleiche a-priori Wahrscheinlichkeit.

Damit ist gemeint, daß die Quantentheorie als solche keine Tendenz hat, gewisse Zustände (*z.B.* solche, die energetisch dicht beieinander liegen) gegenüber anderen (solche, die energetisch weniger dicht liegen) zu **bevorzugen**. Unterschiede in der Wahrscheinlichkeits-

verteilung entstehen erst durch makroskopische Bedingungen, die dem System auferlegt werden. Speziell hat Postulat I zur Folge, daß bei **totaler Unkenntnis** über den Zustand des Systems alle Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit in der Gesamtheit vertreten sind.
In der klassischen Physik ist Postulat I so zu formulieren, daß gleiche Volumina im Phasenraum gleiche a-priori Wahrscheinlichkeiten zukommen.

Da die zur Verfügung stehende makroskopische Information im allgemeinen nicht zur Bestimmung des statistischen Operators ρ ausreicht, benötigen wir ein Kriterium, welches zwischen verschiedenen $\rho' s$, die alle den makroskopischen Bedingungen genügen, eine Auswahl trifft. Als Kriterium benutzen wir die fehlende Information S : Wenn für zwei statistische Operatoren $\rho_1 \neq \rho_2$, welche beide die makroskopischen Bedingungen erfüllen, $S_1 > S_2$ gilt, so enthält ρ_2 zusätzliche Information gegenüber ρ_1, welche nicht durch Messung gesichert ist. Wir geben daher ρ_1 den Vorzug, um die Theorie so gut wie möglich von Willkür freizuhalten. Damit ergibt sich

Postulat II:
Dem betrachteten physikalischen System wird der statistische Operator zugeordnet, der den makroskopischen Bedingungen genügt und dabei maximale fehlende Information repräsentiert.

Postulate I und II wollen wir nun benutzen, um unter verschiedenen makroskopischen Bedingungen den Fall des statistischen Gleichgewichts zu untersuchen.

Kapitel 7

Statistische Gesamtheiten im Gleichgewicht

7.1 Die uniforme Gesamtheit

Sie ist definiert durch ($\rho_0 =$ const.)

$$\rho = \rho_0 \cdot 1 \tag{7.1}$$

oder

$$\rho_{\alpha\beta} = \rho_0 \delta_{\alpha\beta} \tag{7.2}$$

und ist nach Kap. 5.2 im statistischen Gleichgewicht. (7.1) bzw. (7.2) entsprechen dem Fall **totaler Unkenntnis** (*Unkenntnis* bezieht sich auf den Zustand des Systems, nicht auf die Eigenschaften der Teilchen): alle Zustände sind gleich wahrscheinlich. Offensichtlich ist

$$S = \text{ const;} \tag{7.3}$$

totale Unkenntnis kann sich nicht noch verschlechtern. Zum Glück ist dieser Fall sehr selten. Häufiger liegt vor:

7.2 Die mikrokanonische Gesamtheit

Von einem isolierten System wissen wir, daß es scharfe Energie E, festes Volumen V und scharfe Teilchenzahl N besitzt; die mit E, V und N kompatiblen Mikrozustände bezeichnen wir mit $|\Psi_i>; i = 1, 2, ...z_m$. Dann hat der statistische Operator die Form

$$\rho = \sum_{i=1}^{z_m} p_i |\Psi_i >< \Psi_i| \tag{7.4}$$

und es bleibt die Aufgabe, die Koeffizienten p_i zu bestimmen. Dazu benutzen wir das Prinzip (vgl. Kap. 6.5), daß die fehlende Information maximal sein soll. Es muß daher das Variationsproblem

$$\delta S = 0 \tag{7.5}$$

unter der Nebenbedingung

$$Sp(\rho) - 1 = 0, \tag{7.6}$$

der Normierung von ρ, gelöst werden. Gleichungen (7.5) und (7.6) sind äquivalent zu

$$\delta(S - \lambda[Sp(\rho) - 1]) = 0; \tag{7.7}$$

dabei ist zu variieren bzgl. der p_i und λ ist eine noch zu bestimmende Konstante (Lagrange-Parameter). Mit ρ aus (7.4) wird

$$Sp(\rho) = \sum_{i=1}^{z_m} p_i \tag{7.8}$$

und

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{z_m} p_i \ln\ p_i. \tag{7.9}$$

Also lautet (7.7):

$$\frac{\partial}{\partial p_j}(k_B \sum_i p_i \ln\ p_i + \lambda \sum_i p_i - \lambda) = 0. \tag{7.10}$$

Die Lösung ist

$$\ln\ p_j = -\frac{\lambda}{k_B} - 1 = \text{ const.} \tag{7.11}$$

Die noch freie Größe λ wird nun so bestimmt, daß (7.6) erfüllt ist, also:

$$p_j = \frac{1}{z_m}. \tag{7.12}$$

Das Ergebnis bedeutet Gleichverteilung auf die möglichen Mikrozustände, im Einklang mit dem Prinzip gleicher a-priori Wahrscheinlichkeiten (vgl. Kap. 6.5). Für die Entropie S erhält man das Ergebnis

$$S = -k_B \sum_i^{z_m} \frac{1}{z_m} \ln(\frac{1}{z_m}) = k_B \ln\ z_m. \tag{7.13}$$

Gleichung (7.13) wird oft als Definition von Entropie benutzt, wobei z_m nichts anderes ist als die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten des Makrozustandes. Es sollte jedoch klar geworden sein, daß S aus (7.13) sich auf den Fall des statistischen Gleichgewichts bezieht; als allgemeine Definition ist (7.13) zu eng, da irreversible Vorgänge nicht erfaßt werden.

Die Größe Z_m , definiert durch

$$Z_m = \sum_{j=1}^{z_m} 1 = Sp(\Pi(E, V, N)), \tag{7.14}$$

wird auch **mikrokanonische Zustandssumme** genannt. In (7.14) bezeichnet $\Pi(E, V, N)$ den Projektor auf den Unterraum von Zuständen, die vorgegebene E, V, N haben. Über Z_m wird gemäß (7.13) auch S eine Funktion von E, V, N :

$$S = S(E, V, N). \tag{7.15}$$

Da exakte Energiemessungen auf Grund der Unschärferelation praktisch nicht durchführbar sind, ist es zweckmäßig, die Definition der mikrokanonischen Gesamtheit etwas *aufzuweichen*. Wir ersetzen (7.12) durch

$$p_j = \frac{1}{z_m} \quad \text{falls } E - \delta E < E_j < E + \delta E \tag{7.16}$$

$$p_j = 0 \quad \text{sonst,}$$

wo z_m die Zahl der zwischen $E - \delta E$ und $E + \delta E$ liegenden Mikrozustände ist. δE ist größer als die experimentelle Energie-Unschärfe zu wählen, jedoch klein verglichen mit der Gesamtenergie E.

7.3 Die kanonische Gesamtheit

Wir fordern im Gegensatz zu Kap. 7.2 nicht mehr, daß alle Systeme der Gesamtheit die gleiche, konstante Energie E besitzen, sondern schreiben nur noch die innere Energie U als Mittelwert vor:

$$U = Sp(\rho H) = \text{ const.} \tag{7.17}$$

Dies entspricht der praktisch häufig gegebenen Situation, daß das betrachtete System eine schwache Wechselwirkung W mit seiner Umgebung besitzt. Dann ist die Energie des Systems keine exakte Konstante der Bewegung; sie ist auf Grund der Wechselwirkung mit der Umgebung Schwankungen unterworfen. Dieser Situation können wir im statistischen Gleichgewicht durch die Bedingung (7.17) Rechnung tragen. Im statistischen Gleichgewicht hat ρ die allgemeine Form

$$\rho = \sum_i p_i |\Psi_i >< \Psi_i| \tag{7.18}$$

mit

$$H|\Psi_i >= E_i|\Psi_i > . \tag{7.19}$$

Unsere Aufgabe lautet nun, die Zahlen p_i zu berechnen.
Dazu benutzen wir Postulat II: Wir lösen das Variationsproblem

$$\delta S = 0 \tag{7.20}$$

mit

$$S = -k_B \; Sp(\rho \; \ln \; \rho) \tag{7.21}$$

unter den Nebenbedingungen

$$Sp(\rho) - 1 = 0 \tag{7.22}$$

und

$$Sp(\rho H) - U = 0. \tag{7.23}$$

Dies führt auf:

$$\delta(-k_B \sum_i p_i \ln \; p_i - k_B \beta(\sum_i p_i E_i - U) - \lambda(\sum_i p_i - 1)) = 0. \tag{7.24}$$

Dabei sind β und λ Lagrange-Parameter und $\sum_i$ ist über alle Zustände $|\Psi_i>$ zu erstrecken, die zu festem Volumen V und fester Teilchenzahl N gehören. Variation der p_i ergibt analog Fall 2):

$$\ln\ p_j = -\beta E_j - \frac{\lambda}{k_B} - 1, \tag{7.25}$$

also

$$p_j = const\ \cdot \exp(-\beta E_j). \tag{7.26}$$

Die von λ abhängige Konstante ist so zu wählen, daß $\sum_i p_i = 1$, also

$$p_j = \frac{1}{Z_k} \exp(-\beta E_j), \tag{7.27}$$

wobei Z_k die **kanonische Zustandssumme** ist:

$$Z_k = \sum_i \exp(-\beta E_i). \tag{7.28}$$

Mit Hilfe von Z_k können wir nun U und S ausdrücken:

$$U = \frac{1}{Z_k} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i) = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ \ln\ Z_k \tag{7.29}$$

und

$$S = k_B(\ln\ Z_k - \beta\ \frac{\partial}{\partial \beta}\ \ln\ Z_k). \tag{7.30}$$

Auf diese Beziehungen werden wir in Kap. 9 zurückkommen, wenn wir den Zusammenhang von Thermodynamik und statistischer Mechanik herstellen. Dabei wird sich zeigen, daß β direkt mit der Temperatur T über $T = 1/\beta$ zu verknüpfen ist.
Als letzte der praktisch wichtigen Gleichgewichts-Gesamtheiten betrachten wir die

7.4 Großkanonische Gesamtheit

Wir wollen ein System untersuchen, das mit seiner Umgebung nicht nur Energie (wie im Fall 3) austauschen kann, sondern auch Teilchen. **Beispiel**: Gleichgewicht von Gas- und Flüssigkeitsphase einer bestimmten Substanz. Diesen Fall beschreiben wir, indem wir außer der Energie nun auch die Teilchenzahl nur im statistischen Mittel festlegen, also

$$Sp(\rho H) = U \tag{7.31}$$

sowie

$$Sp(\rho \hat{N}) = N, \tag{7.32}$$

wobei $\hat{N}$ der in Teil I eingeführte Teilchenzahl-Operator ist. In der allgemeinen Formel für ρ ist jetzt über alle Zustände zu summieren, die zu festem Volumen V gehören, *d.h.* über alle möglichen Energien und Teilchenzahlen.

Analog dem Verfahren von 7.3 erhalten wir

$$p_i = const \cdot \exp(-\beta E_i - \alpha N_i) \tag{7.33}$$

wobei mit α ein weiterer Lagrange-Parameter auftritt und N_i die Teilchenzahl im Zustand $|\Psi_i>$ ist. Die Konstante ist wieder durch $\sum_i p_i = 1$ bestimmt; mit

$$Z_g = \sum_i \exp(-\beta E_i - \alpha N_i) \tag{7.34}$$

als der **großkanonischen Zustandssumme** wird

$$p_i = \frac{1}{Z_g} \exp(-\beta E_i - \alpha N_i). \tag{7.35}$$

Die fundamentalen Größen U, S, N lassen sich analog 7.3 durch Z_g ausdrücken:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ \ln \ Z_g \tag{7.36}$$

$$N = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ \ln \ Z_g \tag{7.37}$$

sowie

$$S = k_B(\ln \ Z_g - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ \ln \ Z_g - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ \ln \ Z_g) = k_B(\ln \ Z_g + \beta U + \alpha N). \tag{7.38}$$

7.5 Der allgemeine Fall

Im allgemeinen kann ρ für den Fall des statistischen Gleichgewichts von allen Erhaltungsgrößen des Systems abhängen (vgl. Kap. 5.2): Energie, Impuls, Drehimpuls und Teilchenzahl; direkt verknüpft mit der Teilchenzahl ist die Gesamtladung, die wir daher nicht extra aufführen müssen. Da die uns interessierenden Systeme alle räumlich lokalisiert sind (Beispiel: Gas im makroskopischen Behälter), entfällt der Impuls als Erhaltungsgröße des Systems (= Gas ohne Behälter). Für ein System in einem perfekt sphärischen Behälter ist der Drehimpuls eine Konstante der Bewegung. Da in der Praxis makroskopische Behälter diese Forderung der sphärischen Symmetrie nie hinreichend erfüllen, entfällt auch der Drehimpuls als Erhaltungsgröße. Es bleiben Energie und Teilchenzahl; streng genommen sind auch sie in der Praxis keine Erhaltungsgrößen, da die Wechselwirkung zwischen System und Umgebung nie exakt verschwindet (*z.B.* Wechselwirkung der Gasmoleküle mit den Wänden des Behälters). Dennoch ist die mikrokanonische Gesamtheit - der Fall des isolierten Systems - eine nützliche Idealisierung. Realistischer sind die kanonische Gesamtheit, wo nur die Erhaltung des Mittelwertes der Energie verlangt wird, und die großkanonische Gesamtheit, wo schließlich Energie und Teilchenzahl nur noch im Mittel erhalten sind. Weitere Modelle sind denkbar, in denen *z.B.* noch die mittlere quadratische Schwankung von Energie *und/oder* Teilchenzahl fest vorgegeben ist.

7.6 Ergänzungen

Im folgenden sollen einige nützliche Formeln für den praktischen Umgang mit der kanonischen und der makrokanonischen Gesamtheit zusammengestellt werden.

1. ρ als Funktion von H und $\hat{N}$
Gemäß (7.18) und (7.27) wird

$$\rho_k = \sum_i p_i |\Psi_i >< \Psi_i| = \frac{\exp(-\beta H)}{Sp(\exp(-\beta H))}, \tag{7.39}$$

da

$$\sum_i \exp(-\beta E_i) |\Psi_i >< \Psi_i| = \exp(-\beta H) \sum_i |\Psi_i >< \Psi_i|. \tag{7.40}$$

Entsprechend folgt für die großkanonische Gesamtheit

$$\rho_g = \frac{\exp(-\beta H - \alpha \hat{N})}{Sp(\exp(-\beta H - \alpha \hat{N}))}. \tag{7.41}$$

2. Mittelwerte
In der kanonischen Gesamtheit hat ein statistischer Mittelwert die allgemeine Form

$$< A >_k = \frac{Sp(A \;\exp(-\beta H))}{Sp(\exp(-\beta H))}, \tag{7.42}$$

die kanonische Zustandssumme ist

$$Z_k = Sp(\exp(-\beta H)). \tag{7.43}$$

Bei der Spurbildung sind Zustände zu benutzen, die zu fester Teilchenzahl und festem Volumen gehören.

Die entsprechenden Ausdrücke für den Fall der großkanonischen Gesamtheit lassen sich auf (7.42) und (7.43) zurückführen. Zunächst wird, da H und $\hat{N}$ kommutieren:

$$Z_g = Sp(\exp(-\beta H - \alpha \hat{N})) = Sp(\exp(-\alpha \hat{N}) \exp(-\beta H)) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\alpha \nu) Z_k^{\nu}, \tag{7.44}$$

wobei Z_k^{ν} die kanonische Zustandssumme für ν Teilchen ist. Die Spurbildung wird also zunächst in den Unterräumen des Fock-Raumes (vgl. Teil I) zu fester Teilchenzahl ν durchgeführt, danach wird über alle diese Unterräume aufsummiert. Ebenso findet man

$$< A >_g = \frac{\sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\alpha \nu) < A >_k^{\nu}}{\{\sum_{\nu=0} \exp(-\alpha \nu) Z_k^{\nu}\}}, \tag{7.45}$$

wobei $< A >_k^{\nu}$ der kanonische Mittelwert für ν Teilchen ist. Alternativ:

$$< A >_g = \frac{Sp(A \;\exp(-\alpha \hat{N} - \beta H))}{Sp(\exp(-\alpha \hat{N} - \beta H))}. \tag{7.46}$$

3. Systeme mit makroskopisch vorgegebenem Volumen
Während in der mikrokanonischen Gesamtheit E, $\hat{N}$ und V scharfe Werte haben, sind in der kanonischen Gesamtheit nur noch $\hat{N}$ und V, in der großkanonischen nur V scharf.

Es liegt formal nahe, auch noch den Fall zu untersuchen, in dem auch das Volumen V nur als Mittelwert vorgegeben ist. Wir beschränken uns der Einfachheit halber auf eine Dimension: das Volumen werde festgelegt durch den Operator $\hat{x}$ der Koordinate eines beweglichen Stempels in einem Zylinder, und der Mittelwert dieser Größe sei X. Nach dem in 7.3 und 7.4 vorgeführten Verfahren erhält man für den statistischen Operator

$$\rho = \frac{\exp(-\alpha\hat{N} - \beta H - \gamma\hat{x})}{Sp(\exp(-\alpha\hat{N} - \beta H - \gamma\hat{x}))}. \tag{7.47}$$

Der zusätzliche Parameter γ wird sich im wesentlichen mit dem Druck des betrachteten Systems verknüpfen lassen. Für S folgt analog (7.38):

$$S = k_B(\ln\ Z + \alpha N + \beta U + \gamma X) \tag{7.48}$$

mit Z als der zu (7.47) gehörenden Zustandssumme. Gleichung (7.47) und (7.48) werden sich als nützlich erweisen, wenn wir den Zusammenhang von statistischer Mechanik und Thermodynamik herstellen, da mit (7.47) und (7.48) auch der Fall **äußerer Arbeit** erfaßt werden kann.

Kapitel 8

Unabhängige identische Teilchen

8.1 Vorbemerkungen

Als ein Anwendungsbeispiel für die Ergebnisse von Kap. 7 wollen wir ein System unabhängiger identischer Teilchen betrachten, charakterisiert durch seinen Hamilton-Operator

$$H = \sum_{\nu=1}^{N} h(\xi_\nu). \tag{8.1}$$

Dabei haben alle Operatoren $h(\xi_\nu)$ die gleiche Form und setzen sich aus kinetischer Energie t und potentieller Energie $u(\xi)$ zusammen,

$$h = t + u. \tag{8.2}$$

Die Eigenzustände zu H kann man sofort angeben, am bequemsten in der Teilchenzahldarstellung:

$$H|n_1 n_2 ... n_j .. >= E|n_1 n_2 ... n_j .. > \tag{8.3}$$

mit

$$E = \sum_i \epsilon_i n_i, \tag{8.4}$$

wenn ϵ_i die Einteilchen-Energien (= Eigenwerte zu h) sind und n_i angibt, wieviel Teilchen sich im Einteilchen-Zustand i befinden. Für Bosonen sind für n_i die Werte 0, 1, 2,... möglich, für Fermionen nur 0 oder 1.
Wir wollen nun die wichtigsten statistischen Größen eines solchen Systems unabhängiger Teilchen für den Fall der großkanonischen Gesamtheit berechnen. Dieser Fall kommt der Realität am nächsten und ist überdies rechentechnisch am einfachsten zu behandeln. Für große Teilchenzahl N werden wir zeigen (Kap. 10), daß man für die mikrokanonische und die kanonische Gesamtheit die gleichen Ergebnisse erhält.

8.2 Mittlere Besetzungszahlen der Einteilchen-Zustände

Für den Fall unabhängiger Teilchen erwarten wir, daß sich statistische Mittelwerte des Vielteilchensystems additiv aus Beiträgen der Einteilchenzustände aufbauen lassen. Wir beginnen daher mit der Berechnung der mittleren Besetzungszahlen der Einteilchenzustände

$$< n_i >= \frac{Sp(\hat{n}_i \exp[-\beta H - \alpha \hat{N}])}{Sp(\exp[-\beta H - \alpha \hat{N}])}. \tag{8.5}$$

Die Auswertung von (8.5) führen wir in der Basis der Eigenzustände (8.3) von H durch, in der $\hat{n}_i$, $\hat{N}$ und H simultan diagonal sind. In dieser Basis wird mit (7.44)

$$Z_g = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\alpha\nu) \{ \sum_{n_j} \exp(-\beta \sum_j \epsilon_j n_j) \} \tag{8.6}$$

mit $\sum_j n_j = \nu$ und (7.45)

$$< n_i >= \frac{1}{Z_g} \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(-\alpha\nu) \{ \sum_{n_j n_i} \exp(-\beta \sum_j \epsilon_j n_j) \}. \tag{8.7}$$

Kombination von (8.6) und (8.7) ergibt

$$< n_i >= -\beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \ln \ Z_g, \tag{8.8}$$

es genügt also die Berechnung von Z_g als Funktion von ϵ_i. Dazu schreiben wir (8.6) um:

$$Z_g = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \cdots \sum_{n_j} [(\exp(-\beta\epsilon_1 - \alpha))^{n_1} \cdots (\exp(-\beta\epsilon_j - \alpha))_j^n \cdots] \tag{8.9}$$

Während in (8.6) zunächst über die Beiträge aller ν-Teilchenzustände und anschließend über alle Werte ν = 0, 1, 2,... summiert wird, werden in (8.9) die Beiträge aller Einteilchenzustände entsprechend ihrer Besetzungszahl aufsummiert. Gleichung (8.9) läßt sich noch auf Produktform umschreiben:

$$Z_g = \prod_i [\sum_{n_i} (\exp(-\beta\epsilon_i - \alpha))^{n_i}] \tag{8.10}$$

und kann nun für Bosonen und Fermionen separat ausgewertet werden. Für Fermionen ist n_i = 0, 1, also:

$$Z_g = \prod_i \{1 + \exp(-\beta\epsilon_i - \alpha)\}. \tag{8.11}$$

Für Bosonen durchläuft n_i alle Werte n_i = 0, 1, 2,... ∞ . Damit Z_g konvergiert, müssen (bei positiv zu zählenden ϵ_i) α und β positiv sein, sodaß wir die geometrische Reihe in (8.10) aufsummieren können:

$$Z_g = \prod_i (1 - \exp(-\beta\epsilon_i - \alpha))^{-1}. \tag{8.12}$$

Aus (8.11) bzw. (8.12) folgt über (8.8)

$$< n_i >= \frac{1}{\exp(+\beta\epsilon_i + \alpha) + 1} \text{ für Fermionen} \tag{8.13}$$

$$< n_i >= \frac{1}{\exp(+\beta\epsilon_i + \alpha) - 1} \text{ für Bosonen.}$$

Dies sind die bekannten **Bose**- und **Fermi-Verteilungen** für unabhängige Teilchen.

8.3 Mittelwerte

Für Mittelwerte wie innere Energie U oder mittlere Teilchenzahl $\mathcal{N}$ des Gesamtsystems erwartet man Ausdrücke der Form

$$U = \sum_i < n_i > \epsilon_i, \tag{8.14}$$

$$\mathcal{N} = \sum_i < n_i > . \tag{8.15}$$

Dies ergibt sich formal aus (7.36) und (7.37) bei Benutzung von (8.11) für Fermionen und (8.12) für Bosonen.
Die Gleichungen (8.14) und (8.15) legen die Lagrange-Parameter α und β fest: U und $\mathcal{N}$ sind makroskopisch vorgegebene Größen, die Einteilchenenergien ϵ_i durch die Quantentheorie (*d.h.* durch das Einteilchen-Potential $u(\xi)$). Leider sind die Gleichungen (8.14) und (8.15) zu kompliziert, um sie nach α und β auflösen zu können.
Die Entropie läßt sich ebenfalls additiv aus den Beiträgen der Einteilchenzustände aufbauen, wie (7.38) direkt zeigt: außer U und $\mathcal{N}$ erscheint nur noch ln Z_g in (7.38), und es ist

$$\ln\ Z_g = \sum_i \ln(1 + \exp(-\beta\epsilon_i - \alpha)) \tag{8.16}$$

für Fermionen und

$$\ln\ Z_g = -\sum_i \ln(1 - \exp(-\beta\epsilon_i - \alpha)) \tag{8.17}$$

für Bosonen.

8.4 Der klassische Grenzfall

In der klassischen Physik gibt es keinen Spin. Eine klassische Näherung sollte daher so aussehen, daß der Unterschied zwischen Fermionen und Bosonen verschwindet. Betrachten wir als eine typische Größe die mittleren Besetzungszahlen $< n_i >$, so ergibt sich der klassische Grenzfall, wenn

$$\exp(\alpha) \gg 1. \tag{8.18}$$

Dann folgt aus (8.13) für Bosonen und Fermionen

$$< n_i >= \exp(-\alpha)\exp(-\beta\epsilon_i). \tag{8.19}$$

Dieses Ergebnis ist plausibel: das Pauli-Prinzip (also die Frage nach der Symmetrie der Wellenfunktionen) wird für Probleme der Statistik (man denke an die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines bestimmten Makrozustandes) unbedeutend, wenn die Zahl der Teilchen sehr viel kleiner ist als die Zahl der zur Verfügung stehenden Einteilchenzustände, *d.h.* wenn $< n_i >$ klein ist.
Für die durch (8.19) gegebene mittlere Besetzungszahl (**Boltzmann-Statistik**) kann α bestimmt werden durch:

$$\mathcal{N} = \sum_i < n_i >= \exp(-\alpha)\sum_i \exp(-\beta\epsilon_i), \tag{8.20}$$

also

$$\exp(\alpha) = \frac{1}{\mathcal{N} \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i)}. \tag{8.21}$$

Es folgt

$$< n_i >= \frac{\mathcal{N} \exp(-\beta\epsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta\epsilon_i)}. \tag{8.22}$$

Wir können die Bedingung (8.18) physikalisch interpretieren, indem wir zeigen, daß für freie Teilchen ($u(\xi) = 0$) die Summe

$$\sum_i \exp(-\beta\epsilon_i) \sim V \tag{8.23}$$

wird mit V als dem vorgegebenen Volumen. Für freie Teilchen sind die Einteilchenzustände ebene Wellen mit Impuls $p = \hbar k$ und Energie $\epsilon = \hbar^2 k^2/(2m)$. Es bedeutet also, da wegen des Spins s jede Energie ϵ noch $(2s+1)$-fach entartet ist:

$$\sum_i \cdots = (2s+1) \sum_k \cdots; \tag{8.24}$$

dabei läuft k über die im Normierungsvolumen V möglichen Werte. Wenn V groß ist, so liegen die k-Werte sehr dicht und wir können

$$\sum_k \to \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \tag{8.25}$$

ersetzen. Da in (8.23) die Energie $\epsilon = p^2/(2m)$ auftritt, formen wir um

$$\int d^3k \cdots = \frac{1}{\hbar^3} \int d^3p \cdots = \frac{4\pi}{\hbar^3} \int_0^\infty p^2 dp \tag{8.26}$$

und erhalten schließlich ($h = 2\pi\hbar$) :

$$\sum_i \exp(-\beta\epsilon_i) = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp\ p^2 \exp(-\beta p^2/(2m))(2s+1) = \frac{V(2s+1)}{\lambda^3} \tag{8.27}$$

mit der Abkürzung

$$\lambda = h\sqrt{\beta/(2\pi m)}. \tag{8.28}$$

Die Größe λ nennt man auch **thermische De-Broglie-Wellenlänge**. Damit lautet nun (8.18) wie folgt:

$$V/\mathcal{N} \gg 1: \ \text{geringe Dichte!} \tag{8.29}$$

Außer für den Fall geringer Dichte erreicht man den klassischen Grenzfall (8.19) auch, wenn β klein ist. Dann wird nämlich λ klein und somit gemäß (8.27) und (8.21) $\exp(\alpha)$ groß. Wenn wir aus Kap. 9 vorwegnehmen, daß β über $\beta = 1/(k_B T)$ mit der Temperatur T des Systems zusammenhängt, so wird der klassische Grenzfall auch für hohe Temperaturen erreicht.

Ergebnis: Für niedrige Dichte und/oder hohe Temperatur gehen Bose-Statistik und Fermi-Statistik, Gl. (8.13), in die klassische Boltzmann-Statistik über.

Interessant ist noch die innere Energie für freie klassische Teilchen. Es ist

$$U = \sum_i \epsilon_i < n_i > = \mathcal{N} \frac{\sum_i \epsilon_i \exp(-\beta\epsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta\epsilon_i)} \tag{8.30}$$

$$= -\mathcal{N} \frac{\partial}{\partial\beta} \ln(\sum_i \exp(-\beta\epsilon_i))$$

$$= -\mathcal{N} \frac{\partial}{\partial\beta} \ln(V(2s+1)/\lambda^3) = \frac{3\mathcal{N}}{\lambda} \frac{\partial\lambda}{\partial\beta} = \frac{3}{2}\frac{\mathcal{N}}{\beta} = \frac{3}{2}\mathcal{N} k_B T,$$

so daß im Mittel auf jedes Teilchen die Energie $3/2\ k_B T$ entfällt (**Gleichverteilungssatz**). Die detaillierte Diskussion von Fermi- und Bose-Statistik werden wir im Zusammenhang mit konkreten Beispielen (Leitungselektronen in Metallen, Gitterschwingungen $\equiv$ Phononen, Photonen-Gas) in Teil III durchführen.

Warnung: Der Boltzmann-Faktor $\exp(-\beta\epsilon_i)$ ist nicht zu verwechseln mit den relativen Wahrscheinlichkeiten $p_j = \exp(-\beta E_j)$ im statistischen Operator der kanonischen Gesamtheit! Denn: **1.** ist ϵ_i eine Einteilchenenergie, E_j die Energie eines Vielteilchenzustandes; **2.** gilt der obige Ausdruck für p_j generell für eine kanonische Gesamtheit unabhängig davon, ob unabhängige oder wechselwirkende Teilchen im System vorliegen und **3.** gilt die in Kap. 7.3 hergeleitete Form des statistischen Operators für Fermionen wie Bosonen oder klassische Teilchen!

Kapitel 9

Statistische Mechanik und Thermodynamik

9.1 Temperatur: Wärmeaustausch

Wir wollen im folgenden zeigen, daß der Lagrange-Parameter β mit der phänomenologischen Temperatur T über die Relation

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{9.1}$$

verknüpft ist, wo k_B die Boltzmann-Konstante ist.
Zunächst zeigen wir, daß für zwei Systeme, zwischen denen Energieaustausch möglich ist (**thermischer Kontakt**), im statistischen Gleichgewicht

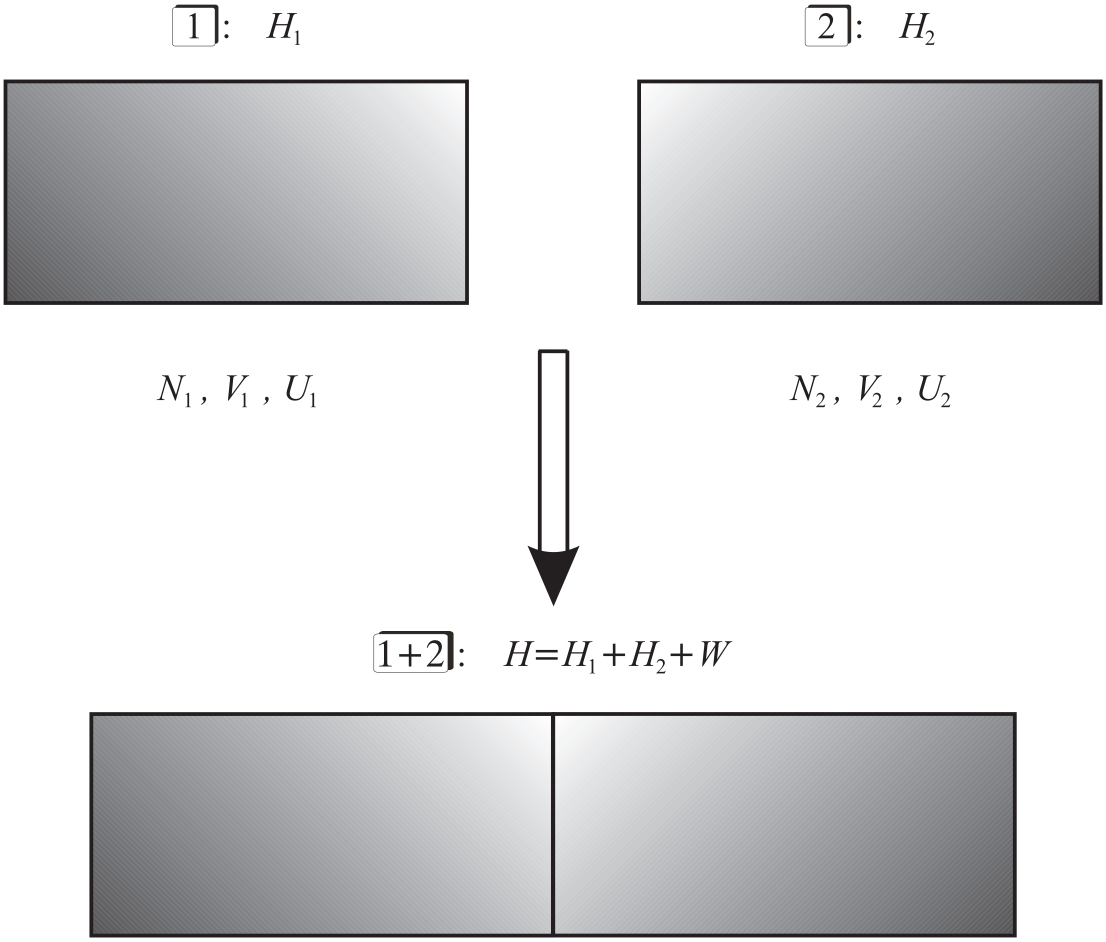
$$\beta_1 = \beta_2 \tag{9.2}$$

sein muß. Die beiden separaten Systeme 1 und 2 seien charakterisiert durch ihre Hamiltonoperatoren H_1 und H_2. Die vorgegebenen makroskopischen Daten seien die Teilchenzahlen N_1, N_2 und die Volumina V_1, V_2 sowie die Mittelwerte der Energie $U_1 = Sp(\rho_1 H_1)$, $U_2 = Sp(\rho_2 H_2)$, denen die Lagrange-Parameter β_1 und β_2 entsprechen (kanonische Gesamtheiten). Bringt man nun die beiden Systeme in thermischen Kontakt, so wird das so entstehende Gesamtsystem im allgemeinen noch nicht im Gleichgewicht sein. Durch Energieaustausch vermöge einer Wechselwirkung W zwischen den Systemen 1 und 2 wird sich nach genügend langer Zeit ein Gleichgewicht einstellen, bei dem die Entropie S des Gesamtsystems maximal ist. Wie wollen annehmen, daß die Wechselwirkung W zwischen den ursprünglichen Systemen so schwach ist, daß sie in der Energiebilanz vernachlässigt werden kann, obwohl sie für die Einstellung des Gleichgewichts entscheidend ist. Unter der Voraussetzung (s. Skizze), daß N_1, V_1, U_1 und N_2, V_2, U_2 bekannt sind, kennen wir nach Einstellung des Gleichgewichts die Teilchenzahl

$$N = N_1 + N_2 \tag{9.3}$$

und das Volumen

$$V = V_1 + V_2 \tag{9.4}$$



Zwei Systeme H_1 und H_2 im Wärmekontakt.

scharf sowie den Mittelwert der Energie des Gesamtsystems:

$$< H >=< H_1 + H_2 + W >\approx< H_1 + H_2 >= U; \tag{9.5}$$

die einzelnen Mittelwerte $< H_1 >$ und $< H_2 >$ kennen wir nicht, da zwischen den Systemen ja ein Energieaustausch stattgefunden hat. Die zu (9.3), (9.4) und (9.5) gehörende Gesamtheit im Gleichgewicht wird durch den statistischen Operator

$$\rho = \frac{\exp\{-\beta(H_1 + H_2)\}}{Sp(\exp\{-\beta(H_1 + H_2)\})} \tag{9.6}$$

beschrieben. Dabei ist der Lagrange-Parameter β durch die Bedingung

$$Sp(\rho H) = U \tag{9.7}$$

festgelegt. Schreibt man

$$\exp\{-\beta(H_1 + H_2)\} = \exp(-\beta H_1)\exp(-\beta H_2), \tag{9.8}$$

so kann man die Gleichgewichtsbedingung für das Gesamtsystem auch formulieren als

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta. \tag{9.9}$$

Ausgehend von den separaten Systemen mit $\beta_1 \neq \beta_2$ findet so lange Energieaustausch statt, bis $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ geworden ist. Genau die gleiche Eigenschaft kommt der phänomenologisch eingeführten Temperatur zu: Bringt man zwei Systeme mit $T_1 \neq T_2$ in thermischen Kontakt, so findet Wärmeaustausch statt, bis $T_1 = T_2 = T$ geworden ist.

Aus den obigen Überlegungen folgt direkt (die Aussage wird oft als **O. Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet): Wenn zwei Systeme 1, 2 mit einem dritten System 3 im thermischen Gleichgewicht sind,

$$\beta_1 = \beta_3; \beta_2 = \beta_3, \tag{9.10}$$

so sind 1 und 2 auch untereinander im thermischen Gleichgewicht:

$$\beta_1 = \beta_2. \tag{9.11}$$

Darauf beruht die Möglichkeit der Temperaturmessung: Mit Hilfe eines Thermometers (System 3) kann man die Temperaturen zweier Körper (Systeme 1 und 2) vergleichen. Als Thermometer kann jedes makroskopische System dienen, welches die folgenden Voraussetzungen erfüllt:
i) Bringt man das Thermometer mit dem zu untersuchenden System in thermischen Kontakt, so muß sich ein Parameter des Thermometers (*z.B* seine Länge oder sein elektrischer Widerstand o.ä.) monoton ändern (auf Grund des zu erwartenden Energieaustausches), bis thermisches Gleichgewicht erreicht ist.
ii) Das Thermometer muß viel *kleiner* sein (*d.h.* weniger Freiheitsgrade besitzen) als das zu untersuchende System, damit der Energieaustausch und damit die Störung an dem zu untersuchenden System möglichst gering ist.
Selbstverständlich ist bei jeder Temperaturmessung so lange zu warten, bis sich thermisches Gleichgewicht zwischen Thermometer und dem zu untersuchenden System eingestellt hat.

Die obigen Überlegungen zeigen, daß ein Zusammenhang zwischen der Temperatur T und dem Lagrange-Parameter β besteht,

$$\beta = \beta(T). \tag{9.12}$$

Über den Zusammenhang (9.12) können wir die folgende allgemeine Aussage beweisen: β **muß mit T abnehmen**. Phänomenologisch wissen wir, daß höhere Temperatur höhere Energie bedeutet. Andererseits gilt im Rahmen der statistischen Mechanik (vgl. Kap. 10):

$$(\Delta H)^2 = < H^2 > - < H >^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} \geq 0. \tag{9.13}$$

Um den genauen funktionalen Zusammenhang von β und T zu finden, betrachten wir nun ein ideales Gas. Dafür hatten wir in Kap. 8, Gl. (8.30), gefunden:

$$U = \frac{3}{2}\mathcal{N}\beta^{-1}, \tag{9.14}$$

während die phänomenologische Thermodynamik liefert

$$U = \frac{3}{2}\mathcal{N}k_B T. \tag{9.15}$$

Wir identifizieren daher

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \tag{9.16}$$

Dabei haben wir (stillschweigend) davon Gebrauch gemacht, daß die thermodynamisch definierte innere Energie U mit $Sp(\rho H)$ zu identifizieren ist. Diese Identifikation folgt zwangsläufig, wenn man die Beschreibung eines realen makroskopischen Systems durch eine statististische Gesamtheit akzeptiert! In 9.5 werden wir anhand der idealen Gas-Gleichung $PV = Nk_BT$ die Relation (9.16) bestätigen.

Anmerkung: Die obigen Überlegungen über die Temperatur eines Systems lassen sich auch im Rahmen der mikrokanonischen Gesamtheit durchführen, wo zu Beginn die Systeme 1 und 2 als isoliert betrachtet werden, ebenso nach Einstellung des Gleichgewichts das Gesamtsystem. Wenn W im Rahmen der Energiebilanz vernachlässigbar ist (wie oben vorausgesetzt), so setzen sich Energie E (scharfer Wert!) und Entropie S des Gesamtsystems additiv aus den entsprechenden Größen der Einzelsysteme zusammen (Volumen und Teilchenzahl sind ja fest!) Der Gleichgewichtszustand ist charakterisiert durch

$$\delta S = (\frac{\partial S}{\partial E_1})\delta E_1 + (\frac{\partial S}{\partial E_2})\delta E_2 = 0 \tag{9.17}$$

unter der Nebenbedingung

$$\delta E = 0 \rightarrow \delta E_1 = -\delta E_2. \tag{9.18}$$

Kombination von (9.17) mit (9.18) ergibt die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S}{\partial E_2}, \tag{9.19}$$

welche zu Gl. (9.2) äquivalent ist in der Form

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S}{\partial U_2} = \beta. \tag{9.20}$$

Die durch $\partial S/\partial E$ definierte Temperatur der **mikrokanonischen** Gesamtheit ist nicht identisch mit der durch $\partial S/\partial U$ definierten Temperatur der **kanonischen** Gesamtheit; der Unterschied verschwindet jedoch mit wachsender Teilchenzahl (vgl. Kap. 10).

9.2 Chemisches Potential: Teilchenaustausch

Wir untersuchen als nächstes zwei Systeme, die sowohl Energie als auch Teilchen austauschen können. Die Behandlung geschieht analog zum Wärmeaustausch. Die beiden separaten Systeme werden als großkanonische Gesamtheit beschrieben:

$$\rho_i = \frac{\exp\{-\beta_i H_i - \alpha_i \hat{N}_i\}}{Sp(\exp\{-\beta_i H_i - \alpha_i \hat{N}_i\})} \tag{9.21}$$

für i = 1, 2, wobei im allgemeinen

$$\beta_1 \neq \beta_2;\ \ \alpha_1 \neq \alpha_2 \tag{9.22}$$

sein wird. Bringt man die Systeme in Kontakt, so daß sie Energie und Teilchen austauschen können, so stellt sich nach genügend langer Zeit ein Gleichgewicht für das Gesamtsystem ein. Der statistische Operator des Gesamtsystems, für das

$$U = Sp(\rho H) \tag{9.23}$$

und

$$\mathcal{N} = Sp(\rho \hat{N}) \tag{9.24}$$

$$H = H_1 + H_2(+W);\ \ \hat{N} = \hat{N}_1 + \hat{N}_2, \tag{9.25}$$

bekannt sind, hat die Form:

$$\rho = \frac{\exp\{-\beta[H_1 + H_2] - \alpha[\hat{N}_1 + \hat{N}_2]\}}{Sp(\exp\{-\beta[H_1 + H_2] - \alpha[\hat{N}_1 + \hat{N}_2]\})}. \tag{9.26}$$

Da der exp- Operator in (9.26) sich aufspalten läßt in

$$\exp\{-\beta H_1 - \alpha \hat{N}_1\} \exp\{-\beta H_2 - \alpha \hat{N}_2\}, \tag{9.27}$$

lauten die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\beta_1 = \beta_2; \quad\ \alpha_1 = \alpha_2. \tag{9.28}$$

Üblicherweise führt man statt α die Größe

$$\mu = -\frac{\alpha}{\beta} \tag{9.29}$$

ein, so daß (9.28) übergeht in

$$\beta_1 = \beta_2;\ \ \mu_1 = \mu_2. \tag{9.30}$$

Da der Gleichgewichtsparameter μ bei chemischen Reaktionen (**Beispiel**: Dissoziation von atomarem Wasserstoff: $H \leftrightarrow p + e$) eine wichtige Rolle spielt, nennt man ihn allgemein **chemisches Potential**.

Die Gleichgewichtsbedingungen lassen sich auch für den Fall formulieren, daß sowohl die separaten Systeme als auch das Gesamtsystem isolierte Systeme sind (mikrokanonische Gesamtheit). Der Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems ist dann, da $V = V_1 + V_2$ fest ist, charakterisiert durch

$$\delta S = (\frac{\partial S}{\partial E_1})\delta E_1 + (\frac{\partial S}{\partial E_2})\delta E_2 + (\frac{\partial S}{\partial N_1})\delta N_1 + (\frac{\partial S}{\partial N_2})\delta N_2 = 0 \tag{9.31}$$

bei

$$\delta N = 0 \rightarrow \delta N_1 = -\delta N_2 \tag{9.32}$$

und

$$\delta E = 0 \rightarrow \delta E_1 = -\delta E_2. \tag{9.33}$$

Dies ergibt die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S}{\partial E_2}; \quad \frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S}{\partial N_2}, \tag{9.34}$$

welche - in Übereinstimmung mit (9.20) - für den Fall der großkanonischen Gesamtheit lauten:

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S}{\partial U_2}; \quad \frac{\partial S}{\partial \mathcal{N}_1} = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{N}_2}. \tag{9.35}$$

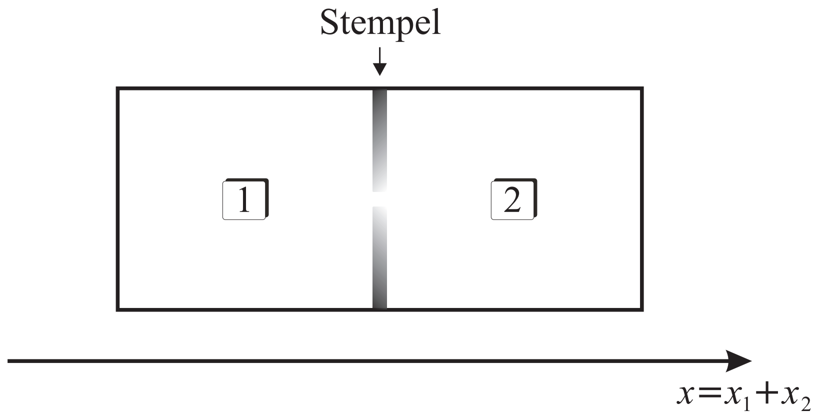
Man beachte, daß analog 9.1 nur für große Teilchenzahlen $\partial S/\partial N = \partial S/\partial \mathcal{N}$ wird.

9.3 Druck: Volumenaustausch, äußere Arbeit

Im allgemeinen Fall, wo für die Einzelsysteme wie für das Gesamtsystem nur die Mittelwerte von Energie, Teilchenzahl und Volumen festgelegt sind, hat der statistische Operator des Gesamtsystems nach Einstellung des Gleichgewichts die Form (vgl. Gl. (7.47)):

$$\rho = \frac{\exp\{-\alpha\hat{N} - \beta H - \gamma\hat{x}\}}{Sp(\exp\{-\alpha\hat{N} - \beta H - \gamma\hat{x}\})}. \tag{9.36}$$

Dies entspricht der Situation, wo die beiden Systeme 1 und 2 durch einen in x-Richtung (frei) beweglichen Stempel getrennt sind, welcher zugleich für Energie und Teilchen durchlässig ist.



Im Gleichgewicht muß entsprechend den Überlegungen zu 1) und 2) gelten:

$$\beta_1 = \beta_2 \ \text{(therm. Gleichgewicht)} \tag{9.37}$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 \ \text{(chemisches Gleichgewicht)} \tag{9.38}$$

und

$$\gamma_1 = \gamma_2 \ \text{(mechanisches Gleichgewicht).} \tag{9.39}$$

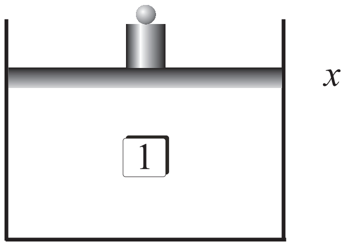
Mit (vgl. Gl. (7.48))

$$S = k_B(\ln\ Z + \alpha\mathcal{N} + \beta U + \gamma X) \tag{9.40}$$

können wir (9.37), (9.38), (9.39) auch schreiben als

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S}{\partial U_2}; \quad \frac{\partial S}{\partial \mathcal{N}_1} = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{N}_2}; \quad \frac{\partial S}{\partial X_1} = \frac{\partial S}{\partial X_2} \tag{9.41}$$

in Analogie zu (9.35).
Um den Parameter γ mit dem Druck in Verbindung zu bringen, denken wir uns System 2 durch eine äußere Kraft (Gewicht im Schwerefeld, vorgespannte Feder) ersetzt.



Beispiel für ein System unter dem Einfluß einer äußeren Kraft $f = -Mg$.

Den statistischen Operator für das Gleichgewicht erhält man dann, indem man zum Hamilton-Operator H des Systems die potentielle Energie $-f\hat{x}$ des Stempels hinzufügt, also ansetzt:

$$\rho = \rho(H - f\hat{x}, \hat{N}). \tag{9.42}$$

Der Vergleich mit (7.47) führt dann auf

$$\gamma = -\beta\ f, \tag{9.43}$$

wobei f die konstante äußere Kraft ist. Wir können daher

$$T\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{T}{F}\ \frac{\partial S}{\partial X} = \frac{\gamma}{F\beta} =: P \tag{9.44}$$

als den Druck P des Systems auf den Stempel auffassen; F sei die Fläche des Stempels. Übertragen wir dieses Ergebnis auf unser ursprüngliches Beispiel, so sehen wir, daß die Gleichgewichtsbedingung $\partial S/\partial V_1 = \partial S/\partial V_2$ gerade $P_1 = P_2$ bedeutet. V bzw. V_i bedeuten die Mittelwerte der Volumina der betreffenden Systeme.

Ergebnis: Die formalen Lagrange-Parameter α, β und γ haben wir verknüpft mit Temperatur T, chemischem Potential μ und Druck P. Also: Zu vorgegebener innerer Energie U gehört ein bestimmter Wert von T, zu vorgegebener mittlerer Teilchenzahl $\mathcal{N}$ ein bestimmter Wert von μ und zu vorgegebenem Mittelwert V des Volumens ein bestimmter Druck P.

9.4 Einfache Beispiele

In diesem Abschnitt behandeln wir einige einfache Beispiele für die oben hergeleiteten Gleichgewichtsbedingungen (9.41)

$$T_1 = T_2; \quad P_1 = P_2; \quad \mu_1 = \mu_2.$$

Dabei wird die Bedingung $\mu_1 = \mu_2$ im Vordergrund stehen, welche das chemische Gleichgewicht (Gleichgewicht gegenüber Teilchenaustausch) beschreibt. Die Systeme 1 und 2, die miteinander im Gleichgewicht sein sollen, wollen wir als homogen annehmen ($\mathcal{N}/V =$ const). Dann sind Teilchenzahl und Volumen keine unabhängigen Variablen des Systems, was zur Folge hat, daß die drei Bedingungen (9.42) nicht unabhängig sind. Man kann daher *z.B.* μ als Funktion von P und T auffassen

$$\mu = \mu(P, T),$$

womit in (9.41) die dritte Bedingung aus den beiden ersten folgt.

Beispiel 1: Phasengleichgewichte
Erfahrungsgemäß kann ein- und dieselbe Substanz, bestehend aus einer bestimmten Sorte von Atomen oder Molekülen, in verschiedenen Modifikationen (**Phasen**) vorkommen. Verschiedene Phasen besitzen verschiedene physikalische Eigenschaften wie Dichte, Kompressibilität, Suszeptibilität etc. Man unterscheidet zunächst grob *feste, flüssige* und *gasförmige* Phasen; feste und flüssige Phasen können ihrerseits noch in verschiedenen Modifikationen vorkommen, etwa als verschiedene Gitterstrukturen der gleichen Substanz, oder in *ferromagnetischen, supraleitenden, suprafluiden* Phasen.
Phasengleichgewicht liegt vor, wenn zwei oder mehrere Phasen miteinander in Kontakt sind und die Gleichgewichtsbedingungen (9.41) erfüllt sind. Es handelt sich dann insgesamt um ein inhomogenes System; jede einzelne Phase kann jedoch für sich genommen als homogen angesehen werden.
Für ein Zweiphasensystem eines Stoffes lautet Gleichung (9.41)

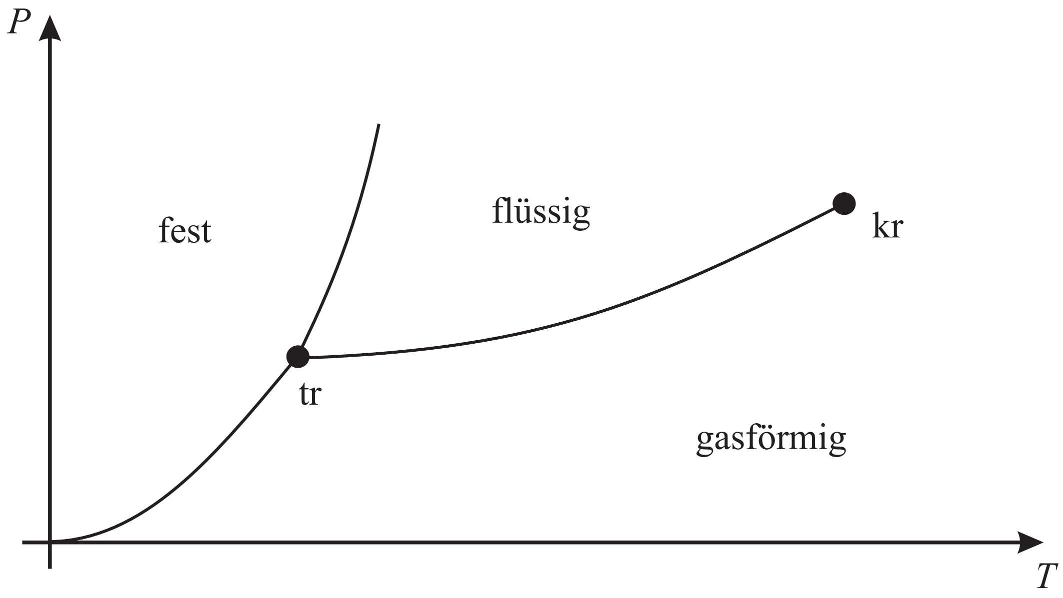
$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T), \tag{9.45}$$

wobei P und T die beiden Phasen gemeinsamen Größen Druck und Temperatur sind. Durch (9.45) wird in der $P - T$-Ebene (siehe Figur) eine Kurve $P = P(T)$ festgelegt, auf der zwei Phasen koexistieren können. Auf den beiden Seiten einer solchen Grenzkurve kann dagegen jeweils nur eine Phase existieren.
Beispiel für ein $P - T$-Diagramm

Beim Dreiphasensystem eines Stoffes lauten die Gleichgewichtsbedingungen für Teilchenaustausch

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T). \tag{9.46}$$

Durch (9.46) wird im $P - T$ Diagramm ein Punkt festgelegt (t_r), der sog. **Tripelpunkt**, in dem alle drei Phasen simultan existieren können. Offensichtlich können nicht mehr als drei Phasen eines Stoffes im Gleichgewicht sein. Oberhalb eines kritischen Punktes (k_r) ist eine eindeutige Unterscheidung von Flüssigkeit und Gas nicht mehr möglich.



Beispiel für ein P-T-Diagramm

Verallgemeinert man die obigen Überlegungen, so erhält man die **Phasenregel von Gibbs**:
Für n verschiedene Stoffe hängen die chemischen Potentiale $\mu_i^a(i = \text{Phase}, a = \text{Stoff})$ in jeder Phase außer von P und T noch von den $(n-1)$ Konzentrationen der Stoffe ab. Sind r Phasen im Gleichgewicht, so erhält man als Gleichgewichtsbedingungen (analog (9.46)) $n \cdot (r-1)$ Gleichungen. Die Variablen, von denen die μ_i^a abhängen, sind P und T sowie $(n-1)$ Konzentrationen für jede Phase; dies sind $2 + r \cdot (n-1)$ Variable. Bei Berücksichtigung der $n \cdot (r-1)$ Gleichgewichtsbedingungen bleiben also

$$f = 2 + n - r \tag{9.47}$$

freie unabhängige Variable übrig. f gibt die Zahl der Variablen an, die man ohne Zerstörung des Gleichgewichts beliebig ändern darf. Ist $f = 0$, also $r = n+2$, so sind durch die Gleichgewichtsbedingungen alle Variablen festgelegt, - man kann keine der Variablen ändern, ohne das Gleichgewicht zu zerstören. - Die Maximalzahl der Phasen eines Systems mit n Komponenten (Stoffen), die simultan im Gleichgewicht sind, ist also $n + 2$.

Beispiel 2: Chemische Reaktionen
Chemische Reaktionen, die in einer Mischung von miteinander reagierenden Stoffen ablaufen, führen schließlich dazu, daß sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, in welchem sich die Mengen der an der Reaktion beteiligten Stoffe nicht mehr ändern: **chemisches Gleichgewicht**. Jede chemische Reaktion läuft im allgemeinen in beiden Richtungen; vor Erreichen des Gleichgewichts überwiegt eine Reaktionsrichtung, im Gleichgewicht laufen die beiden entgegengesetzten Reaktionen mit solchen Geschwindigkeiten ab, daß die Gesamtmenge eines jeden an der Reaktion beteiligten Stoffes sich nicht mehr ändert.
Gegenstand der **Thermodynamik der chemischen Reaktionen** ist nur die Untersuchung des Gleichgewichts, nicht die der Prozesse, die zum Gleichgewicht führen.

Bei einer chemischen Reaktion können sich die Teilchenzahlen der verschiedenen Reaktionspartner nicht beliebig ändern. Zum Beispiel ist bei der Reaktion

$$H + D \Leftrightarrow HD \tag{9.48}$$

stets

$$\delta N_H = \delta N_D = -\delta N_{HD}, \tag{9.49}$$

oder bei

$$2H_2 + O_2 \Leftrightarrow 2\ H_2O \tag{9.50}$$

ist

$$\delta N_{H_2} = -\delta N_{H_2O} = 2\ \delta N_{O_2}. \tag{9.51}$$

Schreibt man eine chemische Reaktion als

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \tag{9.52}$$

wobei A_i das chemische Symbol der $i - ten$ Teilchenart bedeutet, so ist

$$\delta N_i = \nu_i \delta N, \tag{9.53}$$

wenn δN die Zahl der elementaren Reaktionen ist. Der Gleichgewichtszustand eines abgeschlossenen Systems besitzt dann ein Maximum der Entropie S bzgl. der Änderungen der N_i unter den Nebenbedingungen (9.53). Setzt man also

$$\delta S = \sum_i (\frac{\partial S}{\partial N_i}) \delta N_i = 0 \tag{9.54}$$

in Gleichung (9.53) ein, so entsteht als Bedingung für chemisches Gleichgewicht:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \tag{9.55}$$

Kennt man die chemischen Potentiale μ_i der Reaktionspartner als Funktion von Druck P, Temperatur T und der Konzentrationen $c_i = N_i/(\sum_i N_i)$, so ergibt Gleichung (9.55) eine Relation zwischen den c_i, P und T (**Massenwirkungsgesetz**).

9.5 Einstellung des Gleichgewichts

Gemessen an der Theorie des statistischen Gleichgewichts ist die Theorie thermodynamischer Prozesse - speziell die Einstellung des Gleichgewichts - eher noch in den Anfängen. Daher werden zu diesem Thema hier nur einige qualitative Aussagen gemacht, welche die in 9.1 - 9.3 besprochene Verknüpfung thermodynamischer Größen (μ, T, P) mit Größen der statistischen Mechanik (Lagrange-Parameter α, β, γ) bestätigen. Für die Behandlung thermodynamischer Prozesse sei auf Kap. 14 verwiesen.

Wir betrachten als erstes den Fall der Einstellung thermischen Gleichgewichts. Die beiden Systeme 1, 2 seien anfangs gekennzeichnet durch $\beta_1 > \beta_2$. Bringt man das System in thermischen Kontakt, so wird die Entropie von $1+2$ anwachsen, da wir die Festlegung der inneren Energien U_1 und U_2 durch nur noch eine Bedingung für die gesamte innere Energie U ersetzen, also Information verlieren. Nach Herstellung des thermischen Kontakts wird also S zunehmen, so daß bei quasi-statischer Prozeßführung ($s.u.$) aus

$$\delta S > 0 \tag{9.56}$$

folgt:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)\delta U_1 > 0, \tag{9.57}$$

wenn man benutzt

$$\delta U_1 = -\delta U_2. \tag{9.58}$$

Mit $\beta_1 = \partial S_1/\partial U_1$, $\beta_2 = \partial S_2/\partial U_2$ wird

$$(\beta_1 - \beta_2)\delta U_1 > 0 \tag{9.59}$$

oder, da $\beta_1 > \beta_2$ vorausgesetzt war,

$$\delta U_1 > 0. \tag{9.60}$$

Gleichung (9.60) besagt, daß die Energie des Systems mit der tieferen Temperatur zunimmt, bis thermisches Gleichgewicht erreicht ist.

Wir betrachten nun 2 Substanzen, welche miteinander im thermischen Gleichgewicht sind, jedoch noch nicht im mechanischen: $\gamma_1 > \gamma_2 (P_1 > P_2)$. Das Gesamtsystem entwickelt sich dann so, daß die Entropie anwächst, bis auch mechanisches Gleichgewicht herrscht. Nachdem man die Systeme in Kontakt gebracht hat, ist also entsprechend den Überlegungen zu Fall 1:

$$\beta(P_1 - P_2)\delta V_1 > 0. \tag{9.61}$$

Da $P_1 > P_2$ vorausgesetzt war, folgt:

$$\delta V_1 > 0, \tag{9.62}$$

also: das System mit dem höheren Druck expandiert, bis auch mechanisches Gleichgewicht erreicht ist.
Nach dem gleichen Verfahren beweist man, daß bei der Einstellung des chemischen Gleichgewichts das System mit dem höheren chemischen Potential μ Teilchen an das System mit niedrigerem chemischen Potential abgibt.

9.6 Thermodynamische Potentiale

In der phänomenologischen Thermodynamik kann jeder Gleichgewichtszustand durch genau 1 Funktion der **natürlichen** Variablen des Systems vollständig beschrieben werden. Eine solche Funktion, aus der sich durch Differenziation alle weiteren thermodynamischen Größen bestimmen lassen, heißt **thermodynamisches Potential**. Die natürlichen

Variablen sind die unabhängig experimentell vorgegebenen Variablen des Systems; bei Abwesenheit äußerer Felder und für Systeme identischer Teilchen gibt es je nach den makroskopischen Bedingungen 3 solche Variablen, *z.B.* E, V, N für ein *isoliertes System* oder T, V, N für ein *System in thermischem Kontakt mit einem Wärmereservoir*. Je nach der Wahl der natürlichen Variablen gibt es verschiedene thermodynamische Potentiale. So ist die **freie Energie** $F =: U - TS$ das thermodynamische Potential der natürlichen Variablen T, V, N, während zu T, P, N die **freie Enthalpie** $G =: U - TS + PV$ thermodynamisches Potential ist.
Die Bedeutung der natürlichen Variablen wird besonders klar aus der Sicht der statistischen Mechanik: Für jedes System einer statistischen Gesamtheit haben die natürlichen Variablen den gleichen, festen Wert, die anderen thermodynamischen Größen sind nur als Mittelwerte zu verstehen und Fluktuationen unterworfen. Diesen Unterschied kennt die phänomenologische Thermodynamik nicht; statistische Mechanik und phänomenologische Thermodynamik können also erst dann miteinander voll in Einklang gebracht werden, wenn die Fluktuationen der Mittelwerte verschwindend klein werden, *d.h.* für sehr große Teilchenzahlen (vgl. Kap. 10).

In der folgenden **Tabelle (*)** sind die praktisch wichtigsten thermodynamischen Potentiale und ihre natürlichen Variablen zusammengestellt.

$$\begin{array}{llll} & \text{thermodyn. Potential} & \text{natürliche Variable} & \text{totales Differential} \\ I & S & E,V,N & dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \\ II & F = U - TS & T,V,N & dF = -SdT - PdV + \mu dN \\ III & G = U - TS + PV & T,P,N & dG = -SdT + VdP + \mu dN \\ IV & J =: E - TS - \mu N & T,V,\mu & dJ = -SdT - PdV - Nd\mu \\ V & U & S,V,N & dU = TdS - PdV + \mu dN \end{array} \tag{9.63}$$

mit der **Entropie** S, der **freien Energie** F, der **freien Enthalpie** G, dem **großkanonischen Potential** J und der **inneren Energie** U.

Die totalen Differentiale geben an, wie die thermodynamischen Potentiale sich bei **quasistatischen** Prozessen ändern auf Grund infinitesimaler Änderung der natürlichen Variablen. Quasi-statische Prozesse sind solche, die langsam verglichen mit der Einstellzeit des Gleichgewichts verlaufen; es wird also eine Kette von nahe beieinander liegenden Gleichgewichtszuständen durchlaufen. Quasi-statische Prozesse können sowohl reversibel als auch irreversibel sein. Ein einfaches Beispiel ist der Wärmeaustausch zwischen 2 Systemen mit einer endlichen Temperaturdifferenz durch einen sehr schlecht wärmeleitenden Kontakt. Ein solcher Prozeß ist quasi-statisch, jedoch irreversibel.

Wir beginnen mit der Diskussion von Fall I, in dem E, N, V die natürlichen Variablen sind. Dies ist der Fall eines **abgeschlossenen Systems**, den wir mit Hilfe der **mikrokanonischen Gesamtheit** beschreiben können. Dafür hatten wir in Kap. 7.2 gefunden:

$$S = k_B \ln\ Z_m, \tag{9.64}$$

wo die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten des Makrozustandes Z_m eine Funktion von E, V, N ist,

$$Z_m = Z_m(E, V, N). \tag{9.65}$$

Also wird auch

$$S = S(E, V, N). \tag{9.66}$$

S ist in der Tat das gesuchte thermodynamische Potential **Entropie**. Dazu bilden wir das totale Differential

$$dS = (\frac{\partial S}{\partial E})dE + (\frac{\partial S}{\partial V})dV + (\frac{\partial S}{\partial N})dN \tag{9.67}$$

und berücksichtigen die Ergebnisse aus 9.1 - 9.3. Bei quasi-statischer Prozeßführung ist $\partial S/\partial E$ gerade über

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \tag{9.68}$$

mit der Temperatur T (der mikrokanonischen Gesamtheit) verknüpft; entsprechend

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \tag{9.69}$$

und

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \tag{9.70}$$

wobei P der Druck und μ das chemische Potential (der mikrokanonischen Gesamtheit) ist. Damit wird wie gefordert (siehe Tabelle)

$$TdS = dE + PdV - \mu dN; \tag{9.71}$$

diese Relation wird uns bei der Diskussion des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik wieder begegnen. Es ist allerdings zu beachten, daß die oben eingeführten Größen T, P und μ nur dann mit den in 9.1 - 9.3 diskutierten Größen übereinstimmen, wenn die Fluktuationen von U, N und V verschwindend klein werden (vgl. Kap. 10).
Wir wählen nun T, V, N als natürliche Variable. Da nach Abschnitt 9.1 $T = 1/(k_B\beta)$ ist und da β die innere Energie U eines Systems (als Mittelwert!) festlegt, können wir auch U, V, N als gegeben ansehen, $-V$ und N als scharfe Werte, U als Mittelwert. - Dies ist genau die Situation, die wir mit Hilfe der **kanonischen Gesamtheit** beschrieben haben. Für die Zustandssumme Z_k hatten wir gefunden (Kap. 7):

$$Z_k = \sum_i \exp\{-\beta E_i\}; \tag{9.72}$$

zu summieren ist über alle Mikrozustände zu fester Teilchenzahl N und festem Volumen V; E_i sind die zugehörigen Energien des Systems. Da die Energien E_i von N und V als Parameter abhängen, ist

$$Z_k = Z_k(\beta, N, V). \tag{9.73}$$

Das gesuchte thermodynamische Potential ist

$$F =: k_B T \ \ln \ Z_k = U - TS, \tag{9.74}$$

vgl. (7.30), in Übereinstimmung mit der phänomenologischen Thermodynamik. Für das totale Differential erhält man

$$dF = dU - TdS - SdT, \tag{9.75}$$

oder, wenn man die Fluktuationen von U vernachlässigt und dU aus der Tabelle (*) übernimmt:

$$dF = (TdS - PdV + \mu dN) - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN. \qquad (9.76)$$

Entsprechende Überlegungen können auf die Fälle III und V angewendet werden. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung $\delta S = 0$ geht für die Fälle II bis V über in die entsprechende Bedingung für F, U, G bzw. J.

Eine Reihe nützlicher Relationen (die **Maxwell-Relationen**) ergeben sich aus den Integrabilitätsbedingungen für die totalen Differentiale für S, F, G, U, J und weitere (praktisch weniger wichtige) thermodynamische Potentiale.
Beispiel: Damit (9.76) totales Differential von $F = F(T, V, N)$ ist, muß *u.a.* erfüllt sein:

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_{T,N} = (\frac{\partial P}{\partial T})_{V,N}, \qquad (9.77)$$

wobei die Indizes angeben, welche Größen bei Bildung der partiellen Ableitung fest zu halten sind. Weitere Maxwell-Relationen werden in den Übungen explizit diskutiert.

9.7 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Der 1. Hauptsatz ist nichts anderes als eine für die Zwecke der Thermodynamik geeignete Formulierung des allgemeinen Energiesatzes:

1. Die Energie eines isolierten Systems ist zeitlich konstant.
Diese Aussage liefert auch die statistische Mechanik, denn ein isoliertes System wird durch die mikrokanonische Gesamtheit beschrieben, für die alle Systeme der Gesamtheit die gleiche, zeitlich konstante Energie haben.

2. Die innere Energie eines Systems ändert sich, wenn dem System Energie zugeführt (entzogen) wird.
Die Änderung ΔU zerlegt man in der Thermodynamik in 2 Anteile: die am (vom) System von (an) der Umgebung geleistete Arbeit ΔW und die aufgenommene (abgegebene) Wärme ΔQ,

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W. \qquad (9.78)$$

Diese Aufteilung ist nicht durch Anfangs- und Endzustand des Systems bestimmt, sondern hängt vom Charakter des Prozesses ab; die Größen W und Q sind also keine thermodynamischen Potentiale. Zur begrifflichen Unterscheidung von W und Q betrachten wir die (äußeren) Parameter des Systems wie Volumen, äußere Felder, räumliche Position des Systems etc.: ΔW rührt her von der Änderung der äußeren Parameter, *z.B.* dem Volumen, während $\Delta Q \neq 0$ auch dann sein kann, wenn äußere Parameter sich nicht ändern.
Beispiel: Man nehme eine Flasche Sekt aus dem Kühlschrank und stelle sie (auf gleicher Höhe) auf einen Tisch. Dann ist $\Delta W = 0$, da keine Arbeit geleistet wird. Trotzdem wird von der Umgebung Energie auf die Flasche Sekt übertragen, nämlich in Form von Wärme:

$\Delta U = \Delta Q \neq 0$; dabei ändert der Sekt seinen Zustand, - er wird wärmer und schmeckt schlechter. -

Um den 1. Hauptsatz in Form der Energiebilanz (9.78) aus der statistischen Mechanik herzuleiten, zerlegen wir den Prozeß der Energieänderung in lauter quasi-statische Schritte. Für jeden solchen Schritt gilt gemäß der Tabelle

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \tag{9.79}$$

oder (wie in (9.78) stillschweigend angenommen) bei fester Teilchenzahl

$$dU = TdS - PdV. \tag{9.80}$$

Der 2. Term ist offensichtlich mit der geleisteten Arbeit zu identifizieren

$$\delta W = -PdV. \tag{9.81}$$

Damit bleibt

$$\delta Q = TdS. \tag{9.82}$$

(Bemerkung: Wir schreiben δW und δQ, um anzudeuten, daß W und Q keine thermodynamischen Potentiale sind.)
Gleichung (9.82) ist in Einklang mit der im Rahmen des 2. Hauptsatzes ausgesprochenen Verknüpfung von Entropie und Wärme, wenn wir die fehlende Information S mit der Entropie identifizieren. Bevor wir diesen Gedanken fortführen, wollen wir noch einmal kurz auf die Aufspaltung von dU in die beiden Anteile Wärme und Arbeit zurückkommen. Ausgehend von der allgemeinen Formel für den Mittelwert der inneren Energie

$$U = \sum_i p_i E_i \tag{9.83}$$

bilden wir

$$dU = \sum_i E_i dp_i + \sum_i p_i dE_i. \tag{9.84}$$

Da Wärme-Transfer bei festen äußeren Parametern erfolgt, und da bei festen äußeren Parametern (*z.B.* Volumen) die Energieeigenwerte des Systems festliegen, stellt der 1. Term in (9.84) den Wärme-Transfer dar,

$$\delta Q = \sum_i E_i dp_i, \tag{9.85}$$

herrührend von einer Änderung der die Gesamtheit beschreibenden Wahrscheinlichkeiten p_i. Damit folgt für die geleistete Arbeit

$$\delta W = \sum_i p_i dE_i, \tag{9.86}$$

sie rührt her von einer durch Änderung äußerer Parameter bedingten Änderung der Energieniveaus des Systems.

Der **2. Hauptsatz der Thermodynamik** besagt, daß einem makroskopischen System im Gleichgewicht eine Größe **Entropie** zugeordnet werden kann, welche folgende Eigenschaften besitzt:
1. Bei quasi-statischer Prozeßführung ist die vom System aufgenommene **Wärme** δQ **mit einer Entropieänderung dS verknüpft** durch

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \tag{9.87}$$

wobei T die Temperatur des Systems im Gleichgewicht ist.

2. Die Entropie eines isolierten Systems kann niemals abnehmen ($\Delta S \geq 0$).
Die von uns eingeführte fehlende Information S besitzt nach Gleichung (9.82) und (6.36) genau die oben geforderten Eigenschaften und kann daher endgültig mit der Entropie identifiziert werden. Prozesse, für die $S(0) = S(t)$ gilt, nennt man reversibel, solche mit $S(0) < S(t)$ irreversibel. Irreversible Prozesse sind also solche, die *von allein* nur in einer Richtung laufen; reversible Prozesse sind Idealisierungen, die für den Aufbau der Thermodynamik unentbehrlich sind (Beispiel: Carnot'scher Kreisprozeß). Jeder reale Prozeß enthält irreversible Anteile und läuft von selbst solange, bis die Entropie ein Maximum erreicht: **statistisches Gleichgewicht**.

Anmerkungen:
α) Überträgt man die obigen Aussagen naiv auf das gesamte Universum, so müßte dessen Entropie laufend ansteigen, bis totales Gleichgewicht erreicht ist (**Wärmetod**). Diese Überlegung ist jedoch nicht schlüssig, da wir die statistische Mechanik im Rahmen einer nichtrelativistischen Theorie aufgebaut haben, welche sicher nicht auf das Universum als Ganzes anwendbar ist.
β) Man beachte, daß (9.71) nur für quasi-statische Prozesse gilt. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so gilt stattdessen die Ungleichung

$$TdS > dE + PdV - \mu dN. \tag{9.88}$$

3. Die Entropie ist eine **extensive** Größe.
Diese Eigenschaft der Additivität gilt auch für die fehlende Information S : Betrachtet man 2 unabhängige Systeme 1, 2 mit den statistischen Operatoren ρ_1, ρ_2 als ein neues, kombiniertes System $1 + 2$, so ist dessen statistischer Operator gegeben durch

$$\rho_{1+2} = \rho_1 \rho_2 = \rho_2 \rho_1; \tag{9.89}$$

dazu beachte man, daß die Mikrozustände des kombinierten Systems direkte Produkte der Mikrozustände der einzelnen Systeme sind. Setzt man ρ_1, ρ_2 als normiert voraus, so folgt:

$$S_{1+2} = -k_B Sp(\rho_1 \rho_2 \{\ln\ \rho_1 + \ln\ \rho_2\}) = S_1 + S_2 \tag{9.90}$$

wie oben behauptet.

Anmerkung: In der Thermodynamik unterscheidet man **extensive** Größen (wie Volumen V, innere Energie U, Entropie S) von **intensiven** Größen (wie Temperatur T, Druck

P, Dichte $\mathcal{N}/V$). Intensive Größen ändern sich nicht, wenn man ein homogenes System in kleinere (aber immer noch große) Systeme unterteilt, extensive Größen nehmen ab im Verhältnis der Teilchenzahlen.
Beispiel: Ein homogenes System mit Teilchenzahl N, innerer Energie U und Druck P werde halbiert: $N_1 = N_2 = 1/2N$; dann ist $P_1 = P_2 = P$, aber $U_1 = U_2 = 1/2U$.

Der **3. Hauptsatz** macht eine weitere Aussage über die Entropie S : **Für jedes reine System, welches nur 1 Sorte Teilchen enthält, gilt**

$$S(T = 0, ...) = 0 \tag{9.91}$$

unabhängig von den Werten anderer Größen (*z.B.* Druck oder äußeres Magnetfeld), von denen S noch abhängt. Für Systeme mit mehreren Teilchensorten bleibt für $T \to 0$ eine von null verschiedene **Mischungsentropie**.
Die obige Aussage läßt sich wie folgt aus der statistischen Mechanik ableiten: Der Hamiltonoperator besitzt ein diskretes und nach unten begrenztes Spektrum,

$$E_0 < E_1 < E_2 < \cdots . \tag{9.92}$$

Wenn T genügend klein ist, *d.h.*

$$E_1 - E_0 \gg k_B T, \tag{9.93}$$

so folgt aus (7.27)

$$p_i = \frac{1}{g_0} \tag{9.94}$$

für die zu E_0 gehörenden Zustände,

$$p_i = 0 \quad \text{sonst},$$

wobei g_0 der Entartungsgrad des Grundzustandes ist. Also wird

$$\lim_{T \to 0} S = k_B \ln\ g_0, \tag{9.95}$$

so daß für Systeme mit nicht-entartetem Grundzustand, $g_0 = 1$, gerade

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \tag{9.96}$$

wird. Konkrete Beispiele sind freie Fermionen und freie Bosonen, wofür (9.96) direkt bewiesen werden kann (vgl. Kap. 11 und Kap. 12). Dagegen ist für ein klassisches ideales Gas Gleichung (9.96) nicht erfüllt (siehe Abschnitt 9) - die klassische Theorie ist bei niedrigen Temperaturen nicht mehr anwendbar (vgl. Kap. 8.4) - .
Der 3. Hauptsatz ist in der oben gegebenen Formulierung experimentell nicht überprüfbar, da nur Entropie-Differenzen meßbar sind. Er besitzt aber eine Reihe direkt überprüfbarer Konsequenzen, von denen einige im folgenden besprochen werden.

9.8 Spezifische Wärme

Wärmezufuhr erhöht die Temperatur eines Systems entsprechend seiner Wärmekapazität. Letztere hängt sowohl von der Natur des Systems als auch der Art der Erwärmung ab. Bei fester Teilchenzahl und ohne äußere Felder müssen wir unterscheiden: Erwärmung bei konstantem Volumen mit der Wärmakapazität

$$C_V =: (\frac{\partial U}{\partial T})_V \tag{9.97}$$

und Erwärmung bei konstantem Druck, wo man als Wärmekapazität C_P definiert

$$C_P =: (\frac{\partial [U + PV]}{\partial T})_P; \tag{9.98}$$

die Größe $U + PV$ heißt **Enthalpie**.

Die Def. (9.97) wird sofort plausibel, wenn man das totale Differential von U schreibt als

$$dU = \delta Q - PdV + \mu dN \tag{9.99}$$

und auf den Fall konstanter Teilchenzahl ($dN = 0$) und konstantem Volumen ($dV = 0$) spezialisiert. Um (9.98) zu begründen, betrachtet man das totale Differential von $U + PV$,

$$d[U + PV] = \delta Q + V dP + \mu dN, \tag{9.100}$$

und spezialisiert auf konstanten Druck ($dP = 0$) und konstante Teilchenzahl ($dN = 0$).

Wir wollen nun zeigen, daß die **spezifische Wärme** (=Wärmekapazität pro Masseneinheit) in beiden Fällen als Folge des 3. Hauptsatzes bei $T = 0$ verschwinden muß. Wir führen den Beweis für C_V durch, für C_P verläuft er analog. Für $dV = dN = 0$ läßt sich (9.99) mit (9.87) schreiben als

$$dS = \frac{C_V}{T}\, dT \tag{9.101}$$

oder in Integralform

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T'}\, dT', \tag{9.102}$$

da ja $S(T = 0) = 0$. Damit $S(T)$ endlich bleibt, muß C_V für $T' = 0$ verschwinden, um die von $1/T'$ herrührende Singularität zu beseitigen.

Damit können wir sofort beweisen, daß das Modell des klassischen idealen Gases am absoluten Nullpunkt falsch ist. Wir hatten in Kap. 8.4 für den Mittelwert der inneren Energie gefunden:

$$U = \frac{3}{2} \mathcal{N} k_B T, \tag{9.103}$$

so daß folgt:

$$C_V = \frac{3}{2}\, k_B \mathcal{N} \neq 0 \tag{9.104}$$

unabhängig von T, im Widerspruch zum 3. Hauptsatz. In Teil III werden wir zeigen, daß das ideale Fermi-Gas und das ideale Bose-Gas mit dem 3. Hauptsatz in Einklang sind.

9.9 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Aus Fall III der Tabelle (*) folgt die Maxwell-Relation (für $dN = 0$)

$$(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P. \tag{9.105}$$

Da nun $S(T, P) \to 0$ für $T \to 0$ für **alle** Werte von P (oder sonstiger anderer Parameter, von denen S abhängen kann), folgt

$$\lim_{T\to 0}(\frac{\partial V}{\partial T})_P = 0, \tag{9.106}$$

d.h. der thermische Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck verschwindet am absoluten Nullpunkt. Damit läßt sich am Beispiel einer adiabatischen Druckänderung die **Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts** demonstrieren.
Zunächst zeigen wir, daß für eine adiabatische ($dS = 0$) Druckänderung gilt

$$dT = (\frac{\partial V}{\partial T})_P \frac{T}{C_P} dP. \tag{9.107}$$

Beweis: Wir rechnen das totale Differential

$$dS = \frac{1}{T}\, dU + \frac{P}{T}\, dV \tag{9.108}$$

von den Variablen U, V auf T, P um:

$$dS = \frac{1}{T}[(\frac{\partial U}{\partial T})_P + P(\frac{\partial V}{\partial T})_P]dT + \frac{1}{T}[(\frac{\partial U}{\partial P})_T + P(\frac{\partial V}{\partial P})_T]dP. \tag{9.109}$$

Wir ersetzen in der ersten [..]:

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_P + P(\frac{\partial V}{\partial T})_P = C_P \tag{9.110}$$

und bringen die zweite [..] mit Hilfe der Integrabilitätsbedingung

$$\frac{1}{T}\ \frac{\partial}{\partial P}[(\frac{\partial U}{\partial T})_P + P(\frac{\partial V}{\partial T})_P]_T = \frac{\partial}{\partial T}\{\frac{1}{T}[(\frac{\partial U}{\partial P})_T + P(\frac{\partial V}{\partial P})_T]\}_P \tag{9.111}$$

auf die gewünschte Form:

$$\frac{1}{T}(\frac{\partial V}{\partial T})_P = -\frac{1}{T^2}[(\frac{\partial U}{\partial P})_T + P(\frac{\partial V}{\partial P})_T]; \tag{9.112}$$

alle restlichen Terme in (9.111) heben sich fort. Da für einen adiabatischen Prozeß $dS = 0$, folgt aus (9.109) mit (9.110) und (9.111):

$$\frac{C_P}{T}\ dT = (\frac{\partial V}{\partial T})_P dP,\ \textit{q.e.d.} \tag{9.113}$$

In einem zweiten Schritt beweisen wir, daß der Quotient $(\partial V/\partial T)_P/C_P$ für $T \to 0$ endlich bleibt. Daraus folgt dann in (9.107), daß die gleiche Druckänderung mit abnehmender

Temperatur eine immer kleinere Temperatur-Änderung bewirkt. Da wir wissen, daß $C_P \to 0$ für $T \to 0$, können wir für kleine Temperaturen schreiben

$$C_P = T^\nu (a + bT + ...) \tag{9.114}$$

wobei $\nu > 0$ und a, b Funktionen von P sind. $(\partial V/\partial T)_P$ können wir wie folgt mit C_P verknüpfen:

$$(\frac{\partial V}{\partial T})_P = -(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -\frac{\partial}{\partial P}\int_0^T \frac{C_P}{T'}\,dT' = -\int_0^T \frac{\partial C_P}{\partial P}\,\frac{1}{T'}\,dT', \tag{9.115}$$

wenn wir (9.112) in (9.109) einsetzen. Mit

$$\frac{\partial C_P}{\partial P} = T^\nu (a' + b'T + ...) \tag{9.116}$$

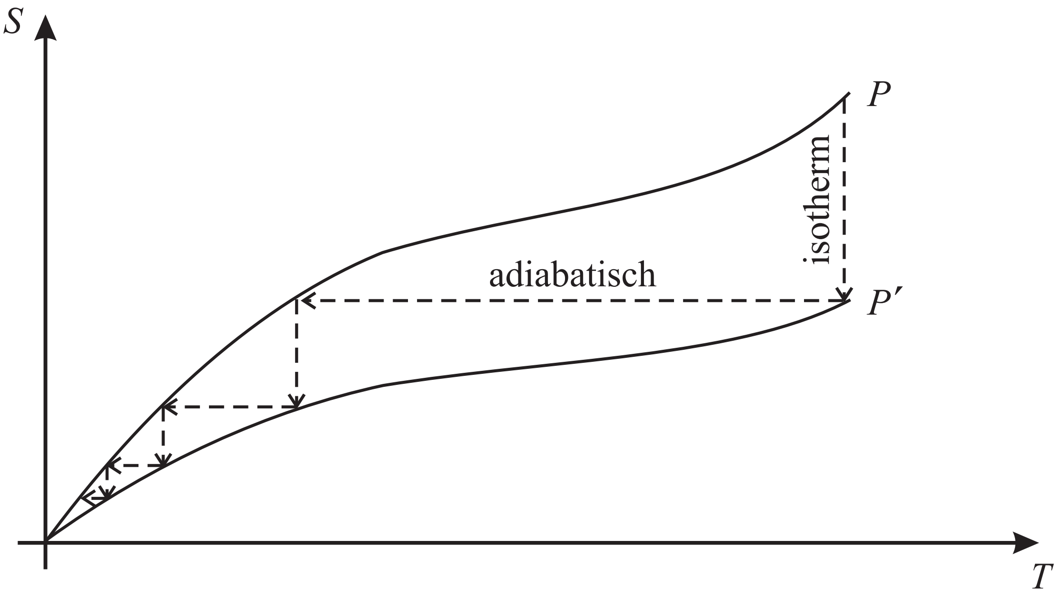
wird nach Ausführung des Integrals in (9.115):

$$(\frac{\partial V}{\partial T})_P = -T^\nu (\frac{a'}{\nu} + \frac{b'T}{\nu + 1} + ...), \tag{9.117}$$

also

$$(\frac{\partial V}{\partial P})_P / C_P = -\frac{a'}{\nu a} : \text{ endlich.} \tag{9.118}$$

Das Ergebnis veranschaulicht die folgende (schematische) Darstellung von $S = S(T, P)$:



Durch eine Folge isothermer und adiabatischer Druckänderungen kann man die Temperatur erniedrigen; da aber nach dem 3. Hauptsatz $S(T, P) = S(T, P')$ für $T = 0$ ist, erreicht man den absoluten Nullpunkt nicht mit endlich vielen Schritten bei endlicher Druckdifferenz. Analogie: **Magnetische Kühlung** (vgl. Teil III).

9.10 Das klassische ideale Gas

erlaubt in einfacher Weise die konkrete Auswertung der vorangegangenen Überlegungen. Zunächst wollen wir uns die ideale Gas-Gleichung verschaffen. Nach der Tabelle (*) können wir den Druck P berechnen als

$$P = -(\frac{\partial J}{\partial V})_{T,\mu} \tag{9.119}$$

mit

$$J = U - TS - \mu N = J(T, V, \mu). \tag{9.120}$$

Dies ist gerade das zur **großkanonischen** Gesamtheit passende thermodynamische Potential, also:

$$\frac{1}{\beta} \ln Z_g = ST - U + \mu N = -J \tag{9.121}$$

nach Gleichung (7.38). $\ln Z_g$ können wir aber aus (8.16) bzw. (8.17) im klassischen Grenzfall berechnen:

$$\ln Z_g = \pm \sum_i \ln\{1 \pm \exp(-\beta\epsilon_i - \alpha)\} \approx \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i - \alpha) = \exp(-\alpha)\frac{V}{\lambda^3}(2s+1). \tag{9.122}$$

Also wird

$$P = -(\frac{\partial J}{\partial V})_{T,\mu} = \frac{1}{\beta} \exp(-\alpha)\frac{2s+1}{\lambda^3} = \frac{\mathcal{N}}{V} k_B T \tag{9.123}$$

oder schließlich,

$$PV = \mathcal{N} k_B T. \tag{9.124}$$

Aus der inneren Energie $U = 3/2\mathcal{N} k_B T$ (8.30) folgt sofort:

$$C_V = \frac{3}{2}\mathcal{N} k_B, \tag{9.125}$$

im offensichtlichem Widerspruch zum 3. Hauptsatz: => die **klassische Näherung ist bei tiefen Temperaturen unbrauchbar**! C_P folgt aus (9.98) mit (8.30) und (9.124)

$$C_P = C_V + \mathcal{N} k_B. \tag{9.126}$$

Kapitel 10

Kleine Abweichungen vom Gleichgewicht

10.1 Einführung

Wir wollen im folgenden zwei Dinge untersuchen, die auf den ersten Blick scheinbar nichts miteinander zu tun haben: **spontane Schwankungen** (Fluktuationen) physikalischer Größen um ihren Mittelwert im statistischen Gleichgewicht und **erzwungene Abweichungen** vom Mittelwert bei Störungen des Gleichgewichts **durch äußere Eingriffe**. Es wird sich zeigen, daß diese beiden Dinge eng miteinander verknüpt sind bei *schwachen* äußeren Eingriffen und im **Fluktuations-Dissipations-Theorem** ihren Ausdruck finden.

10.2 Fluktuationen

In Kap. 5 hatten wir die fundamentale Annahme gemacht, daß makroskopische Daten eines physikalischen Systems in Form von Mittelwerten über die das System repräsentierende statistische Gesamtheit berechnet werden können. Als Maß für die Güte dieser Näherung kann man die relative quadratische Schwankung

$$\frac{\Delta A}{< A >} \tag{10.1}$$

bei

$$(\Delta A)^2 =< A^2 > - < A >^2 \tag{10.2}$$

betrachten. Schwankungen höherer Ordnung werden nur in seltenen Fällen benötigt. Als zwei wichtige konkrete Fälle betrachten wir Energie- und Konzentrationsschwankungen.

Für die innere Energie U einer kanonischen Gesamtheit hatten wir gefunden

$$U = \frac{Sp(H\ \exp(-\beta H))}{Sp(\exp(-\beta H))}. \tag{10.3}$$

Die gesuchte mittlere quadratische Schwankung erhalten wir durch Differenziation von (10.3) nach β :

$$\frac{\partial U}{\partial\beta} = -\frac{Sp(H^2\exp(-\beta H))}{Sp(\exp(-\beta H))} + \frac{[Sp(H\ \exp(-\beta H))]^2}{[Sp(\exp(-\beta H))]^2} = -< H^2 > + < H >^2 = -(\Delta H)^2 \tag{10.4}$$

also

$$(\Delta H)^2 = -\frac{\partial U}{\partial\beta}. \tag{10.5}$$

Daraus wird mit (9.97)

$$[\frac{\Delta H}{< H >}]^2 = \frac{k_B T^2 C_V}{U^2}. \tag{10.6}$$

Nun wachsen U und C_V als extensive Größen — im Gegensatz zu T — linear mit der Teilchenzahl N; die relative Schwankung hängt also gemäß

$$\frac{\Delta H}{< H >} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{10.7}$$

von der Teilchenzahl ab, so daß bei großen Systemen die Energieschwankungen gegenüber der Gesamtenergie vernachlässigbar sind, wenn man sich nicht in unmittelbarer Nähe eines Phasenüberganges befindet, wo C_V singulär werden kann.

Beispiel: Für das ideale klassische Gas hatten wir gefunden

$$< H > = U\ \frac{3}{2}\ N\ k_B T, \tag{10.8}$$

so daß

$$\frac{\Delta H}{< H >} = \sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{10.9}$$

Analog berechnet sich die mittlere quadratische Schwankung der Teilchenzahl in der großkanonischen Gesamtheit aus

$$< \hat{N} > = \frac{Sp(\hat{N}\exp(-\alpha\hat{N} - \beta H))}{Sp(\exp(-\alpha\hat{N} - \beta H))}; \tag{10.10}$$

es wird entsprechend (10.5):

$$(\Delta\hat{N})^2 = -\frac{\partial < \hat{N} >}{\partial\alpha}. \tag{10.11}$$

Analog (10.6) läßt sich $\Delta\hat{N}$ mit Hilfe der **isothermen Kompressibilität** $\kappa_T =: \ -1/V(\partial V/\partial P)_T$ ausdrücken. Es ist (Beweis siehe unten)

$$(\frac{\partial N}{\partial\mu})_T = \frac{N^2}{V}\ \kappa_T \tag{10.12}$$

oder mit $\alpha = -\beta\mu$

$$\frac{(\Delta\hat{N})^2}{N^2} = \frac{k_B T\ \kappa_T}{V}. \tag{10.13}$$

Da V eine extensive Größe ist, T und κ_T jedoch intensive Größen, bleibt ($\mathcal{N} =:< \hat{N} >$)

$$\frac{\Delta \hat{N}}{< \hat{N} >} \sim \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}}. \tag{10.14}$$

Ergänzung: (Beweis von Gleichung (10.12))
Für homogene Systeme gilt für extensive Größen wie *z.b.* die mittlere Energie $U = U(S, V, N)$:

$$\nu U = U(\nu S, \nu V, \nu N), \tag{10.15}$$

da auch S, V, N extensiv sind. Ist speziell $\nu = 1 + \epsilon$, $|\epsilon| \ll 1$, so folgt durch Taylor-Entwicklung in (10.15):

$$(1+\epsilon)U = U + \epsilon(S[\frac{\partial U}{\partial S}]_{V,N} + V[\frac{\partial U}{\partial V}]_{S,N} + N[\frac{\partial U}{\partial N}]_{S,V}). \tag{10.16}$$

Vergleich der Faktoren von ϵ ergibt

$$U = TS - PV + \mu N, \tag{10.17}$$

wenn man Fall V aus der Tabelle (*) beachtet. Vegleicht man das totale Differential von U gemäß (10.17) mit dem Ergebnis von Tabelle (*), so bleibt die **Gibbs-Duhem-Relation:**

$$SdT - \mathcal{V}dP + \mathcal{N}d\mu = 0. \tag{10.18}$$

(Da in (10.18) T, P, μ die natürlichen Variablen sind, haben wir Volumen und Teilchenzahl als Mittelwerte $\mathcal{V}$, $\mathcal{N}$ geschrieben.) Für **isotherme**, quasistatische Prozesse folgt:

$$\mathcal{V}dP = \mathcal{N}d\mu \tag{10.19}$$

oder

$$\mathcal{V}(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathcal{N}})_{\mathcal{T}} = \mathcal{N}(\frac{\partial \mu}{\partial \mathcal{N}})_{\mathcal{T}}. \tag{10.20}$$

Da P in homogenen Systemen außer von T nur noch von der Dichte $\mathcal{N}/\mathcal{V}$ abhängt, ist aber

$$\mathcal{V}(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathcal{V}})_{\mathcal{T}} = -\mathcal{N}(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathcal{N}})_{\mathcal{T}}, \tag{10.21}$$

$$\kappa_T =: -\frac{1}{\mathcal{V}}(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P})_T = \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{N}^2}(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mu})_T. \tag{10.22}$$

Als Beispiel für Formel (10.13) betrachten wir ein ideales klassisches Gas mit $PV = N\ k_B T$. Dann wird:

$$\kappa_T = \frac{1}{P}, \tag{10.23}$$

so daß

$$\frac{(\Delta \hat{N})^2}{\mathcal{N}^2} = \frac{k_B T}{(P\mathcal{V})} = \frac{1}{\mathcal{N}}. \tag{10.24}$$

Ergebnis: Für makroskopische Systeme sind die Fluktuationen von Energie und Teilchenzahl vernachlässigbar gegenüber der Energie und Teilchenzahl des Systems.

Daher ist es für makroskopische Systeme praktisch bedeutungslos, ob man ein System durch die mikrokanonische, die kanonische oder die großkanonische Gesamtheit beschreibt, solange man sich nur für Aussagen über das System im Gleichgewicht interessiert. Die Wahl der das System beschreibenden Gesamtheit kann dann unter dem Gesichtspunkt der bequemeren Rechentechnik erfolgen. Wichtig dagegen sind die Fluktuationen, wenn man kleine Abweichungen vom Gleichgewicht durch äußere Eingriffe betrachtet. Beispiele dafür sind die Gleichungen (10.6) und (10.13), in denen die spezifische Wärme bzw. die isotherme Kompressibilität mit den Fluktuationen von Energie und Teilchenzahl verknüpft sind. Spezifische Wärme und Kompressibilität charakterisieren aber die Reaktion des Systems auf äußeren Eingriff in Form von Wärmezufuhr bzw. Druck.

Wir wollen nun den Zusammenhang von Fluktuationen und der Reaktion des Systems auf (schwache) äußere Eingriffe allgemein untersuchen.

10.3 Thermodynamische Störungstheorie

Wir betrachten zunächst den Fall einer zeitunabhängigen Störung. Dabei zerlegen wir den gesamten Hamiltonoperator

$$H = H_0 + W, \tag{10.25}$$

wo H_0 exakt behandelt werden kann und W eine kleine zeitunabhängige Störung ist. Wir beschreiben das System als kanonische Gesamtheit. Dann ist es zweckmäßig, von dem Operator $\exp(-\beta\ H)$ den Faktor $\exp(-\beta\ H_0)$ abzuspalten, der ja nach Voraussetzung exakt behandelt werden kann. Also:

$$\exp\{-\beta[H_0 + W]\} = \exp\{-\beta H_0\} \cdot \sigma(\beta). \tag{10.26}$$

Zur Bestimmung von $\sigma(\beta)$ differenziert man (10.23) nach β und erhält:

$$-[H_0 + W] \exp\{-\beta[H_0 + W]\} = -H_0 \exp\{-\beta H_0\}\sigma(\beta) + \exp\{-\beta H_0\}\frac{\partial\sigma}{\partial\beta}. \tag{10.27}$$

Nach Einsetzen von (10.26) in (10.27) entsteht die sogenannte **Bloch-Gleichung**

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\beta} = -W(\beta)\sigma(\beta) \tag{10.28}$$

mit der Abkürzung

$$W(\beta) = \exp\{\beta H_0\}\ W\ \ \exp\{-\beta H_0\}. \tag{10.29}$$

Die Bloch-Gleichung ist formal analog zum Dirac-Bild der Quantentheorie aufgebaut. Dementsprechend kann man die $Dirac'sche\ St$örungstheorie formal übertragen: Man überführt (10.28) mit der aus (10.26) folgenden Randbedingung

$$\sigma(0) = 1 \tag{10.30}$$

in eine Integral-Gleichung

$$\sigma(\beta) = 1 - \int_0^\beta\ W(\beta')\sigma(\beta')d\beta', \tag{10.31}$$

die man iterativ löst:

$$\sigma(\beta) = 1 - \int_0^\beta \; W(\beta')d\beta' + \int_0^\beta W(\beta') \int_0^{\beta'} \; W(\beta'')d\beta''d\beta' - .... \tag{10.32}$$

Zur Berechnung der kanonischen Zustandssumme Z_k benutzen wir die Basis der Eigenzustände $|\Phi_i >$ von H_0 mit den Energien ϵ_i,

$$Z_k = \sum_i < \Phi_i| \exp\{-\beta H_0\}\sigma(\beta)|\Phi_i >= \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i) < \Phi_i|\sigma(\beta)|\Phi_i >= \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i)\sigma(\beta)_{ii}. \tag{10.33}$$

Wir benötigen also die Diagonalelemente von $\sigma(\beta)$ in der Basis der Eigenzustände von H_0. Dafür erhält man aus (10.32):

$$\sigma(\beta)_{ii} = 1 - \beta W_{ii} + \frac{1}{2}\; \beta^2 |W_{ii}|^2 - \sum_{j\neq i} |W_{ij}|^2 \{ \frac{\beta}{(\epsilon_i - \epsilon_j)} + \frac{[1 - \exp\{\beta(\epsilon_i - \epsilon_j)\}]}{(\epsilon_i - \epsilon_j)^2\}} ... \tag{10.34}$$

Dabei wurde die Vollständigkeit der Eigenzustände ausgenutzt in:

$$(\int_0^\beta W(\beta') \int_0^{\beta'} \; W(\beta'')d\beta''d\beta')_{ii} \tag{10.35}$$

$$= \sum_j |W_{ij}|^2 \int_0^\beta \exp(\beta'(\epsilon_i - \epsilon_j)) \int_0^{\beta'} \; \exp(\beta''(\epsilon_j - \epsilon_i))d\beta''d\beta';$$

die verbleibenden Integrale sind trivial. Bei der Berechnung von Z_k mit (10.34) fällt der letzte Term von (10.34) exakt weg, da i, j die gleichen Werte durchlaufen und $W = W^\dagger$ gilt,

$$\sum_{i\neq j} |W_{ij}|^2 \exp(-\beta\epsilon_i) \frac{[1 - \exp\{\beta(\epsilon_i - \epsilon_j)\}]}{(\epsilon_i - \epsilon_j)^2} \equiv 0. \tag{10.36}$$

Es bleibt

$$Z_k = \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i)[1 - \beta W_{ii} + \frac{1}{2}\; \beta^2 |W_{ii}|^2 - \beta \sum_{j\neq i} \frac{|W_{ij}|^2}{(\epsilon_i - \epsilon_j)} ...] \tag{10.37}$$

oder mit den Abkürzungen

$$Z_k^0 = \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i); \quad\; p_i = \frac{\exp(-\beta\epsilon_i)}{(\sum_j \exp(-\beta\epsilon_j))} \tag{10.38}$$

eine für die weitere Auswertung übersichtlichere Form:

$$Z_k = Z_k^0 [1 - \beta \sum_i W_{ii}\; p_i + \frac{1}{2}\; \beta^2 \sum_i \{ W_{ii}^2\; p_i - \sum_{j\neq i} \frac{|W_{ij}|^2 \cdot (p_i - p_j)}{\beta(\epsilon_i - \epsilon_j)} \}. \tag{10.39}$$

Der in W lineare Term ist gerade der Mittelwert von W in der durch H_0 beschriebenen Gesamtheit,

$$< W >_0 = \sum_i p_i\; W_{ii}. \tag{10.40}$$

Zur Auswertung der restlichen Terme in (10.39) wollen wir die (in vielen praktischen Fällen gut erfüllte) Annahme $\beta(\epsilon_i - \epsilon_j) \ll 1$ machen, so daß

$$p_i - p_j = \frac{\exp(-\beta\epsilon_i) - \exp(-\beta\epsilon_j)}{\sum_k \exp(-\beta\epsilon_k)} = p_i(1 - \exp[\beta(\epsilon_i - \epsilon_j)]) \approx -p_i\beta(\epsilon_i - \epsilon_j), \qquad (10.41)$$

so daß

$$\sum_{j\neq i} \frac{|W_{ij}|^2(p_i - p_j)}{[\beta(\epsilon_i - \epsilon_j)]} \approx -\sum_{j\neq i} p_i |W_{ij}|^2. \qquad (10.42)$$

Nun ist aber aufgrund der Vollständigkeit der Eigenzustände $|\Phi_i >$ zu H_0 :

$$< \Phi_i|W^2|\Phi_i >= \sum_j < \Phi_i|W|\Phi_j >< \Phi_j|W|\Phi_i >= W_{ii}^2 + \sum_{j\neq i} |W_{ij}|^2. \qquad (10.43)$$

Damit erhält (10.39) die übersichtliche Form:

$$Z_k = Z_k^0[1 - \beta < W >_0 + \frac{1}{2}\ \beta^2 < W^2 >_0 ...] \qquad (10.44)$$

und die freie Energie $F = -k_B T\ \ln\ Z_k$ erhält die Form

$$F = F^0 + < W >_0 - \frac{1}{2}\ \beta(< W^2 >_0 - < W >_0^2).... \qquad (10.45)$$

Wir können also die durch die Störung W bedingten Korrekturen zur freien Energie ausdrücken durch den Mittelwert von W und seine quadratische Schwankung im ungestörten Gleichgewicht, beschrieben durch den statistischen Operator $\exp(-\beta H_0)$.

Wir wenden den obigen Formalismus an auf den Fall, daß an einer Observablen q des Systems ($z.B.$ magnetisches Momemt oder elektrische Stromdichte) eine äußere Kraft $f(z.B.$ ein homogenes magnetisches oder elektrisches Feld) angreift, und fragen, wie sich (kleine) Änderungen von f auf das System auswirken. Wir setzen also in (10.25)

$$H_0 = H_s - qf; \qquad W = -q\ \delta f. \qquad (10.46)$$

Das zugehörige thermodynamische Potential ist die freie Enthalpie G, die sich von F durch die von der äußeren Kraft herrührende potentielle Energie unterscheidet. Entsprechend (10.45) erhält man

$$G = G^0 - < q >_0 \delta f - \frac{1}{2}\ \chi\ (\delta f)^2..., \qquad (10.47)$$

wobei χ die **verallgemeinerte Suszeptibilität** ist,

$$\chi = \beta < (q - < q >_0)^2 >_0 = \beta < \Delta q^2 >_0, \qquad (10.48)$$

beschrieben durch die mittlere quadratische Schwankung von q der ungestörten Gleichgewichtsgesamtheit.

10.4 Linear-Response

Wir wollen nun untersuchen, welche Änderungen der Mittelwert einer Observablen $< q >$ erleidet, wenn an q eine zeitabhängige Kraft $f(t)$ angreift. **Beispiele**: Stromdichte unter Einfluß eines zeitabhängigen elektrischen Feldes; magnetisches Moment unter Einfluß eines zeitabhängigen Magnetfeldes. Dann ist in

$$< q(t) >= Sp(q \; \rho(t)) \tag{10.49}$$

der statistische Operator zu bestimmen aus (vgl. Gl. (5.4)):

$$\frac{\partial}{\partial t} \; \rho = -\frac{i}{\hbar}[H_0 - q \; f(t), \rho(t)], \tag{10.50}$$

wenn H_0 der vollständige Hamiltonoperator des Systems ohne äußere Kraft ist.

Zur näherungsweisen Berechnung von (10.49) geht man über ins Dirac-Bild:

$$q(t) = \exp\{\frac{i}{\hbar}H_0 t\} \; q \; \exp\{-\frac{i}{\hbar}H_0 t\}, \tag{10.51}$$

$$\sigma(t) = \exp\{\frac{i}{\hbar}H_0 t\} \; \rho(t) \; \exp\{-\frac{i}{\hbar}H_0 t\}, \tag{10.52}$$

und erhält

$$< q(t) >= Sp\{q(t)\sigma(t)\}; \tag{10.53}$$

dabei gehorcht $\sigma(t)$ der Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \; \sigma(t) = \frac{i}{\hbar}[q(t), \sigma(t)] \; f(t), \tag{10.54}$$

wenn man $f(t)$ klassisch behandelt. Als Anfangsbedingung wollen wir verlangen, daß das System vor Einschalten der Störung $f(t)$ sich im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T befindet,

$$\rho(-\infty) = \sigma(-\infty) = \rho_0 = \frac{\exp(-\beta H_0)}{Sp(\exp(-\beta H_0))}. \tag{10.55}$$

Für hinreichend schwache Kräfte $f(t)$ kann man sich auf die beiden ersten Terme der Störungstheorie beschränken,

$$\sigma(t) = \rho_0 + \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}[q(t'), \rho_0]f(t')dt'..., \tag{10.56}$$

und bekommt mit

$$Sp\{q(t)\rho_0 q(t')\} = Sp\{q(t')q(t)\rho_0\} \tag{10.57}$$

(zyklische Invarianz der Spur) für den gesuchten Mittelwert

$$< q(t) >=< q >_0 + \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\Theta(t-t') < [q(t), q(t')] >_0 \; f(t')dt'. \tag{10.58}$$

Θ bezeichnet die Sprung-Funktion:

$$\Theta(t-t') = 1 \text{ falls } t \geq t'; \quad \Theta(t-t') = 0 \text{ sonst.} \tag{10.59}$$

Man nutzt nun aus, daß die ungestörte Gesamtheit ρ_0 stationär ist,

$$< [q(t), q(t')] >_0 = < [q(t-t'), q(0)] >_0, \tag{10.60}$$

und geht in (10.58) zur Fourier-Darstellung über. Man führt dazu ein:

$$q_\omega =: \int_{-\infty}^{\infty} (< q(t) > - < q >_0) \exp(i\omega t) dt, \tag{10.61}$$

$$f_\omega =: \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(i\omega t) dt \tag{10.62}$$

$$r(\omega) =: \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} < [q(t), q(0)] >_0 \exp(i\omega t) dt \tag{10.63}$$

und erhält mit diesen Bezeichnungen nach Multiplikation von (10.58) mit $\exp(i\omega t)$ und Integration $[-\infty, \infty] ... dt$ die äquivalente Beziehung

$$q_\omega = r(\omega)\ f_\omega. \tag{10.64}$$

$r(\omega)$ heißt die **Response-Funktion** des Systems, die wir im folgenden etwas näher untersuchen wollen.

Anmerkung zum Übergang (10.58) $\rightarrow$ (10.64) (**Faltungstheorem**).

Setzt man (10.60) in (10.58) ein, so erhält man ein Faltungsintegral vom Typ:

$$a(t) = \int_{-\infty}^{\infty} b(t-t') c(t')\ dt'. \tag{10.65}$$

Nach einer Fourier-Transformation der Größen $a(t)$, $b(t)$ und $c(t)$ erhält man für die Fourier-Transformierten a_ω, b_ω und c_ω die einfache algebraische Relation (ÜB)

$$a_\omega = b_\omega c_\omega. \tag{10.66}$$

Von diesem Faltungstheorem wurde beim Übergang von (10.58) zu (10.64) implizit Gebrauch gemacht. Hinsichtlich der Integrationsgrenzen in (10.63) ist zu bemerken, daß $(\tau =: t - t')$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} < [q(\tau), q(0)] >_0 \exp(i\omega\tau)\Theta(\tau) d\tau = \int_0^{\infty} < [q(\tau), q(0)] >_0 \exp(i\omega\tau) d\tau. \tag{10.67}$$

10.5 Beispiele

Um die Rolle der Response-Funktion $r(\omega)$ zu veranschaulichen, seien einige einfache Beispiele betrachtet.

1. Die Bewegungsgleichungen eines gedämpften harmonischen Oszillators unter dem Einfluß einer äußeren Kraft lauten:

$$m(\frac{d^2}{dt^2}q + \omega_0^2 q) + \gamma\ \frac{d}{dt}\ q = f(t). \tag{10.68}$$

Nach Fourier-Zerlegung von $q(t)$ und $f(t)$ wird daraus

$$\{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega\}q_\omega = f_\omega, \tag{10.69}$$

oder nach Vergleich mit (10.64)

$$r(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\ \gamma\omega}. \tag{10.70}$$

2. Bei der **Brown'schen Bewegung** untersuchen wir die Bewegung makroskopischer Partikel (*z.B.* Staubteilchen) in einem Gas oder einer Flüssigkeit aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle des Gases bzw. der Flüssigkeit, die mit den makroskopischen Teilchen zusammenstoßen. Die auf ein makroskopisches Teilchen wirkende Kraft teilt man auf in eine **Reibungskraft** und eine **stochastische** Kraft, deren zeitlicher Mittelwert verschwindet:

$$m\ \frac{d^2}{dt^2}q + \gamma\ \frac{d}{dt}\ q = f(t) \tag{10.71}$$

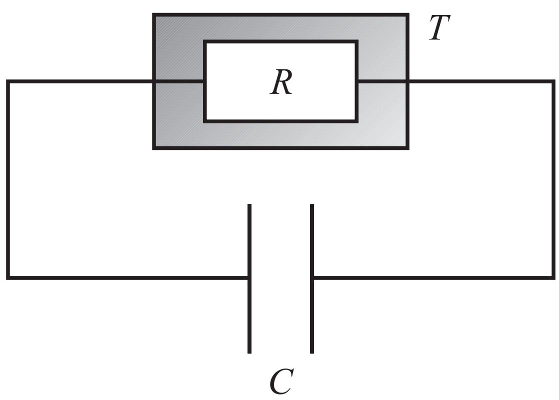
mit dem zeitlichen Mittelwert von $f(t)$

$$\bar{f} = 0. \tag{10.72}$$

Für diesen Fall wird analog Beispiel 1.

$$r(\omega) = \frac{1}{-m\omega^2 - i\ \gamma\omega}. \tag{10.73}$$

3. Wir betrachten ein einfaches Beispiel für das **Widerstandsrauschen**:
Ein Stromkreis enthalte eine Kapazität C und einen Ohm'schen Widerstand R, der auf einer Temperatur T durch ein Wärmebad gehalten werde (Skizze).



Herrscht an den Enden des Widerstandes R die Spannungsdifferenz U, so fließt im Stromkreis der Strom $J = U/R$. Nun müssen wir allerdings noch beachten, daß die den Strom tragenden Elektronen zusätzlich der thermischen Bewegung unterworfen sind: sie werden in unregelmäßiger Weise von den Atomen des Leiters gestreut. Daher wird der Strom fluktuieren um den Mittelwert U/R. Für den wirklichen Verlauf des Stromes erwarten wir also

$$\frac{U}{R} = J + J_{th.}, \tag{10.74}$$

wobei $J_{th.}$ von der thermischen Bewegung der Elektronen bei der Temperatur T herrührt; $J_{th.}$ hat also mit der Spannung U nichts zu tun. Über den Zusammenhang des Stroms mit der zeitlichen Änderung der Ladung Q,

$$J = -\frac{d}{dt}\, Q = -C\, \frac{d}{dt}\, U, \tag{10.75}$$

erhält man

$$U + RC\, \frac{d}{dt}\, U = U_{th.} \tag{10.76}$$

mit der *fiktiven* Spannung

$$U_{th.} = R\; J_{th.} \tag{10.77}$$

Nach Fourier-Zerlegung von U und $U_{th.}$ folgt

$$(1 - i\omega RC)U(\omega) = U_{th.}(\omega) \tag{10.78}$$

und durch Vergleich mit (10.64)

$$r(\omega) = \frac{1}{1 - i\omega RC}. \tag{10.79}$$

In allen drei Beispielen kommt die Statistik nur pauschal ins Spiel durch die Reibung γ bzw. den Widerstand R; daher gelingt es auch auf so einfache Weise, die Response-Funktion $r(\omega)$ zu ermitteln.

10.6 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Wir wollen nun den eingangs behaupteten Zusammenhang von Fluktuationen im Gleichgewicht mit erzwungenen Abweichungen vom Gleichgewicht aufgrund zeitabhängiger Störungen beweisen. Das Ergebnis wird eine einfache Beziehung sein zwischen den **Fluktuationen der Observablen**, an der die Störung angreift, und dem **dissipativen Anteil der Response-Funktion** $r(\omega)$, der für die Umwandlung der von der äußeren Kraft am System geleisteten Arbeit in innere Energie verantwortlich ist.

Zu diesem Zweck führen wir die **Spektralfunktion** $s(\omega)$ ein durch

$$s(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} < q(t)q(0) >_0 \exp(i\omega t)\; dt. \tag{10.80}$$

$s(\omega)$ ist eine reelle Funktion, d.h. $s(\omega) = s^*(\omega)$. Zum Beweis bilden wir $< q(t)q(0) >_0$ in der Energie-Darstellung,

$$s(t) = \frac{1}{\hbar} \ < q(t)q(0) >_0 = \frac{1}{\hbar} \sum_i \frac{\exp\{-\beta\epsilon_i\}}{(\sum_k \exp(-\beta\epsilon_k))} \sum_j < \Phi_i|q(t)|\Phi_j >< \Phi_j|q|\Phi_i > \quad (10.81)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_{i,j} \frac{\exp\{-\beta\epsilon_i\}}{(\sum_k \exp(-\beta\epsilon_k))} | < \Phi_i|q|\Phi_j > |^2 \exp(\frac{i}{\hbar}[\epsilon_i - \epsilon_j]t).$$

Die t-Integration in (10.80) liefert dann gerade die δ-Distribution vom Argument $(\hbar\omega + \epsilon_i - \epsilon_j)$, also schließlich

$$s(\omega) = \sum_{i,j} | < \Phi_i|q|\Phi_j > |^2 \ \delta(\hbar\omega + \epsilon_i - \epsilon_j) \frac{\exp(-\beta\epsilon_i)}{\sum_k \exp(-\beta\epsilon_k)} \geq 0 \quad (10.82)$$

und reell wie behauptet. Es folgt direkt eine weitere zum Beweis des Fluktuations-Dissipations-Theorems notwendige Relation,

$$s(-\omega) = \exp(-\beta\hbar\omega)s(\omega). \quad (10.83)$$

Zum Beweis beachte man, daß

$$\delta(-\hbar\omega + \epsilon_i - \epsilon_j) = \delta(\hbar\omega + \epsilon_j - \epsilon_i), \quad (10.84)$$

sowie daß $| < \Phi_i|q|\Phi_j > |^2$ bzgl. i, j symmetrisch ist und daß wegen der Anwesenheit der δ-Distribution

$$\exp(-\beta\epsilon_i) \to \exp[-\beta(\epsilon_j + \hbar\omega)] \quad (10.85)$$

ersetzt werden kann.

Wir benötigen nun noch den Zusammenhang von $s(\omega)$, $s(-\omega)$ mit der Response-Funktion $r(\omega)$. Letztere zerlegen wir in Real- und Imaginäranteil

$$r(\omega) = d(\omega) + i\pi \ a(\omega), \quad (10.86)$$

wobei $d(\omega)$ der **dispersive**, $a(\omega)$ der **absorptive** Anteil heißt (Erläuterung siehe weiter unten). Benutzt man (10.63), so wird

$$a(\omega) = \frac{1}{2\pi i}(r(\omega) - r^*(\omega)) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} < [q(t), q(0)] >_0 \exp(i\omega t)dt = s(\omega) - s(-\omega), \quad (10.87)$$

wenn man beachtet:

$$< q(t)q(0) >_0 = < q(0)q(-t) >_0 \quad (10.88)$$

aufgrund der Invarianz gegen Zeittranslation bei der Spurbildung in der stationären Gesamtheit ρ_0. Aus (10.86) und (10.83) wird nun

$$a(\omega) = s(\omega)[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \quad (10.89)$$

und

$$s(\omega) + s(-\omega) = s(\omega)[1 + \exp(-\beta\hbar\omega)], \quad (10.90)$$

deren Kombination das allgemeine **Fluktuations-Dissipations-Theorem** ergibt:

$$\frac{\hbar}{2}[s(\omega)+s(-\omega)] = \frac{a(\omega)}{\omega}[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{(\exp(\beta\hbar\omega)-1)}]. \tag{10.91}$$

Auf der linken Seite von (10.91) steht die Fourier-Transformierte der Schwankungsgröße (beachte, daß $q(0) \equiv q$ und $< f(q(t)) >_0 = < f(q) >_0$))

$$< q(t)q + qq(t) >_0 \equiv 2 < q^2 >_0 - < (q(t)-q)^2 >_0 . \tag{10.92}$$

Auf der rechten Seite steht der dissipative Anteil der Response-Funktion $r(\omega)$, -abgesehen von temperatur- und frequenzabhängigen Termen. — Wir müssen uns noch überzeugen, daß $a(\omega)$ mit dem dispersiven Anteil zu identifizieren ist.

Dazu untersuchen wir die von der äußeren Kraft $f(t)$ am System geleistete Arbeit, die der inneren Energie des Systems zugute kommt. Wir bilden

$$\frac{d}{dt} < H_0 > = Sp(\rho\dot{H}_0) = -\frac{i}{\hbar}Sp([H_0 - f(t)q, \rho]H_0) \tag{10.93}$$

$$= -\frac{i}{\hbar}Sp([H_0, H_0 - f(t)q]\rho) = \frac{i}{\hbar}Sp([H_0, q]f(t)\rho(t)) = < \dot{q} > f(t);$$

daraus ergibt sich die insgesamt an das System abgegebene Energie nach t-Integration

$$< H_0(\infty) > - < H_0(-\infty) > = \int_{-\infty}^{\infty} < \dot{q} > f(t)dt \tag{10.94}$$

$$= -\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \omega\ q_\omega \exp(-i\omega t) f(t)dt\ d\omega = -\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \omega\ q_\omega f_{-\omega}\ d\omega$$

$$= -\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \omega\ q_\omega f_\omega^* d\omega = -\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \omega |f_\omega|^2 r(\omega)\ d\omega = \int_0^{\infty} \omega |f_\omega|^2 a(\omega) d\omega > 0,$$

wenn man beachtet

$$f_\omega^* = f_{-\omega}, \tag{10.95}$$

da $f(t)$ reell ist, sowie die Tatsache (folgt direkt aus (10.63) und (10.88)), daß

$$r^*(\omega) = r(-\omega). \tag{10.96}$$

Wegen

$$d(\omega) = d(-\omega); \quad a(\omega) = -a(-\omega) \tag{10.97}$$

trägt nur $a(\omega)$ zum Integral (10.94) bei; die gerade Funktion liefert nach Multiplikation mit $\omega|f_\omega|^2$ keinen Beitrag (ungerader Integrand).

Als ein instruktives **Beispiel** für das Verständnis von Real- und Imaginär-Teil der Response-Funktion $r(\omega)$ sei der **Brechungsindex einer Substanz** erwähnt: Der Realteil des Brechungsindex gibt an, wie ein Lichtstrahl beim Übergang Vakuum-Substanz gebrochen wird; diese Brechung ist im allgemeinen frequenzabhängig: die Substanz zeigt **Dispersion**. Daher bezeichnet man den Realteil von $r(\omega)$ generell als den **dispersiven** Anteil.

Beim Durchgang durch die Substanz wird der Lichtstrahl außerdem in seiner Intensität geschwächt, die Substanz absorbiert Strahlungsenergie. Diese **Absorption** ist ebenfalls frequenzabhängig und wird durch den **Imaginäranteil des Brechungsindex** beschrieben.

Im klassischen Grenzfall $\hbar\omega \ll k_B T$ wird

$$s(\omega) + s(-\omega) = a(\omega)\frac{(1+\exp(-\beta\hbar\omega))}{(1-\exp(-\beta\hbar\omega))} \approx a(\omega)\frac{2\ k_B T}{\hbar\omega}, \tag{10.98}$$

so daß (10.91) die Form annimmt

$$\frac{\hbar}{2}(s(\omega)+s(-\omega)) = \frac{a(\omega)}{\omega}\ k_B T. \tag{10.99}$$

10.7 Verallgemeinerung des klassischen Gleichverteilungssatzes

Aus (10.91) folgt durch Integration über ω

$$2\int_0^\infty \frac{a(\omega)}{\omega}\{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}\}d\omega \tag{10.100}$$

$$= \hbar\int_0^\infty \{s(\omega)+s(-\omega)\}d\omega = \hbar\int_{-\infty}^\infty s(\omega)d\omega$$

$$= \int_{-\infty}^\infty\int_{-\infty}^\infty < q(t)q(0) >_0 \exp(i\omega t)\frac{d\omega}{2\pi}dt$$

(nach (10.80))

$$= \int_{-\infty}^\infty < q(t)q(0) >_0 \delta(t)dt =< q(0)^2 >_0=< q^2 >_0 .$$

Eine entsprechende Relation erhält man für den Mittelwert der zu q kanonisch konjugierten Variablen p. Zu ihrer Herleitung benutzen wir:

$$< \Phi_i|\dot{q}(t)|\Phi_j >= \frac{i}{\hbar} < \Phi_i|[H_0, q(t)]|\Phi_j >= \frac{i}{\hbar}(\epsilon_i - \epsilon_j) < \Phi_i|q(t)|\Phi_j >, \tag{10.101}$$

woraus durch Iteration folgt

$$< \Phi_i|\frac{d}{dt}\dot{q}(t)|\Phi_j >= -\frac{(\epsilon_i-\epsilon_j)^2}{\hbar^2} < \Phi_i|q(t)|\Phi_j > . \tag{10.102}$$

Mit (10.81) folgt

$$\frac{d^2}{dt^2}s(t) = -\frac{1}{\hbar}\frac{\sum_{i,j}\exp(-\beta\epsilon_i)}{(\sum_k \exp(-\beta\epsilon_k))}| < \Phi_i|q|\Phi_j > |^2\frac{(\epsilon_i-\epsilon_j)^2}{\hbar^2}\exp\{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_i-\epsilon_j)t\} \tag{10.103}$$

$$= -\frac{1}{\hbar}\frac{\sum_{i,j}\exp(-\beta\epsilon_i)}{(\sum_k \exp(-\beta\epsilon_k))}| < \Phi_i|\dot{q}|\Phi_j > |^2 \exp\{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_i-\epsilon_j)t\}$$

$$= -\frac{1}{\hbar} < \dot{q}(t)\dot{q}(0) >_0$$
$$= \frac{1}{\hbar}\frac{\sum_{i,j}\exp(-\beta\epsilon_i)}{(\sum_k \exp(-\beta\epsilon_k))} < \Phi_i|\frac{d}{dt}\dot{q}|\Phi_j >< \Phi_j|q|\Phi_i > \exp\{i/\hbar(\epsilon_i - \epsilon_j)t\}$$
$$= \frac{1}{\hbar}\frac{\sum_i \exp(-\beta\epsilon_i)}{(\sum_k \exp(-\beta\epsilon_k))} < \Phi_i|\frac{d}{dt}\dot{q}(t)q|\Phi_i >= \frac{1}{hbar} < \frac{d}{dt}\dot{q}(t)q(0) >_0$$

und (10.80) (nach partieller Integration)

$$\omega^2 s(\omega) = -\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} < (\frac{d}{dt}\dot{q}(t))q(0) >_0 \exp(i\omega t)dt. \tag{10.104}$$

Durch Integration über ω gemäß (10.100) erhalten wir

$$\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\omega^2 s(\omega)d\omega = 2\int_0^{\infty}\omega\ a(\omega)\{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}\}d\omega \tag{10.105}$$
$$=< \dot{q}^2 >_0 =:< p^2 >_0 /m^2,$$

wenn man nach (10.103) beachtet

$$\lim_{t\to 0} < (\frac{d}{dt}\dot{q}(t))q(0) >_0 = - < \dot{q}^2 >_0 . \tag{10.106}$$

Die Relationen

$$< q^2 >_0 = \hbar\int_{-\infty}^{\infty} s(\omega)\ d\omega = 2\int_0^{\infty}\frac{q(\omega)}{\omega}\{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{(\exp(\beta\hbar\omega)-1)}\}\ d\omega \tag{10.107}$$

und

$$\frac{< p^2 >_0}{m^2} = \hbar\int_{-\infty}^{\infty}\omega^2 s(\omega)\ d\omega = 2\int_0^{\infty}\omega\ a(\omega)\{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}\}\ d\omega \tag{10.108}$$

kann man als **quantenmechanische Verallgemeinerungen des Gleichverteilungssatzes** ansehen.

Um uns davon zu überzeugen, benutzen wir für $\hbar\omega \ll k_B T$

$$a(\omega) \approx s(\omega)\frac{\hbar\omega}{k_B T} = s(\omega)\beta\hbar\omega \tag{10.109}$$

aus (10.89) sowie

$$\{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{(\exp(\beta\hbar\omega)-1}\} \approx k_B T = \beta^{-1} \tag{10.110}$$

entsprechend (10.98). Damit wird

$$\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\omega^2 s(\omega)\ d\omega \approx 2\ k_B T\int_0^{\infty}\omega\ a(\omega)d\omega = 2\ k_B T\int_0^{\infty}\omega(s(\omega)-s(-\omega))\ d\omega \tag{10.111}$$
$$= 2\ k_B T\int_{-\infty}^{\infty}\omega\ s(\omega)\ d\omega,$$

wenn man (10.87) einsetzt. Nun findet man entsprechend den obigen Rechnungen zu (10.107) bzw. (10.108)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega \; s(\omega) d\omega = \frac{i}{\hbar} \frac{< [p,q] >_0}{2m} = \frac{1}{2m} \tag{10.112}$$

für kanonisch konjugierte Variable. Also wird

$$\frac{< p^2 >_0}{2m} = \frac{1}{2} \; k_B T, \tag{10.113}$$

wie es der Gleichverteilungssatz behauptet. Der Beweis der entsprechenden Aussage für $< q^2 >_0$ ist aufwendiger und wird hier nicht explizit vorgeführt.

10.8 Beispiele

Zur Veranschaulichung des Fluktuations-Dissipations-Theorems kommen wir noch einmal auf das Widerstandsrauschen zurück. Aus (10.79) folgt sofort

$$a(\omega) = \frac{1}{\pi} \; \frac{\omega RC}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)}, \tag{10.114}$$

so daß bei der klassischen Näherung $\hbar\omega \ll k_B T$ nach (10.99)

$$\frac{\hbar}{2}[s(\omega) + s(-\omega)] = \frac{1}{\pi} \; \frac{k_B T \; RC}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)}. \tag{10.115}$$

Bei der Interpretation der linken Seite von (10.115) ist zu beachten, daß $q \; f(t)$ eine Energie sein muß und q eine zeitabhängige klassische Größe ist. Da Gleichung (10.79) eine Identifikation von $f(t)$ und $U_{th.}(t)$ impliziert, entspricht q der Ladung $Q(t) = C \; U(t)$. Auf der linken Seite der **Nyquist-Formel** (10.115) steht also die Fourier-Transformierte der Schwankung der Ladung. Will man zur Spannung übergehen, so ist (10.79) mit $1/C$ zu multiplizieren und in (10.114) und (10.115) entfällt auf der rechten Seite der Faktor C im Zähler. Integriert man die so entstehende Gleichung (10.115) analog (10.100) über ω, so wird

$$< U(t)^2 >_0 \quad = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{k_B T \; R}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)} d\omega \tag{10.116}$$

$$= \frac{2 \; k_B T}{\pi C} \int_0^{\infty} \frac{1}{1 + x^2} dx = \frac{k_B T}{C} \tag{10.117}$$

für $x = \omega RC$. $< U(t)^2 >_0$ ist also unabhängig von R; bei kleineren R-Werten wird in (10.116) der Beitrag kleiner Frequenzen zwar geringer, dafür tragen aber höhere Frequenzen noch zum Integral bei.

Teil III

Anwendungen der Statistischen Mechanik

Kapitel 11

Das ideale Fermi-Gas

Die Quantenmechanik von Fermi-Systemen wurde in Kap. 2 behandelt und in Kap. 8 für den Fall unabhängiger Fermionen benutzt als ein Anwendungsbeispiel für die großkanonische Gesamtheit. Die Ergebnisse des Kap. 8 sollen nun im einzelnen diskutiert werden und auf konkrete physikalische Probleme angewendet werden (Spezifische Wärme von Metall-Elektronen bei tiefen Temperaturen, Glühemission von Elektronen aus Metallen).

11.1 Fermi-Verteilung

Für die mittlere Besetzungszahl des Einteilchenniveaus i hatten wir gefunden

$$< n_i >= \frac{1}{\exp(\beta[\epsilon_i - \mu]) + 1}, \tag{11.1}$$

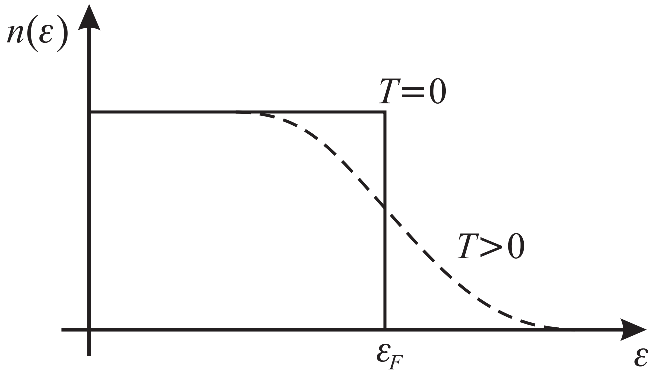
wobei $\beta = 1/(k_B T)$ und μ das chemische Potential ist. Für den Grenzfall hoher Temperaturen (oder geringer Dichte) hatten wir in Kap. 8.4 schon gefunden, daß $< n_i >$ exponentiell mit der Energie abfällt,

$$< n_i >\approx \exp(-\beta[\epsilon_i - \mu]) \tag{11.2}$$

für $V/\mathcal{N}(2\pi m k_B T/h^2)^{3/2} \gg 1$. Im anderen Grenzfall niedriger Temperaturen ($T \to 0$, $\beta \to \infty$) müssen wir unterscheiden $\epsilon_i > \mu$ und $\epsilon_i < \mu$. Für $\epsilon_i > \mu$ und $\beta \to \infty$ gilt offensichtlich $< n_i >\to 0$ exponentiell, dagegen wird $< n_i >\to 1$ für $\epsilon_i < \mu$ und $\beta \to \infty$. Für $\epsilon_i = \mu$ nimmt $< n_i >$ den Wert 1/2 an; damit erhält μ eine anschauliche Bedeutung: $\mu_{T=0}$ gibt die Energie an, bis zu der die Einteilchen-Niveaus am absoluten Nullpunkt voll besetzt sind; für Energien oberhalb $\mu_{T=0}$ sind alle Zustände leer. $\mu_{T=0} =: \epsilon_F$ nennt man entsprechend dem Verhalten von $< n_i >$ (siehe Skizze) die **Fermi-Kante**; sie ist bestimmt durch die Forderung

$$\sum_i < n_i >= \mathcal{N}, \tag{11.3}$$

wobei $\mathcal{N}$ die vorgegebene mittlere Teilchenzahl des Systems ist. Die Fermi-Kante hängt also von der Teilchenzahl des Systems ab. Die bei $T = 0$ *scharfe* Fermi-Kante *weicht* bei $T \neq 0$ *auf*.



Fermi-Verteilung als Funktion der Einteilchenenergie ϵ für $T = 0$ und $T > 0$.

11.2 Innere Energie und Teilchenzahl bei niedrigen Temperaturen $T \neq 0$.

Bei der Berechnung von

$$\mathcal{N} = \sum_i < n_i > \tag{11.4}$$

und

$$U = \sum_i \epsilon_i < n_i > \tag{11.5}$$

ersetzen wir (vgl. Kap. 8.4)

$$\sum_k .... \to \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k..... \tag{11.6}$$

Da die uns interessierenden Größen (11.4) und (11.5) im nicht-relativistischen Limes nur von

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{11.7}$$

abhängen, rechnen wir um

$$\int d^3k... = 4\pi \int k^2 dk... = 2\pi (\frac{2m}{\hbar^2})^{3/2} \int \epsilon^{1/2} d\epsilon... \tag{11.8}$$

Die uns interessierenden Integrale sind dann von der Form

$$I = C \int_0^\infty \frac{f(\epsilon)}{\exp\{(\epsilon - \mu)/k_B T\} + 1} \, d\epsilon \tag{11.9}$$

mit (s bezeichne den Spin der Teilchen)

$$C = (2s+1) \; 2\pi (\frac{2m}{\hbar^2})^{3/2}. \tag{11.10}$$

Für die Berechnung von $\mathcal{N}$ ist $f(\epsilon) = \epsilon^{1/2}$, für U entsprechend $f(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$. Zur Berechnung des Integrals (11.9) für niedrige Temperaturen substituieren wir

$$\epsilon - \mu = k_B T \; z, \tag{11.11}$$

so daß (Konstante C aus (11.9) weggelassen)

$$k_BT\int_{-\infty}^{\mu/k_BT}\frac{f(\mu+k_BTz)}{\exp(z)+1}dz \tag{11.12}$$

$$=k_BT\{\int_0^{\mu/(k_BT)}\frac{f(\mu-k_BTz)}{\exp(-z)+1}dz+\int_0^{\infty}\frac{f(\mu+k_BTz)}{\exp(z)+1}dz\}.$$

Mit der Identität

$$\frac{1}{\exp(-z)+1}=1-\frac{1}{\exp(z)+1} \tag{11.13}$$

können wir (11.9) in einen $T=0$-Beitrag und eine Korrektur für $T\neq 0$ aufspalten:

$$\int_0^{\mu}f(\bar{\epsilon})\ d\bar{\epsilon}+k_BT\int_0^{\infty}\frac{[f(\mu+k_BTz)-f(\mu-k_BTz)]}{\exp(z)+1}dz, \tag{11.14}$$

wobei im 2. Term für $\mu/(k_BT)\gg 1$ die obere Integrationsgrenze nach ∞ verschoben werden kann. Entwickelt man im 2. Term den Zähler im Integranden nach Potenzen von z, so wird

$$I=C\{\int_0^{\mu}f(\bar{\epsilon})\ d\bar{\epsilon}+2(k_BT)^2f'(\mu)\int_0^{\infty}\frac{z}{\exp(z)+1}dz \tag{11.15}$$

$$+\frac{1}{3}(k_BT)^4f'''(\mu)\int_0^{\infty}\frac{z^3}{\exp(z)+1}dz+...\};$$

alle geraden Ableitungen von $f(\mu)$ heben sich heraus. Setzt man die Werte der Integrale aus Tabellen ein, so erhält man das Endergebnis

$$I=C\{\int_0^{\mu}f(\bar{\epsilon})\ d\bar{\epsilon}+\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\ f'(\mu)...\}. \tag{11.16}$$

Mit (11.16) und (11.6) wird aus (11.4)

$$\mathcal{N}=\frac{2}{3}\ \frac{V}{(2\pi)^3}C\ \mu^{3/2}\{1+\frac{\pi^2}{8}(\frac{k_BT}{\mu})^2+...\}; \tag{11.17}$$

benutzt man

$$\mu_{T=0}=\epsilon_F=(3\mathcal{N}\frac{(2\pi)^3}{2VC})^{2/3}, \tag{11.18}$$

so wird für niedrige Temperaturen $T\neq 0$

$$\mu=\epsilon_F\{1-\frac{\pi^2}{12}(\frac{k_BT}{\epsilon_F})^2...\}. \tag{11.19}$$

Entsprechend (siehe ÜB)

$$U=\frac{3}{5}\mathcal{N}\epsilon_F\{1+\frac{5\pi^2}{12}(\frac{k_BT}{\epsilon_F})^2...\}. \tag{11.20}$$

Wichtig an Gleichung (11.20) ist, daß die Korrekturen zu $T = 0$ mit T^2, und nicht linear mit T, beginnen. Aus (11.20) folgt nämlich direkt das richtige Verhalten von C_V für niedrige Temperaturen,

$$C_V = const \cdot T + ..., \tag{11.21}$$

so daß $C_V \to 0$ bei $T \to 0$ in Übereinstimmung mit dem 3. Hauptsatz.

Ein praktisches Beispiel liefert die **spezifische Wärme von Metallen**. Trägt man C_V/T gegen T^2 auf, so findet man bei tiefen Temperaturen ein lineares Verhalten,

$$\frac{C_V}{T} = a_1 + a_2 T^2 + ... \tag{11.22}$$

Der quadratische Term rührt von den Gitterschwingungen her (vgl. Kap. 12), während der a_1-Anteil von den (fast frei beweglichen) Leitungselektronen herrührt. Der experimentelle Wert von a_1 ergibt sich für viele Metalle in Übereinstimmung mit (11.21). Die spezifische Wärme von Metallen bei tiefen Temperaturen zeigt deutlich das Versagen der klassischen Theorie (wonach die spezifische Wärme pro Freiheitsgrad $1/2\ k_B$ ist, also $3/2\ k_B$ für freie Elektronen) und gibt eine klare Bestätigung der Quantenstatistik.

Der qualitative Grund für den geringen Beitrag freier Elektronen zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen ist klar: Die Einteilchenzustände weit unterhalb der Fermi-Kante ϵ_F sind voll besetzt ($< n(\epsilon) >= 1$) und geben zur inneren Energie (11.5) einen temperaturunabhängigen Beitrag. Für die spez. Wärme C_V tragen also nur die Elektronen von Zuständen aus der Umgebung der Fermi-Kante bei, also mit abnehmender Temperatur immer weniger Elektronen, da die Fermi-Kante immer *schärfer* wird.

11.3 Entartung des Fermi-Gases

Der Begriff **tiefe Temperaturen** muß noch präzisiert werden. Dies gelingt anhand von Formeln wie (11.17), (11.19) oder (11.20), wo $k_B T/\epsilon_F$ als Entwicklungsparameter auftritt. Definiert man durch

$$k_B T_F =: \epsilon_F \tag{11.23}$$

die Fermi-Temperatur (für Metalle ist $T_F \sim 10^5$), die gemäß (11.18) dichteabhängig ist, so bedeutet hohe Dichte und niedrige Temperatur, daß

$$T \ll T_F \tag{11.24}$$

sein muß. In diesem Bereich nennt man ein Fermi-Gas **entartet**.

11.4 Zustandsgleichung

Für die großkanonische Gesamtheit ist (vgl. Tabelle (*))

$$J = J(T, V, \mu) = U - TS - \mu N \tag{11.25}$$

das thermodynamische Potential. Benutzt man die für homogene Systeme gültige Relation (10.17), so folgt

$$PV = -J = k_B T \ \ln \ Z_g, \tag{11.26}$$

wenn man noch (7.38) beachtet. Weiter mit (8.11)

$$PV = k_B T \sum_i \ln\{1 + \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))\} \tag{11.27}$$

als Zustandsgleichung des idealen Fermi-Gases. Sie enthält Abweichungen gegenüber der klassischen Gleichung (9.124), welche auf das Pauli-Prinzip zurückzuführen sind. Die Berechnung von $\sum_i \ln\{..\}$ in (11.27) läßt sich analog Kap.11.2 auf eine Energie-Integration zurückführen. Das Resultat ist (ÜB)

$$PV = \frac{2}{5}\mathcal{N}\epsilon_F\{1 + \frac{5\pi^2}{12}(\frac{k_B T}{\epsilon_F})^2....\}; \tag{11.28}$$

es zeigt, daß auch für $T = 0$ immer noch $PV \neq 0$ im Gegensatz zum klassischen idealen Gas. Der bei $T = 0$ verbleibende **Nullpunktsdruck** ist eine direkte Folge des Pauli-Prinzips, nach dem nur zwei Teilchen mit Spin 1/2 den Impuls $\hbar k = 0$ annehmen können; alle anderen Teilchen müssen einen höheren Impuls haben und erzeugen deren Nullpunktsdruck.

11.5 Schwankungen der mittleren Besetzungszahl

Nach Kap. 10.2, Gleichung (10.11), wird

$$(\Delta n_i)^2 = k_B T \ (\frac{\partial < n_i >}{\partial \mu}) \tag{11.29}$$

und es folgt mit (11.1)

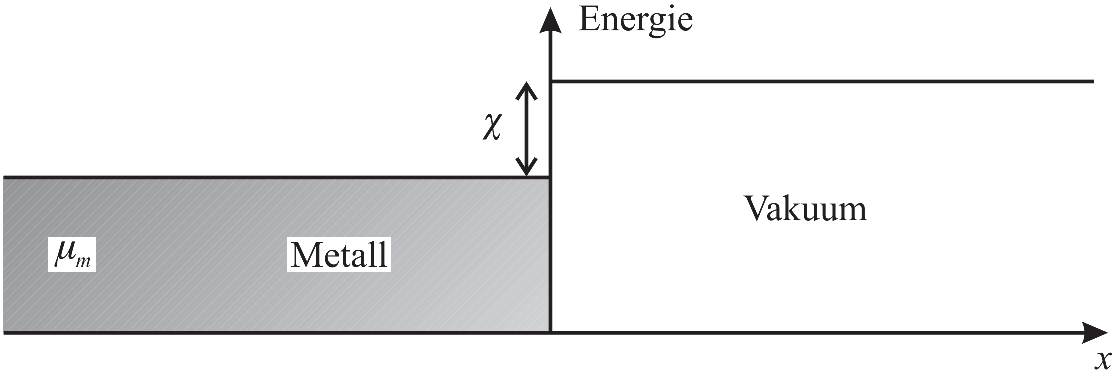
$$(\Delta n_i)^2 =< n_i > (1- < n_i >). \tag{11.30}$$

Die Fluktuationen verschwinden für Energien weit unterhalb der Fermi-Kante, wo $< n_i >\approx 1$ und weit oberhalb, wo $< n_i >\approx 0$. Mit abnehmender Temperatur konzentrieren die Fluktuationen sich immer stärker in der Nähe der Fermi-Kante.

11.6 Glühemission

Wir wollen den aus einer (ebenen) Metalloberfläche austretenden Elektronenstrom berechnen. Dazu nehmen wir an, daß die aus dem Metall austretenden Elektronen eine Potentialdifferenz χ überwinden müssen.
Das Gleichgewicht zwischen Elektronen im Metall und Elektronen im Vakuum ist dadurch gekennzeichnet, daß die chemischen Potentiale (Index m : Metall, Index v : Vakuum) gleich sind,

$$\mu_m = \mu_v; \tag{11.31}$$



Potentialverlauf an der Grenzfläche zwischen Metall und Vakuum.

für normale Temperaturen ($T \approx 300^0 K$) können wir die Temperaturabhängigkeit von μ vernachlässigen, so daß

$$\mu_m = \mu_v = \epsilon_F. \tag{11.32}$$

Für die Teilchendichten erhalten wir

$$n_v = 4\pi(\frac{2m}{h^2})^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp\{\beta(\epsilon + \chi - \epsilon_F)\} + 1} d\epsilon \tag{11.33}$$

und

$$n_m = 4\pi(\frac{2m}{h^2})^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp\{\beta(\epsilon - \epsilon_F)\} + 1} d\epsilon. \tag{11.34}$$

Damit das Metall überhaupt Leitungselektronen *halten* kann, muß χ deutlich oberhalb ϵ_F liegen, so daß wir bei normalen Temperaturen (d.h. $\beta\epsilon_F \gg 1$)

$$\beta(\chi - \epsilon_F) \gg 1 \tag{11.35}$$

annehmen dürfen. Dann kann in n_v die 1 im Nenner des Integranden vernachlässigt werden; das Integral der Form

$$\int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\beta\epsilon)} d\epsilon = 2\int_0^\infty \frac{x^2}{\exp(-\beta x^2)} dx \tag{11.36}$$

ist geschlossen lösbar und man erhält für n_v :

$$n_v = 2\pi(\frac{2m}{h^2})^{3/2} \ \exp(-\frac{(\chi - \epsilon_F)}{k_B T}) \cdot (k_B T)^{3/2} \pi^{1/2}. \tag{11.37}$$

Nun kann man die Stromdichte der vom Metall emittierten **Glühelektronen** berechnen, da im Gleichgewicht die Zahl der aus dem Metall austretenden Elektronen gleich der Zahl der *Dampf-Elektronen* ist, die auf die Oberfläche des Metalls auftreffen und wieder in die Metall-Phase übergehen. Also:

$$j_m = e n_v \frac{1}{2} < |v_x| >; \tag{11.38}$$

da die Dichte der Elektronen in der Dampf-Phase gering ist, können wir $< |v_x| >$ klassisch berechnen,

$$< |v_x| >= \sqrt{\frac{2k_BT}{\pi m}}. \tag{11.39}$$

Wir erhalten damit als Endergebnis die **Richardson-Formel**.

$$j_m = e\,\frac{4\pi m}{h^3}(k_BT)^2 \exp(-\frac{[\chi - \epsilon_F]}{k_BT}). \tag{11.40}$$

Kapitel 12

Das ideale Bose-Gas

12.1 Bose-Verteilung

Die mittlere Besetzungszahl eines Einteilchenniveaus ist für Bosonen nach (8.13)

$$< n_i >= \frac{1}{\exp(\beta[\epsilon_i - \mu]) - 1}. \tag{12.1}$$

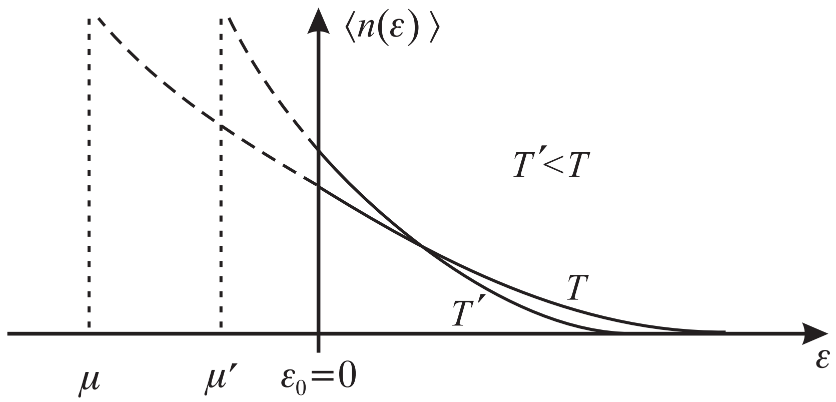
Da stets $< n_i > \geq 0$ sein muß, folgt

$$\exp(\beta[\epsilon_i - \mu]) \geq 1. \tag{12.2}$$

Wenn wir also die Skala der Einteilchenenergien so normieren, daß der unterste Zustand $\epsilon_o = 0$ hat, so muß

$$\mu \leq 0 \tag{12.3}$$

sein. Den Verlauf von $< n_i >$ hatten wir für hohe Temperaturen (oder geringe Dichte) schon in Kap. 8.4 diskutiert: man erhält eine exponentiell abfallende Boltzmann-Verteilung $\exp(-\beta[\epsilon_i - \mu])$. Allgemein hat $< n(\epsilon) >$ folgenden Verlauf:



Bose-Verteilung $n(\epsilon)$ für verschiedene Temperaturen.

Mit abnehmender Temperatur sinkt die Besetzungszahl der energetisch höheren Zustände zugunsten der niedrigen. Mit $T \to 0$ gehen alle Bose-Teilchen in den untersten Zustand

$\epsilon_0 = 0$ über. Das chemische Potential μ muß sich dabei so verändern, daß die vorgegebene Teilchenzahl N erhalten bleibt. Für $T \to 0$ rückt μ immer mehr gegen seinen Grenzwert 0. Wegen der Singularität von $< n(\epsilon) >$ für $\mu = \epsilon_0$, $T \neq 0$, die man aus (12.1) oder der obigen Skizze abliest, ist die Diskussion tiefer Temperaturen mit Vorsicht anzugehen. Wir werden ihn in Abschnitt 12.3 diskutieren und dabei auf das Phänomen der **Bose-Einstein-Kondensation** stoßen.

12.2 Schwankungen der mittleren Besetzungszahl

Wie in (11.29) bilden wir

$$(\Delta n_i)^2 = \beta^{-1}(\frac{\partial < n_i >}{\partial \mu}); \tag{12.4}$$

mit (12.1) ergibt sich direkt

$$(\Delta n_i)^2 =< n_i > (1+ < n_i >). \tag{12.5}$$

Den Unterschied zum Fermi-Gas, (11.30), sowie zum klassischen Grenzfall, der sich aus (11.2) zu

$$(\Delta n_i)^2 =< n_i > \tag{12.6}$$

ergibt, wird besonders deutlich, wenn man die relative Schwankung betrachtet

$$\frac{(\Delta n_i)^2}{< n_i >^2} = 1 + \frac{1}{< n_i >}. \tag{12.7}$$

Der bemerkenswerte Punkt an (12.7) ist, daß für große Werte von $< n_i >$ die relative Schwankung nicht wie im klassischen Fall verschwindet, sondern von der Ordnung 1 bleibt!

12.3 Bose-Einstein-Kondensation

Wir kommen nun auf das Verhalten von Bose-Systemen bei tiefen Temperaturen zurück. Um die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials μ zu untersuchen, greifen wir auf die Gleichung

$$\mathcal{N} = \sum_i < n_i >= \sum_i \frac{1}{\exp(\beta[\epsilon_i - \mu]) - 1} \tag{12.8}$$

zurück, welche μ bestimmt bei vorgegebenen $\mathcal{N}$ und T. Zur Auswertung von (12.8) benutzen wir das gleiche Verfahren wie für die Fermi-Statistik und die klassische Statistik, wir ersetzen

$$\sum_k ... \to \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k.... \tag{12.9}$$

Solange nur skalare Größen interessieren, kann die Impuls-Integration durch eine Energie-Integration ersetzt werden. Wir erhalten so $z.B.$

$$\mathcal{N} = \frac{VC}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp\{\beta[\epsilon - \mu]\} - 1} d\epsilon \tag{12.10}$$

mit C aus (11.10). Wenn wir nun bei konstanter Dichte $\mathcal{N}/V$ die Temperatur erniedrigen, muß die (negative) Größe μ zunehmen, damit der Wert des Integrals in (12.10) konstant bleibt. Der Grenzwert $\mu = 0$ definiert dann eine Grenz-Temperatur T_c durch

$$\mathcal{N} = \frac{VC}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp\{\epsilon/(k_\beta T_c)\} - 1} d\epsilon. \tag{12.11}$$

Um sie zu bestimmen, führt man die dimensionslose Variable $z = \epsilon/(k_B T_c)$ ein,

$$\frac{\mathcal{N}}{V} = (k_B T_c)^{3/2} \frac{C}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{z^{1/2}}{\exp(z) - 1} dz = C'\, T_c^{3/2}. \tag{12.12}$$

Das Integral in (12.12) hat einen endlichen Wert $\neq 0$, so daß

$$T_c = const \cdot (\frac{\mathcal{N}}{V})^{2/3}. \tag{12.13}$$

Auf den ersten Blick ist man versucht, das obige Ergebnis dahin zu interpretieren, daß man ein Bose-Gas nicht bei konstanter Dichte $\mathcal{N}/V$ auf Temperaturen $T < T_c$ abkühlen kann. Diese Überlegung ist jedoch nicht stichhaltig, da die durch (12.9) gewonnene Formel (12.10) nur für $T > T_c$ gültig ist: Der in der ursprünglichen Formel (12.8) divergente Term mit $\epsilon_0 = \mu = 0$ wird in (12.10) durch den Faktor $\epsilon^{1/2}$ unterdrückt.Für hohe Temperaturen sind alle Energien ϵ so gleichmäßig schwach besetzt, daß die Unterdrückung des Beitrages von $\epsilon_0 = 0$ bei der Berechnung der Gesamtteilchenzahl $\mathcal{N}$ durch (12.10) statthaft ist. Dagegen halten sich bei niedrigen Temperaturen fast alle Teilchen im Zustand mit $\epsilon_0 = 0$ auf, so daß dieser Zustand beim Übergang (12.9) separat behandelt werden muß. Also:

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\exp(-\beta\mu) - 1} + \frac{VC}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\beta[\epsilon - \mu]) - 1} d\epsilon = \mathcal{N}_0 + \mathcal{N}_G \tag{12.14}$$

für $T < T_c$. Da bei niedrigen Temperaturen $T < T_c$ sehr viele Teilchen im Zustand $\epsilon_0 = 0$ sitzen, muß -$\beta\mu \approx 0$ sein. Dann kann man $\mathcal{N}_G$ approximieren durch

$$\mathcal{N}_G = \frac{VC}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\beta\epsilon) - 1} d\epsilon \tag{12.15}$$

oder mit $z := \beta\epsilon$

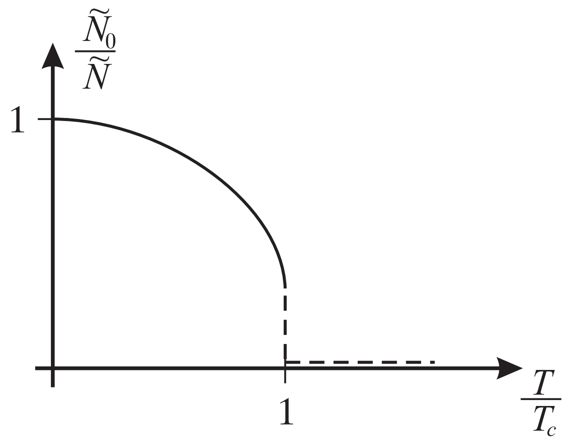
$$\mathcal{N}_G = \mathcal{N} (\frac{T}{T_c})^{3/2} \tag{12.16}$$

unter Benutzung von (12.12) bzw. (12.13). Dementsprechend wird

$$\frac{\mathcal{N}_0}{\mathcal{N}} = 1 - (\frac{T}{T_c})^{3/2}. \tag{12.17}$$

Insgesamt ergibt sich folgendes Bild (siehe nächste Seite):

Oberhalb T_c ist die Zahl der Teilchen im Zustand $\epsilon_0 = 0$ vernachlässigbar relativ zu $\mathcal{N}$; unterhalb T_c steigt $\mathcal{N}_0$ rapide an und für $T = 0$ ist $\mathcal{N}_0 = \mathcal{N}$. Diesen Prozeß der Ansammlung vieler (schließlich aller) Teilchen im Zustand $\epsilon_0 = 0$ bezeichnet man als



Die relative Anzahl der Teilchen im Bose-Einstein-Kondensat als Funktion der Temperatur in Einheiten von T_c.

Bose-Einstein-Kondensation; T_c heißt die **Kondensations-Temperatur**. N_G gibt die Zahl der Teilchen in der *Gas-Phase*, N_0 die des *Kondensats* an. Bei der Benutzung des Begriffes **Kondensation** muß man sich klar machen, daß bei der Bose-Einstein-Kondensation die Teilchen im Impuls-Raum getrennt sind, während bei der gewöhnlichen Kondensation (Gas-Flüssigkeit) eine Trennung der Phasen im Orts-Raum auftritt.

Ein konkretes **Beispiel** für diesen Effekt der Bose-Einstein-Kondensation bietet das ^4He-System, welches bei $T_c = 2.18^0 K$ einen deutlichen Phasenübergang zeigt (vgl. 12.4). Berechnet man T_c aus (12.13), so erhält man $3.14^0 K$. Die Übereinstimmung ist erstaunlich gut, wenn man bedenkt, daß die obige Theorie alle intermolekularen Kräfte vernachlässigt!

Anmerkung: Die in (12.14) vorgenommene Aufspaltung von $\mathcal{N}$ fordert geradezu die Frage heraus, ob außer dem Zustand mit $\epsilon_0 = 0$ nicht auch noch einige höhere Zustände mit Energie $\epsilon_1, \epsilon_2, ... \neq 0$ in gleicher Weise separat behandelt werden müssen. Dies ist nicht der Fall, wie die folgende Überlegung zeigt. Wir betrachten als typisches Beispiel den Term

$$\frac{< n_1 >}{V} = \frac{1}{V} \frac{g(\epsilon)}{\exp(\beta[\epsilon - \mu]) - 1} \tag{12.18}$$

mit

$$\epsilon_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} V^{-2/3} \tag{12.19}$$

(allgemein: $\epsilon_i = \pi^2\hbar^2/(2mV^{2/3})(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$; $V = L^3$; $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, ..$)
und

$$g(\epsilon_1) = (2s+1) \cdot 3 \tag{12.20}$$

als Entartungsfaktor des ϵ_1-Zustandes. Da $e^{-\beta\mu} \geq 1$, folgt für $V \to \infty$ (d.h. $\epsilon_1 \to 0$)

$$\frac{< n_1 >}{V} \leq \frac{1}{V} \frac{g(\epsilon_1)}{[\exp(\beta\epsilon_1) - 1]} \approx \frac{1}{V} \frac{g(\epsilon_1)}{\beta\epsilon_1} \tag{12.21}$$

$$= 3(2s+1)\frac{2mV^{-1/3}}{(\pi^2\hbar^2\beta)} \to 0.$$

Für makroskopische Volumen V genügt es also, den $\epsilon_0 = 0$ -Term gesondert zu betrachten.

12.4 Innere Energie und spezifische Wärme

Bei der Berechnung der inneren Energie U ist zu unterscheiden $T > T_c$ und $T < T_c$:

$$U = \frac{VC}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp(\beta[\epsilon - \mu]) - 1} d\epsilon \qquad \text{für } T > T_c \tag{12.22}$$

und

$$U = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp(\beta\epsilon) - 1} d\epsilon \qquad \text{für } T < T_c.$$

Für $T < T_c$ können wir (wie in Abschnitt 3) dargelegt) $-\beta\mu \approx 0$ setzen, während für $T > T_c$ zu beachten ist, daß $\mu = \mu(T) \neq 0$ ist. Für Temperaturen T weit oberhalb T_c können wir die klassische Näherung benutzen mit dem aus Kap. 8.4 schon bekannten Resultat

$$U = \frac{3}{2} \mathcal{N} k_B T. \tag{12.23}$$

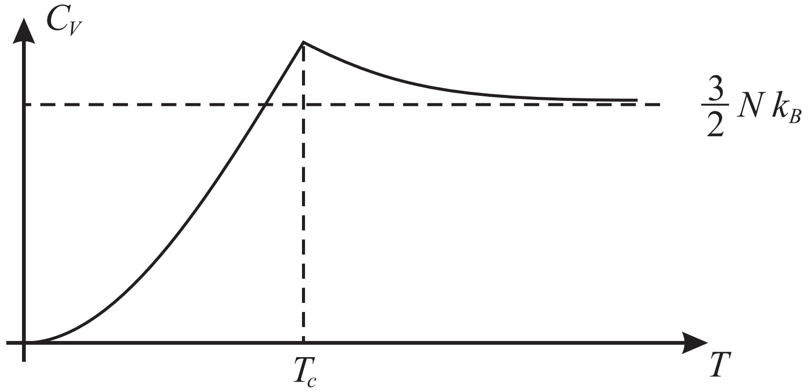
Für $T < T_c$ können wir die Integration durchführen; aus der Substitution $z = \epsilon / k_B T$ ist sofort abzulesen, daß $U \sim T^{5/2}$ wird. Das genaue Resultat ist

$$U = 0.77 \mathcal{N} k_B \frac{T^{5/2}}{T_c^{3/2}}, \tag{12.24}$$

woraus sofort

$$C_V = 1.93 \mathcal{N} k_B (\frac{T}{T_c})^{3/2} \tag{12.25}$$

folgt. U und C_V rühren nur von den Teilchen mit $k \neq 0$ her. Für C_V erhält man insgesamt folgendes Bild:



Spezifische Wärme C_V für ein Bosonengas als Funktion der Temperatur.

Eine solche Spitze zeigt auch die spezifische Wärme von ^4He bei $2.18^0 K$, allerdings in Form einer Singularität. Offensichtlich ist das ideale Bose-Gas ein zu einfaches Modell, um ^4He bei tiefen Temperaturen zu beschreiben. Dennoch besteht kein Zweifel, daß bei dem Phasenübergang in ^4He bei $2.18^0 K$ die Bose-Statistik eine wichtige Rolle spielt.

12.5 Photonen

Bei Temperaturen $T \neq 0$ emittiert und absorbiert jeder Körper elektromagnetische Strahlung. In einem evakuierten Hohlraum, dessen Wände auf fester Temperatur T gehalten werden, wird sich daher ein Gleichgewicht zwischen der Strahlung im Hohlraum und den Wänden einstellen. Für einen genügend großen Hohlraum sollte die spezielle Geometrie keine Rolle spielen. Wir wählen der Einfachheit halber einen Würfel mit $V = L^3$.
Die elektromagnetische Strahlung in einem solchen Hohlraum können wir durch ein Photonen-Gas beschreiben. Die Beschreibung des quantisierten elektromagnetischen Feldes durch Photonen hatten wir in Kap. 4 durchgeführt. Die für die folgenden Betrachtungen wesentlichen Punkte seien noch einmal kurz zusammengestellt:

1. Photonen sind charakterisiert durch ihren Impuls $\hbar k_\mu$, ihre Energie $\hbar\omega_\mu$ und den Polarisationszustand j. Der Zusammenhang zwischen Energie und Impuls folgt aus der Relativitätstheorie für Teilchen der Ruhemasse 0,

$$E = p \cdot c \tag{12.26}$$

oder

$$\omega_\mu = k_\mu \cdot c. \tag{12.27}$$

Die möglichen Werte k_μ sind

$$k_\mu = \frac{2\pi}{L}(\mu_1, \mu_2, \mu_3); \qquad \mu_i \epsilon\ Z. \tag{12.28}$$

2. Photonen haben Spin 1 (da sie einem Vektorfeld zugeordnet sind), sind also Bosonen, was sich in den Vertauschungsregeln für Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren niederschlägt,

$$[b_{\mu j}, b^\dagger_{\mu' j'}] = \delta_{\mu\mu'}\delta_{jj'}, \tag{12.29}$$

alle restlichen Kommutatoren verschwinden.

3. Die Eigenzustände des Strahlungsfeldes sind charakterisiert durch die Angabe der Zahl der vorhandenen Photonen einer jeden Sorte (μ, j),

$$|...n_{\mu j}... > . \tag{12.30}$$

Eine direkte Photon-Photon-Wechselwirkung (in niedrigster Ordnung) gibt es nicht; Photonen sind unabhängige Teilchen. Die Gesamtenergie E des Strahlungsfeldes setzt sich also additiv aus den Beiträgen der einzelnen Photonen zusammen,

$$E = \sum_{\mu,j} \hbar\omega_\mu n_{\mu j}, \tag{12.31}$$

wenn man E relativ zur Energie des Photonen-Vakuums angibt.

Die Hohlraumstrahlung können wir nun beschreiben als eine statistische Gesamtheit von unabhängigen Bosonen (= *Photonen*), von der wir die Temperatur T und das Volumen

V kennen. Im Gegensatz zu einem gewöhnlichen Gas kennen wir die Photonenzahl weder scharf noch im Mittel. Damit hat der statistische Operator die Form

$$\rho = \exp(-\beta H_r), \tag{12.32}$$

wobei H_r der Hamiltonoperator des Strahlungsfeldes ist; bei Spurbildung ist zu summieren über alle Basiszustände des Fock-Raumes bei festem Volumen. Damit ergibt sich *z.B.* für die mittlere Besetzungszahl der Mode (μ, j) :

$$< n_{\mu j} > = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_\mu) - 1}. \tag{12.33}$$

Zur Berechnung der mittleren Energie ersetzten wir, da es zwei transversale Polarisationszustände gibt,

$$\sum_{\mu,j} .... \to \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega..... \tag{12.34}$$

Im Gegensatz zu den Überlegungen unter 12.3 bedarf die Stelle $\omega = 0$ (bzw. $k = 0$) keiner Sonderbehandlung, da es unsinnig ist, von Photonen mit $\hbar\omega = 0$ und $\hbar k = 0$ zu sprechen. Für die Energie folgt

$$U = V \int_0^\infty u(\omega, T)\ d\omega \tag{12.35}$$

mit der Energiedichte pro Frequenzeinheit

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \tag{12.36}$$

Gleichung (12.36) ist das **Planck'sche Strahlungsgesetz**. Für $\hbar\omega \ll k_B T$ wird aus (12.36)

$$u(\omega, T) = k_B T\ \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}; \tag{12.37}$$

dies ist das von **Rayleigh** aus dem Gleichverteilungssatz abgeleitete klassische Gesetz. Es führt in (12.35) zu der als **Ultraviolett-Katastrophe** bekannten Divergenz. Im anderen Extremfall $\hbar\omega \gg k_B T$ erhält man das (empirisch gefundene) **Gesetz von Wien**

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp(-\beta\hbar\omega). \tag{12.38}$$

Der Verlauf von $u(\omega, T)$ gemäß (12.36) ist unten für verschiedene Temperaturen skizziert und spiegelt das **Wien'sche Verschiebungsgesetz** wider.

Für die totale Energiedichte schließlich wird

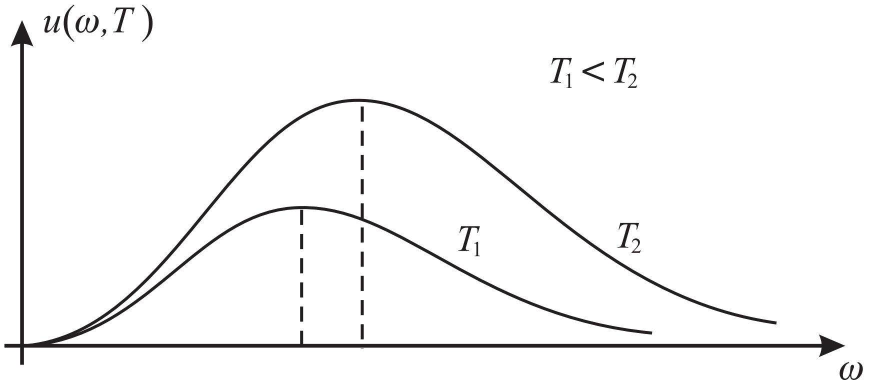
$$\frac{U}{V} = \frac{(k_B T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3}\ T^4. \tag{12.39}$$

Gleichung (12.39) wird als **Stefan-Boltzmann-Gesetz** beteichnet.

Für die spezifische Wärme pro Volumeneinheit folgt

$$C_V \sim T^3. \tag{12.40}$$

Der Unterschied zu (12.25) erklärt sich dadurch, daß verschiedene Energie-Impuls-Beziehungen vorliegen: $\epsilon = pc$, für Photonen aber $\epsilon = p^2/(2m)$ für nichtrelativistische Teilchen der Masse m.



Wien'sches Verschiebungsgesetz

12.6 Detailed Balance

Wir wollen die Prozesse, die zu dem oben vorausgesetzten Gleichgewicht der Hohlraumstrahlung und seiner Umgebung führen, etwas genauer untersuchen. Dabei genügt es, die Emission und Absorption von Photonen einer bestimmten Frequenz ω zu untersuchen. Sie entspricht (vgl. Kap. 4.5) der Differenz zweier Energien der Atome der den Hohlraum begrenzenden Wände:

$$\hbar\omega = E_2 - E_1. \tag{12.41}$$

Die Zahl der Absorptionsprozesse pro Zeiteinheit ist

$$\frac{d\nu_{12}}{dt} = B_{12} N_1 u(\omega, T), \tag{12.42}$$

wo N_1 die Zahl der Atome im Zustand 1, $u(\omega, T)$ die Energiedichte der Photonen der Frequenz ω, und B_{12} die Wahrscheinlichkeit für den elementaren Prozeß der Absorption ist.

Für die Zahl der Emissionsprozesse ist zu berücksichtigen, daß es neben der induzierten Emission (Umkehrung der durch B_{12} beschriebenen induzierten Absorption) noch die spontane Emission (vgl. Kap. 4.5) gibt. Also:

$$\frac{d\nu_{21}}{dt} = B_{21} N_2 u(\omega, T) + A_{21} N_2, \tag{12.43}$$

wo B_{21} und N_2 entsprechend zu (12.42) erklärt sind und A_{21} die Wahrscheinlichkeit des elementaren Prozesses der spontanen Emission ist. Solange der Hamilton-Operator zeitumkehr-invariant ist, folgt aus der Mikro-Reversibilität

$$B_{12} = B_{21}. \tag{12.44}$$

Diese generell als **Detailed Balance** bezeichnete Aussage folgt auch direkt aus (4.37) und den folgenden Gleichungen. Im thermischen Gleichgewicht muß nun gelten

$$\frac{d\nu_{12}}{dt} = \frac{d\nu_{21}}{dt} \tag{12.45}$$

oder

$$B_{12}N_1u(\omega,T) = B_{12}N_2u(\omega,T) + A_{21}N_2. \tag{12.46}$$

Weiter ist

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\exp(-\beta E_1)}{\exp(-\beta E_2)} = \exp(-\beta(E_1 - E_2)) = \exp(\beta\hbar\omega), \tag{12.47}$$

da die Atome bei der Temperatur T durch den statistischen Operator $\exp(-\beta\ H_0)$ beschrieben werden; H_0 sei der Hamilton-Operator der Atome. Man gelangt so zu

$$u(\omega,T) = \frac{A_{21}}{B_{21}}\frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \tag{12.48}$$

Benutzt man das für hohe Frequenzen gültige Wien'sche Gesetz aus (12.38), so erhält man für A_{21}/B_{21}

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \tag{12.49}$$

und (12.48) geht in das Planck'sche Gesetz (12.36) über.
Auf den ersten Blick scheint es so, als habe man das Planck'sche Strahlungsgesetz hergeleitet, ohne das Konzept der Photonen zu benutzen, *d.h.* im Rahmen der klassischen Strahlungstheorie. Der scheinbare Widerspruch löst sich, wenn man sich erinnert, daß die oben benutzte spontane Emission direkte Konsequenz der Quantisierung des Strahlungsfeldes ist (Kap. 4.5).
Gleichung (12.48) zeigt, daß das Planck'sche Gesetz materialunabhängig gilt. Die separaten Übergangswahrscheinlichkeiten A_{21} und $B_{21} = B_{12}$ hängen über (4.45) und (4.46) von der Atomsorte ab; der Quotient A_{21}/B_{21} jedoch wird unabhängig von der Atomsorte.

12.7 Phononen in Festkörpern

Die Gitterbausteine eines Festkörpers können um ihre Gleichgewichtslagen Schwingungen ausführen. Bei nicht zu hohen Temperaturen sind die Schwingungen klein, sodaß anharmonische Effekte vernachlässigt werden können. Die Hamilton-Funktion des Kristalls ist dann eine quadratische Form,

$$H_{kl.} = \sum_{\nu=1}^{N}\frac{p_\nu^2}{2m_\nu} + \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu=1}^{N}K_{\mu\nu}q_\mu q_\nu. \tag{12.50}$$

Darin sind p_ν, q_ν die Impulse und Auslenkungen der Teilchen, m_ν ihre Massen, und $K_{\mu\nu}$ die Kraftkonstanten. Durch eine lineare Transformation der p_ν, q_ν ist es stets möglich, die Schwingungen zu entkoppeln. Man erhält dann 3N **Normal-Schwingungen** mit Frequenzen ω_i (Genau genommen 3N-6 nach Abzug der Freiheitsgrade der Translation und Rotation; für makroskopische Systeme ist diese Korrektur vernachlässigbar). Die Quantisierung eines solchen Systems entkoppelter harmonischer Oszillatoren gelingt, wie in Kap. 4.2 für das elektromagnetische Feld vorgeführt. Die möglichen Energien des Kristalls bei Schwingungsanregungen sind dann gegeben durch

$$E = E_0 + \sum_{i=1}^{N}\hbar\omega_i(n_i + \frac{1}{2}). \tag{12.51}$$

Die Schwingungsquanten nennt man **Phononen**; sie sind charakterisiert durch ihre Energie $\hbar\omega_i$, den Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}_i$, der mit ω_i durch eine **Dispersionsrelation** verknüpft ist, und ihre Polarisation, entsprechend longitudinalen und transversalen Schwingungen. In der harmonischen Näherung sind die Phononen unabhängige Teilchen, die der Bose-Statistik gehorchen.

Wir betrachten nun einen Kristall mit Volumen V und Temperatur T. Wie beim Photonengas kennen wir die Gesamtzahl der Phononen nicht (Nicht zu verwechseln mit der Zahl der Gitterbausteine N; sie bestimmt die Zahl der möglichen Frequenzen ω_i!). Also können wir sofort angeben

$$< n_i >= \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_i) - 1} \tag{12.52}$$

für die mittlere Anzahl von Phononen vom Typ i bei gegebener Temperatur $k_B T = 1/\beta$ und gegebenem Volumen V, welches in die Bestimmung der ω_i eingeht. Als charakteristische Eigenschaft wollen wir die **spezifische Wärme** des Kristalls berechnen. Dazu benötigen wir

$$U = \sum_i \hbar\omega_i < n_i >= \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{\exp(\beta\hbar\omega_i) - 1}. \tag{12.53}$$

Die Berechnung der Frequenzen $\omega_i = \omega_i(k_i)$ ist ein kompliziertes Problem, welches von der atomaren Struktur des Kristalls abhängt. Die Ergebnisse einer solchen Rechnung sind nicht in Form einfacher Funktionen $\omega = \omega(k)$ angebbar. Wir betrachten daher ein Modell, welches einfach genug ist, um Ausdrücke wie (12.53) ausrechnen zu können, und doch hinreichend realistisch bleibt. In diesem **Debye-Modell** macht man zwei Näherungen:

1.) Da für makroskopische Körper die ω_i dicht beieinander liegen, ersetzt man die Summanden durch eine Integration

$$\sum_i ... = (2s+1) \sum_k ... = (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k.... \tag{12.54}$$

Dabei ist die Integration so zu begrenzen, daß die Zahl der Freiheitsgrade 3N erhalten bleibt.

2.) Als Zusammenhang von ω und k nimmt man eine simple Dispersionsrelation an

$$\omega = c_0 k, \tag{12.55}$$

mit c_0 als Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schwingungen im Kristall. Diese Näherung entspricht (12.27) für Photonen und ist geeignet, langwellige akustische Schwingungen in einem isotropen Medium zu beschreiben; c_0 ist die gewöhnliche Schallgeschwindigkeit.

Die für kleine k-Werte gültige Relation (12.55) benutzt man im Debeye-Modell für alle Frequenzen bis zur Maximal-Frequenz ω_m, gegeben durch $(2s + 1 = 3)$:

$$\sum_i = \frac{3V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_m} k^2 dk = \frac{V}{(2\pi^2)} k_m^3 = 3\ N, \tag{12.56}$$

also

$$k_m = (\frac{3\ N\ 2\pi^2}{V})^{1/3} \tag{12.57}$$

oder

$$\omega_m = c_0(6\pi^2\frac{N}{V})^{1/3}. \tag{12.58}$$

Damit wird

$$U = \frac{3V}{(2\pi^2 c_0^3)}\int_0^{\omega_m}\omega^2\frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}d\omega \tag{12.59}$$

oder

$$\frac{U}{N} = \frac{9(k_BT)^4}{(\hbar\omega_m)^3}\int_0^{\beta\hbar\omega_m}\frac{t^3}{\exp(t)-1}dt. \tag{12.60}$$

Definiert man die Debeye-Funktion durch

$$D(x) = \frac{1}{x^3}\int_0^x\frac{t^3}{(\exp(t)-1)}dt, \tag{12.61}$$

so wird

$$\frac{U}{N} = 9\ k_BT\ D(\frac{T_D}{T}) \tag{12.62}$$

mit der durch

$$k_BT_D =: \hbar\omega_m \tag{12.63}$$

definierten **Debeye-Temperatur** T_D. Für die Grenzfälle $T \to 0$, $T \to \infty$ lassen sich die expliziten Werte von $D(T_D/T)$ leicht angeben, und man erhält

$$\frac{U}{N} = 3\ k_BT \quad \text{für } T \gg T_D, \tag{12.64}$$

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5}\ \pi^4 k_BT(\frac{T}{T_D})^3 \quad \text{für } T \ll T_D. \tag{12.65}$$

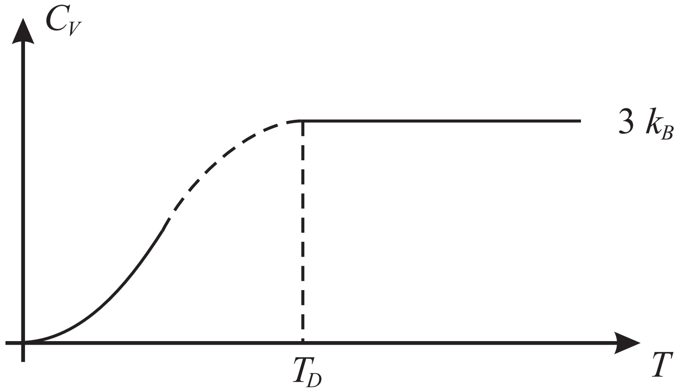
Daraus folgt für die spezifische Wärme pro Gitterbaustein

$$C_V = 3\ k_B \quad \text{für } T \gg T_D \tag{12.66}$$

$$C_V = \frac{12}{5}\pi^4 k_B(\frac{T}{T_D})^3 \quad \text{für } T \ll T_D. \tag{12.67}$$

Dabei ist in der Praxis $T_D \sim 10^2$. Bei niedrigen Temperaturen verschwindet C_V mit T^3 in Übereinstimmung mit dem 3. Hauptsatz und dem experimentellen Befund.
Bei hohen Temperaturen wird das klassische Resultat (**Regel von Dulong-Petit**) mit $C_V = 3k_B$ bestätigt.

Das Debye-Modell hat sich bei einatomigen Kristallen bewährt, wenn man sehr hohe Temperaturen (in der Nähe des Schmelzpunktes) ausschließt, wo die harmonische Näherung versagt. — Schwache Anharmonizitäten kann man mit Hilfe der thermodynamischen Störungsrechnung (Kap. 10.3) behandeln. — In mehratomigen Gittern versagt das einfache Modell, da dort zusätzlich **optische** Schwingungen auftreten. **Beispiel:** Schwingungen der Na^+-Ionen gegen die Cl^- Ionen im Na Cl-Kristall.



Spezifische Wärme C_V als Funktion der Temperatur für einatomige Kristalle.

Kapitel 13

Magnetische und elektrische Eigenschaften der Materie

Bringt man Materie in ein magnetisches (elektrisches) Feld, so entsteht eine makroskopische Magnetisierung (Polarisation). Dabei spielen die beiden folgenden Effekte eine gegenläufige Rolle:

1. Schon vorhandene Dipolmomente (permanente Dipolmomente) werden im äußeren Feld ausgerichtet. Dies führt zum temperaturabhängigen **Paramagnetismus** bzw. dem entsprechenden elektrischen Analogon, der **Orientierungspolarisation**.

2. Äußere Felder können Diplomomente induzieren: Ein elektrisches Feld kann die Schwerpunkte positiver und negativer Ladungen in Atomen und Molekülen gegeneinander verschieben und so elektrische Dipole erzeugen (oder verändern). Magnetische Felder ändern die Elektronenzustände, insbesondere den Bahndrehungsimpuls; damit verknüpft ist eine Änderung der atomaren magnetischen Momente: **Diamagnetismus**.

In der Praxis treten beide Phänomene simultan auf; die Aussage, eine Substanz sei paramagnetisch, besagt also, daß der Paramagnetismus den Diamagnetismus überdeckt.

Das an einem atomaren Moment angreifende Feld setzt sich zusammen aus dem **äußeren Feld** umd dem von den **atomaren Momenten** der Umgebung **erzeugten Feld**. Wir werden im folgenden den zweiten Anteil vernachlässigen; dies ist *z.B.* für die Behandlung des Paramagnetismus von Gasen legitim im Gegensatz zum **Ferromagnetismus**, wo gerade der zweite Anteil essentiell ist.

Wir wollen im folgenden einige einfache Fälle untersuchen und dabei zeitlich und räumlich konstante Felder voraussetzen.

13.1 Definitionen

Als Betrag der Magnetisierung M definieren wir (die Feldstärke **B** ist hier als klassische Größe gemeint)

$$M = |\vec{M}| = - < \frac{\partial H}{\partial B} >, \tag{13.1}$$

wo B der Betrag des Magnetfeldes ist und H der Hamilton-Operator des Systems bei Anwesenheit des äußeren Feldes. Eine solche Definition ist plausibel, da $-\vec{\mu}\cdot\mathbf{B}$ die Energie eines magnetischen Moments $\vec{\mu}$ im Feld $\mathbf{B}$ darstellt.

Entsprechend hat man

$$P =: - < \frac{\partial H}{\partial E_l} > \tag{13.2}$$

für den Betrag der Polarisation; E_l ist dabei der Betrag des elektrischen Feldes $\mathbf{E}_l$.

13.2 Theorem von Bohr - van Leeuwen

Im Rahmen einer streng klassischen Theorie ist die Magnetisierung stets null.

Der Beweis für dieses Theorem ist äußerst einfach: Da es in der klassischen Physik keinen Spin gibt, ist das Magnetfeld in $H_{kl.}$ nur in der Form

$$\sum_i \frac{1}{2m_i}(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\ \mathbf{A}(\mathbf{r}_i;t))^2 \tag{13.3}$$

vertreten. Die mit $H_{kl.}$ gebildete Zustandssumme $Z_{g,kl.}$ (vgl. Kap. 5.4) ist aber gegen die Transformation

$$\mathbf{p}_i \to \mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\ \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \tag{13.4}$$

invariant, da die klassische Verteilungsfunktion $\rho_{kl.}$ für die harmonische Gesamtheit auch nur über $H_{kl.}$ vom Magnetfeld abhängt und das Volumenelement in (5.37) sich unter (13.4) nicht ändert. **Magnetismus ist also ein typisch quantenmechanisches Phänomen.**

13.3 Paramagnetismus

Um den Paramagnetismus in Reinkultur untersuchen zu können, betrachten wir ein System von N lokalisierten magnetischen Momenten in einem äußeren Feld

$$\mathbf{B} = (0, 0, B). \tag{13.5}$$

Dabei rühren die magnetischen Momente vom Spin der betrachteten Teilchen her, *z.B.* von Atomen oder Atomkernen mit Gesamtdrehimpuls $J \neq 0$.

Der Hamilton-Operator eines solchen Systems hat dann die einfache Form (Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Spins seien vernachlässigt):

$$H = -\mu_B g\ \mathbf{J}\cdot\mathbf{B} = -\mu_B g\ B\ J_z \tag{13.6}$$

mit

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}, \tag{13.7}$$

wo m die Elektronen- oder Nukleonenmasse ist, g der gyromagnetische Faktor (= 2 für Elektronen-Spins) und

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{j}_i \tag{13.8}$$

der Gesamtdrehimpuls des Systems (in Einheiten von $\hbar$). Die möglichen Energien des Systems sind

$$E_{mJ} = -\mu_B g \ M \ m_J \tag{13.9}$$

bei

$$m_J = -J, -J+1, \ldots.., +J. \tag{13.10}$$

Bei gegebener Temperatur T ist der statistische Operator

$$\rho = \frac{\exp(-\beta H)}{Sp(\exp(-\beta H))} \tag{13.11}$$

und es wird, da $< H >$ sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Momente zusammensetzt:

$$< H >= -K \ N \sum_m m \ \frac{\exp(\beta K m)}{\sum_m \exp(\beta K m)} \tag{13.12}$$

mit der Abkürzung

$$K =: \mu_B g \ B, \tag{13.13}$$

und

$$m = -j, -j+1, \ldots., +j \tag{13.14}$$

wenn j der Spin der einzelnen Teilchen ist. Aus (13.12) folgt mit (13.1)

$$M = \mu_B g \ N \sum_m m \ \frac{\exp(\beta K m)}{\sum_m \exp(\beta K m)}, \tag{13.15}$$

also gerade der Mittelwert des Operators

$$M_z = \mu_B g \ J_z \tag{13.16}$$

wie zu erwarten.

Die Summation in (13.15) kann direkt ausgeführt werden. Mit der Abkürzung

$$\eta =: \beta K = \frac{\mu_B g \ B}{k_B T} \tag{13.17}$$

wird zunächst (geometrische Reihe!)

$$\sum_m \exp(\eta m) = \frac{[\exp(-\eta j) - \exp\{\eta(j+1)\}]}{1 - \exp(\eta)} \tag{13.18}$$

oder symmetrischer

$$\sum_m \exp(\eta m) = \frac{\sinh[(j+1/2)\eta]}{\sinh(1/2\eta)}. \tag{13.19}$$

Schreibt man die Zustandssumme als

$$Z_g = (\sum_m \exp(\eta m))^N, \tag{13.20}$$

so wird

$$\ln\ Z_g = N\{\ln[\sinh((j+1/2)\eta)] - \ln[\sinh(1/2\eta)]\}. \tag{13.21}$$

Daraus erhält man mit

$$M = k_B T\ \frac{\partial \ln\ Z_g}{\partial B} \tag{13.22}$$

schließlich durch Differentiation von (13.21)

$$M = N\ \mu_B g\ j\ B_j(\eta), \tag{13.23}$$

wenn man die **Brillouin-Funktion**

$$B_j =: \frac{1}{j}\{(j+\frac{1}{2})\coth([j+\frac{1}{2}]\eta) - \frac{1}{2}\coth(\frac{1}{2}\ \eta)\} \tag{13.24}$$

einführt.

Wir diskutieren für das Verständnis des Verlaufs von $B_j(\eta)$ die Grenzfälle $\eta \gg 1$ und $\eta \ll 1$.

1. $\eta \gg 1$: **Starke Felder/niedrige Temperaturen**; da

$$\coth(x) \to 1 \ \text{ für } \ x \to \infty \tag{13.25}$$

wird

$$B_j(\eta) \to \frac{1}{j}\{(j+\frac{1}{2}) - \frac{1}{2}\} = 1 \tag{13.26}$$

für $\eta \to \infty$. Entsprechend wird

$$M = N\ \mu_B g\ j. \tag{13.27}$$

Alle elementaren Momente sind in Feldrichtung ausgerichtet; M nimmt seinen Maximalwert an.

2. $\eta \ll 1$: **Schwache Felder/hohe Temperaturen**. Benutzt man

$$\coth(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}\ x \ \text{ für } \ x \ll 1, \tag{13.28}$$

so wird

$$B_j(\eta) \approx \frac{(j+1)}{3}\ \eta, \tag{13.29}$$

also

$$M = \chi\ B \tag{13.30}$$

mit der magnetischen **Suszeptibilität**

$$\chi = N\frac{g^2\mu_B^2 j(j+1)}{3k_BT} = \frac{\xi}{T}. \tag{13.31}$$

Gleichung (13.31) ist das **Curie'sche Gesetz.**

13.4 Klassische Theorie des Paramagnetismus und der Orientierungspolarisation

Permanente magnetische Momente können klassisch jede beliebige Orientierung zu einem äußeren Magnetfeld einnehmen. Der Mittelwert des magnetischen Moments einer Substanz kann daher durch Mittelung über alle möglichen Richtungen berechnet werden,

$$M_{kl.} = \frac{\int_{-1}^{1} d(\cos\vartheta)\mu_0 \cos\vartheta \; \exp(\beta\mu_0 B\cos\vartheta)}{\int_{-1}^{1} d(\cos\vartheta)\exp(\beta\mu_0 B\cos\vartheta)}. \tag{13.32}$$

Dabei ist ϑ der Winkel zwischen $\mathbf{B}$ und μ; $-\vec{\mu}\cdot\mathbf{B} = -\mu_0 B\cos\vartheta$ ist die Energie des Moments μ im Magnetfeld $\mathbf{B}$; jedes Moment liefert im Mittel den gleichen Beitrag, daher der Faktor N. Die Integrale in (13.32) sind elementar lösbar, das Resultat ist (ÜB):

$$M_{kl.} = N\mu_0\{\coth(\beta\mu_0 B) - \frac{1}{\beta\mu_0 B}\}. \tag{13.33}$$

Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man in (13.23) bei der Identifikation

$$\mu_0 \equiv \mu_B g\; j \tag{13.34}$$

den Grenzfall $j\to\infty$ untersucht. Dies ist plausibel, da mit wachsendem j die Zahl der magnetischen Zustände zunimmt, von denen jeder einer bestimmten klassischen Orientierung entspricht.

Entsprechend (13.32) kann man die Polarisation eines Dielektrikums berechnen. Für den Mittelwert des elektrischen Dipolmoments $\mathbf{P}$ im Feld $\mathbf{E}_l$ erhält man

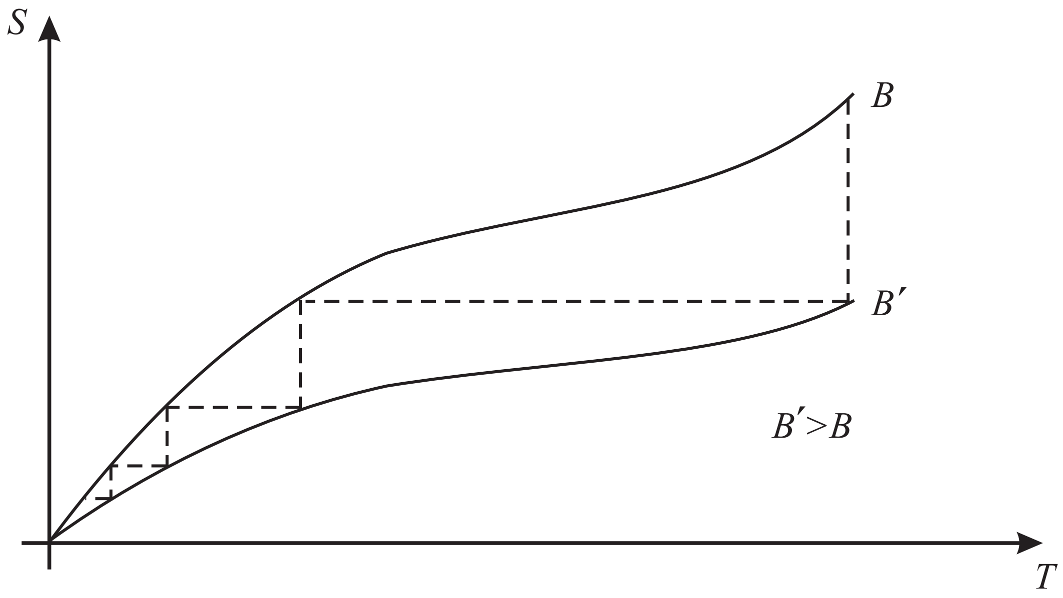
$$P_{kl.} = N\; P_0\{\coth(\beta P_0 E_l) - \frac{1}{\beta P_0 E_l}\}. \tag{13.35}$$

Dabei ist P_0 der Betrag des elementaren Dipolmoments.

13.5 Magnetische Kühlung

Aus (13.21) läßt sich über (7.30) die Entropie des betrachteten Spin-Systems berechnen. Das Resultat ist in der Skizze qualitativ dargestellt:
Die wesentlichen Punkte sind auch ohne Rechnung klar: nach dem 3. Hauptsatz gilt $S\to 0$ für $T\to 0$ unabhängig davon, welche Werte andere Parameter annehmen, von denen S abhängt, *z.B.* das Magnetfeld $\mathbf{B}$; nach unserer statistischen Einführung der Entropie ist klar, daß bei sonst gleichen Parametern S mit wachsender Feldstärke B abnimmt.

An dem Diagramm (obige Skizze) kann man das Prinzip des Verfahrens zur Erzeugung tiefer Temperaturen durch adiabatische Entmagnetisierung ablesen: Man schaltet zunächst ein Magnetfeld isotherm ein; durch adiabatisches Ausschalten (S=const.) erreicht man dann eine Temperaturerniedrigung, die umso größer ist, je größer das Magnetfeld war. Wie in Kap. 9.9 sieht man, daß der absolute Nullpunkt mit endlich vielen solchen Schritten nicht zu erreichen ist.



Beispiel für die magnetische Kühlung.

13.6 Negative Temperaturen

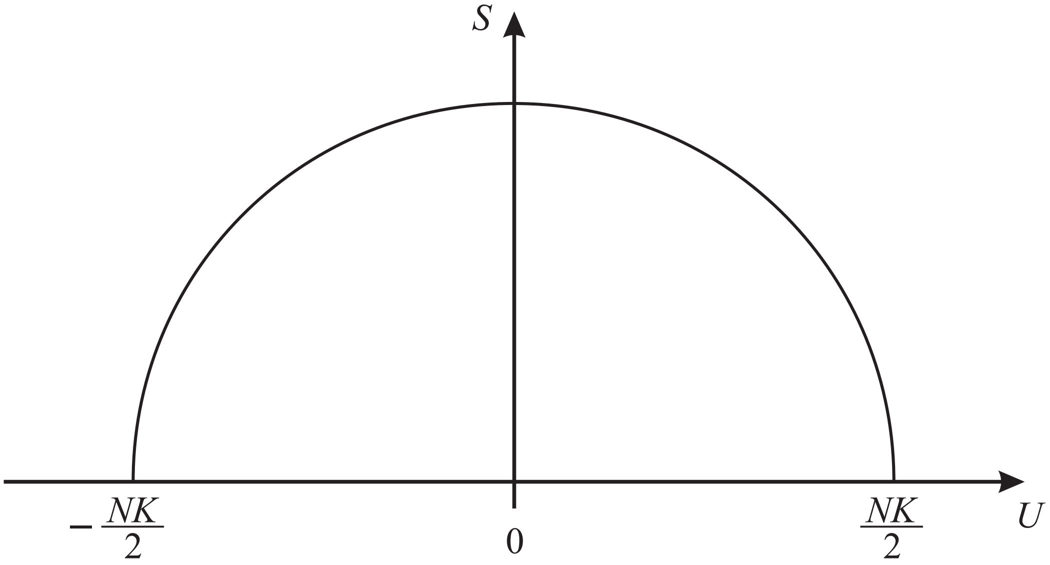
Normalerweise erwartet man, daß die Entropie eines Systems mit wachsender Energie monoton zunimmt, da die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Makrozustands mit der Energie gewöhnlich wächst. Aus

$$\frac{1}{T} = (\frac{\partial S}{\partial U})_{V,N} \tag{13.36}$$

folgt dann, daß T positiv ist.

Nun gibt es aber Systeme (wie die in 13.3 besprochenen Spin-Systeme), deren Energie nicht nur eine untere, sondern auch eine obere Grenze besitzt. Für Teilchen mit Spin 1/2 ist *z.B.* 1/2 NK die obere, $-1/2$ NK die untere Grenze. Beide Zustände haben die gleiche Zahl von Realisierungsmöglichkeiten (nämlich genau 1 -alle Spins parallel bzw. antiparallel zum Magnetfeld-); also kommt beiden Zuständen die gleiche Entropie zu, da die gleiche Information vorliegt. Man erhält daher qualitativ die folgende Kurve:
Für $U < 0$ ist die Ableitung von S und damit von T positiv, dagegen für $U > 0$ negativ. Zur Parametrisierung der obigen Kurve wäre es sinnvoll, nicht T, sondern $\tau = -1/T$ einzuführen; mit U wächst dann auch τ.

Zustände negativer Temperatur können experimentell bei Kernmomenten in Kristallen realisiert werden, vorausgesetzt, daß die Spin-Gitter-Wechselwirkung schwach ist gegenüber der Spin-Spin-Wechselwirkung (die in 13.3) nicht erfaßt war), welche die Einstellung des thermischen Gleichgewichts im Spin-System besorgt. Man magnetisiert die Kernspins dabei zunächst in einem starken Magnetfeld und dreht dessen Richtung dann so schnell um, daß die Spins nicht folgen können. Dadurch entsteht aus der ursprünglichen Verteilung $\rho_n \sim \exp\{-E_n/k_B T\}$ eine neue mit einer **Besetzungsinversion** $\rho_n' \sim \exp\{E_n/k_B T\} =$



Entropieverlauf S als Funktion der inneren Energie U für ein Spinsystem in äußeren Magnetfeld.

$\exp\{-E_n/(-k_BT)\}$. Zustände mit Besetzungsinversion spielen in der **Maser**- und **Laser-Physik** eine wichtige Rolle.

Teil IV

Nichtgleichgewichts - Dynamik

Kapitel 14

Kinetische Theorien für Fermionen

Während wir bisher physikalische Systeme von Fermionen, Bosonen oder klassischen Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet haben, bzw. deren Response unter kleinen äußeren Störungen (Kap. 10), bleibt weiterhin ungeklärt, wie diese Systeme den endgültigen Gleichgewichtszustand erreichen. Dazu ist die Formulierung einer konsistenten Nichtgleichgewichts - Dynamik erforderlich, die die explizite Zeitentwicklung des physikalischen Systems beschreibt. Einerseits kann man dafür auf die zeitabhängige Schrödingergleichung (2.3) zurückgreifen und mit Hilfe Green'scher Funktionen ein System kinetischer Gleichungen ableiten, andererseits kann auch die Zeitentwicklung der N-Teilchen Dichtematrix in geeigneten Näherungen direkt betrachtet werden.

14.1 Der Dichtematrix - Formalismus

Ausgangspunkt einer entsprechenden Theorie ist die von-Neumann Gleichung (5.4) für den Dichteoperator $\rho \equiv \rho_N$, der ein N-Teilchen Fermionensystem in einem reinen oder gemischten Zustand beschreibt,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\, \rho_N(1,..,N;1'..N';t) = [H_N, \rho_N], \tag{14.1}$$

wobei H_N den N-Teilchen Hamiltonoperator darstellt, und wir zur Abkürzung $i \equiv \xi_i$ für den Variablensatz von Teilchen i benutzt haben ($z.B : i \equiv \mathbf{r}_i, \sigma_i, \tau_i \equiv$ Ortskoordinate, Spin, Ispspin etc.). Falls das System von Fermionen nur über eine Zwei-Teilchen Wechselwirkung $v(ij)$ zwischen Teilchen i und j wechselwirkt, was näherungsweise für die meisten physikalischen Fälle zutrifft, so lautet der Hamiltonoperator explizit

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} h^0(i) + \sum_{i<j}^{N-1} v(ij), \tag{14.2}$$

wobei

$$h^0(i) = t(i) + U^0(i) \tag{14.3}$$

den Einteilchenanteil von H_N, bestehend aus dem Operator der kinetischen Energie des Teilchens i und einem *äußeren* mittleren Feld $U^0(i)$, darstellt. Gleichung (14.1) ist allerdings in der obigen Form für ein Vielteilchensystem praktisch nicht lösbar, so daß man auf Näherungslösungen angewiesen ist.

Zu diesem Zweck führen wir reduzierte Dichtematrizen $\rho_n(1...n, 1'...n'; t)$ ein, die über Spurbildung der Teilchen $n+1, .., N$ aus der N-Teilchendichte ρ_N definiert sind:

$$\rho_n = \frac{1}{(N-n)!} Sp_{n+1,...,N}\rho_N = \frac{1}{n+1} Sp_{n+1}\{\rho_{n+1}\}. \tag{14.4}$$

Während die relative Normierung zwischen ρ_n und ρ_{n+1} festliegt, können wir die absolute Normierung von ρ_N frei wählen. Zweckmäßigerweise wählt man nicht die Normierung auf 1 – wie in den vorhergehenden Kapiteln – sondern auf $N!$, so daß die Spur über die Einteilchen-Dichtematrix

$$Sp_{1=1'}\rho(11'; t) = \sum_i < a_i^\dagger a_i >= N \tag{14.5}$$

ergibt, wobei $a_i^\dagger$ und a_i die Fermionen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren mit den bekannten Vertauschungsrelationen (2.44) - (2.46) darstellen. Für die Zweiteilchen- Dichtematrix folgt dann die Normierung

$$\begin{aligned} Sp_{(1,2)}\rho_2 = \sum_{i,j} < a_i^\dagger a_j^\dagger a_j a_i >= -\sum_{i,j} < a_i^\dagger a_j^\dagger a_i a_j >= \sum_{i,j}\{< a_i^\dagger a_i a_j^\dagger a_j > - < a_i^\dagger a_j > \delta_{ij}\} \\ = (N-1)\sum_j < a_j^\dagger a_j >= N(N-1). \end{aligned} \tag{14.6}$$

Analog ergeben sich die Spuren der Dichtematrizen ρ_n (für $n \leq N$) zu (ÜB)

$$Sp_{(1,..,n)}\rho_n = \frac{N!}{(N-n)!}, \tag{14.7}$$

da für $n = N$ die Dichtematrix ρ_N nach (14.7) auf $N!$ normiert ist.

Wendet man die partielle Spurbildung (d.h. $Sp_{(n+1,..,N)}$) auf die von-Neumann Gleichung (14.1) an, so erhält man ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen 1. Ordnung in der Zeit, das als **BBGKY**-Hierarchie (nach den Autoren **B**ogolyubov, **B**orn, **G**reen, **K**irkwood und **Y**von) benannt ist,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\ \rho_n = [\sum_{i=1}^{N} h^0(i), \rho_n] + [\sum_{1=i<j}^{n-1} v(ij), \rho_n] + \sum_{i=1}^{N} Sp_{n+1}[v(i, n+1), \rho_{n+1}] \tag{14.8}$$

für $1 \leq n \leq N$ mit $\rho_{N+1} = 0$. Explizit lauten die Gleichungen für $n = 1$ und 2, die wir im folgenden lediglich benötigen:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\ \rho_1 = [h^0(1), \rho_1] + Sp_2[v(12), \rho_2], \tag{14.9}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\ \rho_2 = [\sum_{i=1}^{2} h^0(i), \rho_2] + [v(12), \rho_2] + Sp_3[v(13) + v(23), \rho_3], \tag{14.10}$$

die für sich noch nicht geschlossen sind, da die Zeitentwicklung von ρ_2 noch durch die 3-Teilchen Dichtematrix ρ_3 bestimmt wird. Um ein geschlossenes Gleichungssystem zu erhalten, muß daher eine Näherung für ρ_3 durchgeführt werden.

14.2 Separation von Korrelationsfunktionen

Da bei unabhängigen Teilchen (ohne Restwechselwirkung) N-Teilchenzustände als antisymmetrische Produkte von Einteilchenwellenfunktionen (Slater-Determinanten, siehe (2.13)) geschrieben werden können, womit ρ_N zu einer Bilinearform von Slater- Determinanten $\rho_N = \sum_{i,j} p_{ij} |\Psi_i >< \Psi_j|$ wird, stellt man zunächst die reduzierten Dichtematrizen ρ_n als antisymmetrisierte Produkte von Einteilchen-Dichtematrizen dar und führt für wechselwirkende Teilchen Korrekturen in Form von Korrelations-Funktionen oder -Matrizen ein. Dieses Verfahren ist in der Literatur als **Cluster-Entwicklung** bekannt. Von Interesse ist im gegenwärtigen Zusammenhang lediglich die explizite Cluster-Entwicklung bis zur 3. Ordnung, die wie folgt eingeführt wird,

$$\rho_1(11') = \rho(11'), \tag{14.11}$$

$$\begin{aligned} \rho_2(12,1'2') &= \rho(11')\rho(22') - \rho(12')\rho(21') + c_2(12,1'2') \\ &= \rho_{20}(12,1'2') + c_2(12,1'2') = \mathcal{A}_{12}\rho(11')\rho(22') + c_2(12,1'2'), \end{aligned} \tag{14.12}$$

mit dem 2-Teilchen Antisymmetrisierungsoperator $\mathcal{A}_{ij} = 1 - P_{ij}$, während die Entwicklung von ρ_3 neben den dreifachen Produkten von ρ noch die symmetrisierten Produkte (bzgl. der Indexpaare (ii')) und antisymmetrischen Produkte (bzgl. der Permutationen P_{ij} oder $P_{i'j'}$) von $\rho \cdot c_2$ enthält,

$$\begin{aligned} \rho_3(123,1'2'3') &= \rho(11')\rho(22')\rho(33') - \rho(12')\rho(21')\rho(33') \\ &-\rho(13')\rho(22')\rho(31') - \rho(11')\rho(32')\rho(23') \\ &+\rho(13')\rho(21')\rho(32') + \rho(12')\rho(31')\rho(23') \\ &+\rho(11')c_2(23,2'3') - \rho(12')c_2(23,1'3') \\ &-\rho(13')c_2(23,2'1') + \rho(22')c_2(13,1'3') \\ &-\rho(21')c_2(13,2'3') - \rho(23')c_2(13,1'2') \\ &+\rho(33')c_2(12,1'2') - \rho(31')c_2(12,3'2') \\ &-\rho(32')c_2(12,1'3') + c_3(123,1'2'3'). \end{aligned} \tag{14.13}$$

Vernachlässigt man in (14.12) die 2-Teilchen Korrelationsfunktion c_2 und in (14.13) sowohl c_2 als auch c_3, so erhält man gerade den bekannten Limes unabhängiger Teilchen; dies besagt andererseits, daß alle Effekte der Restwechselwirkung durch c_2 beschrieben werden.

Die 2-Teilchen Korrelationsfunktion c_2 besitzt die gleichen Symmetrien unter Teilchenaustausch wie die hermitesche 2-Teilchen Dichtematrix ρ_2, *d.h.*

$$c_2(12,1'2') = -c_2(12,2'1') = -c_2(21,1'2') = c_2^*(1'2',12) \ u.s.w. \tag{14.14}$$

Der entscheidende Schritt in den hier benötigten Cluster-Entwicklungen ist nun die Vernachlässigung der 3-Teilchen Korrelationsfunktion c_3 in (14.13), da bei moderaten Restwechselwirkungen die 3-Teilchen Dichtematrix ρ_3 recht gut durch die verbleibenden Terme in (14.13) dargestellt wird. Mit der Näherung $c_3 = 0$ wird das Gleichungssystem (14.9) und (14.10) geschlossen und wir erhalten durch Einsetzen von (14.12) und (14.13) in (14.9) und (14.10) die ersten Gleichungen der **Korrelationsdynamik** für die Zeitentwicklung von $\rho(11';t)$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\rho(11';t) = [h^0(1) - h^0(1')]\rho(11';t) \tag{14.15}$$

$$+Sp(2=2')[v(12)\mathcal{A}_{12} - v(1'2')\mathcal{A}_{1'2'}]\rho(11';t)\rho(22';t) + Sp_{2=2'}[v(12) - v(1'2')]c_2(12,1'2';t)$$

sowie (nach etwas längerer Rechnung) für die Zeitentwicklung von c_2,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,c_2(12,1'2';t) = [h^0(1) + h^0(2) - h^0(1') - h^0(2')]c_2(12,1'2';t) \tag{14.16}$$

$$+Sp_{(3=3')}[v(13)\mathcal{A}_{13} + v(23)\mathcal{A}_{23} - v(1'3')\mathcal{A}_{1'3'} - v(2'3')\mathcal{A}_{2'3'}]\rho(33';t)c_2(12,1'2';t)$$
$$+[v(12) - v(1'2')]\rho_{20}(12,1'2')$$
$$-Sp_{(3=3')}\{v(13)\rho(23';t)\rho_{20}(13,1'2';t) - v(1'3')\rho(32';t)\rho_{20}(12,1'3';t)$$
$$+v(23)\rho(13';t)\rho_{20}(32,1'2';t) - v(2'3')\rho(31';t)\rho_{20}(12,3'2';t)\}$$

$$+[v(12) - v(1'2')]c_2(12,1'2';t)$$
$$-Sp_{(3=3')}\{v(13)\rho(23';t)c_2(13,1'2';t) - v(1'3')\rho(32';t)c_2(12,1'3';t)$$
$$+v(23)\rho(13';t)c_2(32,1'2';t) - v(2'3')\rho(31';t)c_2(12,3'2';t)\}$$

$$+Sp_{(3=3')}\{[v(13)\mathcal{A}_{13}\mathcal{A}_{1'2'} - v(1'3')\mathcal{A}_{1'3'}\mathcal{A}_{12}]\rho(11';t)c_2(32,3'2';t)$$
$$+[v(23)\mathcal{A}_{23}\mathcal{A}_{1'2'} - v(2'3')\mathcal{A}_{2'3'}\mathcal{A}_{12}]\rho(22';t)c_2(13,1'3';t)\}.$$

Die obigen Gleichungen (14.15) und (14.16) sind bisher nur für spezielle Probleme numerisch gelöst worden, so daß eine explizite Diskussion über den Rahmen der Vorlesung hinausgeht. Zur Kompaktifizierung und Verdeutlichung der physikalischen Terme führt man zweckmäßigerweise den Einteilchen-Hamiltonoperator

$$h(i) = h^0(i) + U^s(i) = h^0(i) + Sp_{(n=n')}v(in)\mathcal{A}_{in}\rho(nn';t), \tag{14.17}$$
$$h(i') = h^0(i') + U^s(i') = h^0(i') + Sp_{(n=n')}v(i'n')\mathcal{A}_{i'n'}\rho(nn';t)$$

ein, der nicht nur die Wechselwirkung mit dem äußeren Feld U^0 enthält, sondern auch die mittlere Selbstwechselwirkung $U^s(i)$ der Teilchen untereinander. Weiterhin führt man den Pauli-Blocking Operator

$$Q^{=}_{ij} = 1 - Sp_{(n=n')}(P_{in} + P_{jn})\rho(nn';t); \quad Q^{=}_{i'j'} = 1 - Sp_{(n=n')}(P_{i'n'} + P_{j'n'})\rho(nn';t), \tag{14.18}$$

sowie die effektive Wechselwirkung im Medium $V^{=}(ij)$ ein über

$$V^{=}(ij) = Q^{=}_{ij}v(ij); \quad V^{=}(i'j') = Q^{=}(i'j')v(i'j'), \tag{14.19}$$

wobei die Austauschoperatoren in $Q^{=}$ (14.18) auf alle Terme nach rechts wirken.

Die Gleichungen für ρ und c_2 lassen sich dann in der kompakteren Form schreiben,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\rho(11';t) = [h(1)-h(1')]\rho(11';t) + Sp_{(2=2')}[v(12)-v(1'2')]c_2(12,1'2';t), \quad (14.20)$$

und

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,c_2(12,1'2';t) &= [\sum_{i=1}^{2} h(i) - \sum_{i'=1'}^{2'} h(i')]c_2(12,1'2';t) \quad (14.21)\\ &+[V^{=}(12)-V^{=}(1'2')]\rho_{20}(12,1'2';t)\\ &+[V^{=}(12)-V^{=}(1'2')]c_2(12,1'2';t)\\ +Sp_{(3=3')}\{&[v(13)\mathcal{A}_{13}\mathcal{A}_{1'2'} - v(1'3')\mathcal{A}_{1'3'}\mathcal{A}_{12}]\rho(11';t)c_2(32,3'2';t)\\ &+[v(23)\mathcal{A}_{23}\mathcal{A}_{1'2'} - v(2'3')\mathcal{A}_{2'3'}\mathcal{A}_{12}]\rho(22';t)c_2(13,1'3';t)\}. \end{aligned}$$

Gleichung (14.20) beschreibt die Propagation eines Teilchens im mittleren Feld $U^0(i) + U^s(i)$ unter Einbeziehung der Zweiteilchendynamik, die in (14.21) näher spezifiziert wird. Während in (14.21) die Terme mit $h(i)$ nun die Propagation von 2 Teilchen im mittleren Feld beschreiben, lassen sich die Terme mit $V^{=}$ auf 2-Teilchenstöße im Medium zurückführen (*kurzreichweitige* Korrelationen). Die Wechselwirkungsterme in den letzten beiden Zeilen sind vorwiegend für die *langreichweitigen* Korrelationen des N-Teilchensystems zuständig.

14.3 Entwicklung in einer Einteilchenbasis

Die Ortsraumdarstellung der gekoppelten Gleichungen für ρ und c_2 (14.20) und (14.21) ist in der gegenwärtigen Form für eine numerische Integration sowie für weitere analytische Näherungen nicht besonders geeignet. Daher entwickeln wir ρ und c_2 nach einer zunächst beliebigen Einteilchenbasis $\varphi_\alpha \equiv |\alpha>$,

$$\rho(11';t) = \sum_{\lambda\lambda'} \rho_{\lambda\lambda'}(t)\varphi_\lambda(\mathbf{r})\varphi^*_{\lambda'}(\mathbf{r}'), \quad (14.22)$$

$$c_2(12,1'2';t) = \sum_{\lambda\gamma\lambda'\gamma'} C_{\lambda\gamma\lambda'\gamma'}(t)\varphi_\lambda(\mathbf{r}_1)\varphi_\gamma(\mathbf{r}_2)\varphi^*_{\lambda'}(\mathbf{r}'_1)\varphi^*_{\gamma'}(\mathbf{r}'_2), \quad (14.23)$$

und setzen diese Entwicklungen in (14.20) und (14.21) ein. Durch Multiplikation von links mit $\varphi^*_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_{\alpha'}(\mathbf{r}_{1'})$ bzw. $\varphi^*_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi^*_\beta(\mathbf{r}_2)\varphi_{\alpha'}(\mathbf{r}_{1'})\varphi_{\beta'}(\mathbf{r}_{2'})$ für (14.21) und Integration über $d^3r_1d^3r_{1'}$ bzw. $d^3r_1d^3r_2d^3r_{1'}d^3r_{2'}$ erhalten wir die Gleichungen für die Zeitentwicklung der Koeffizienten $\rho_{\alpha\alpha'}(t)$,

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\rho_{\alpha\alpha'} &= \sum_\lambda [h_{\alpha\lambda}\rho_{\lambda\alpha'} - \rho_{\alpha\lambda}h_{\lambda\alpha'}] \quad (14.24)\\ &+\sum_{\beta\lambda\gamma}\{< \alpha\beta|v|\lambda\gamma > C_{\lambda\gamma\alpha'\beta} - C_{\alpha\beta\lambda\gamma} < \lambda\gamma|v|\alpha'\beta >\} \end{aligned}$$

bzw. $C_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(t)$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\; C_{\alpha\beta\alpha'\beta'} = \tag{14.25}$$

$$\sum_{\lambda}\{h_{\alpha\lambda}C_{\lambda\beta\alpha'\beta'} + h_{\beta\lambda}C_{\alpha\lambda\alpha'\beta'} - h_{\lambda\alpha'}C_{\alpha\beta\lambda\beta'} - h_{\lambda\beta'}C_{\alpha\beta\alpha'\lambda}\}$$

$$+ \sum_{\lambda\lambda'\gamma\gamma'}\{Q^{=}_{\alpha\beta\lambda'\gamma'} < \lambda'\gamma'|v|\lambda\gamma > (\rho_{20})_{\lambda\gamma\alpha'\beta'} - (\rho_{20})_{\alpha\beta\lambda'\gamma'} < \lambda'\gamma'|v|\lambda\gamma > Q^{=}_{\lambda\gamma\alpha'\beta'}\}$$

mit

$$Q^{=}_{\alpha\beta\lambda'\gamma'} = \delta_{\alpha\lambda'}\delta_{\beta\gamma'} - \delta_{\alpha\lambda'}\rho_{\beta\gamma'} - \rho_{\alpha\lambda'}\delta_{\beta\gamma'}, \tag{14.26}$$

und dem Einteilchen-Hamiltonoperator (vgl. (14.17))

$$h_{\alpha\lambda} =< \alpha|t|\lambda > + < \alpha|U^0|\lambda > + \sum_{\gamma\gamma'} < \alpha\gamma'|v|\lambda\gamma >_{\mathcal{A}} \rho_{\gamma\gamma'}. \tag{14.27}$$

In (14.25) haben wir dabei alle Matrixelemente von der Ordnung $v \cdot c_2$ vernachlässigt (Born'sche Näherung), was durchaus legitim ist, wenn wir uns entweder auf schwache Restwechselwirkungen $v(12)$ oder Fermionensysteme geringer Dichte beschränken. Weiterhin wurde benutzt

$$(\rho_{20})_{\alpha\beta\alpha'\beta'} = \rho_{\alpha\alpha'}\rho_{\beta\beta'} - \rho_{\alpha\beta'}\rho_{\beta\alpha'} = \mathcal{A}_{\alpha\beta}\rho_{\alpha\alpha'}\rho_{\beta\beta'} \tag{14.28}$$

und

$$< \alpha\beta|v|\alpha'\beta' >_{\mathcal{A}}=< \alpha\beta|v|\alpha'\beta' > - < \alpha\beta|v|\beta'\alpha' > \tag{14.29}$$

für das antisymmetrische Matrixelement der Wechselwirkung v.

Die Gleichungen (14.24) und (14.25) bilden den Ausgangspunkt für die weiterhin zu betrachtenden **kinetischen Theorien**; sie sind vollständig antisymmetrisch in den Matrixelementen, geschlossen in ρ und c_2 und erlauben die quantenmechanische Beschreibung von Fermionsystemen geringer Dichte oder schwacher Restwechselwirkung weit ab vom Gleichgewicht. Wie im nächsten Abschnitt zu zeigen sein wird, erfüllen sie die Erhaltungssätze von Fermionenzahl, Impuls, Drehimpuls sowie totaler Energie.

14.4 Erhaltungssätze

i) Teilchenzahlerhaltung

Die Teilchenzahl des Systems ist gegeben durch die Spur von ρ oder in der diskreten Basis durch

$$N(t) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha\alpha}(t). \tag{14.30}$$

Ableiten nach der Zeit und Einsetzen der Bewegungsgleichung für $\rho_{\alpha\alpha}(t)$ ergibt

$$\frac{d}{dt}\; N(t) = \sum_{\alpha} \dot{\rho}_{\alpha\alpha}(t) = -\frac{i}{\hbar}\{\sum_{\alpha\lambda}[h_{\alpha\lambda}\rho_{\lambda\alpha} - \rho_{\alpha\lambda}h_{\lambda\alpha}] \tag{14.31}$$

$$+ \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda}[< \alpha\beta|v|\gamma\lambda > C_{\gamma\lambda\alpha\beta} - C_{\alpha\beta\gamma\lambda} < \gamma\lambda|v|\alpha\beta >]\} = 0,$$

wie man leicht durch Umbenennen der Summationsindizes sieht. Damit ist die Teilchenzahl immer eine Erhaltungsgröße.

ii) Impuls- (Drehimpuls)-Erhaltung
Der Erwartungswert des Gesamtimpulses des Systems ist gegeben durch

$$< \mathbf{P} >= Sp(\mathbf{p}\ \rho) = \sum_{\alpha} < \alpha|\mathbf{p}\ \rho|\alpha >= \sum_{\alpha\lambda} < \alpha|\mathbf{p}|\lambda > \rho_{\lambda\alpha}, \tag{14.32}$$

da der Impuls $\mathbf{p}$ ein Einteilchenoperator ist. Zum Beweis der Impulserhaltung bildet man die Zeitableitung von (14.32) und setzt erneut die Bewegungsgleichung für $\rho_{\lambda\alpha}(t)$ ein;

$$i\hbar\frac{d}{dt} < \mathbf{P} >= \sum_{\alpha\lambda} < \alpha|\mathbf{p}|\lambda > i\hbar\dot{\rho}_{\lambda\alpha} \tag{14.33}$$

$$= \sum_{\alpha\lambda\lambda'} < \alpha|\mathbf{p}|\lambda > [h_{\lambda\lambda'}\rho_{\lambda'\alpha} - \rho_{\lambda\lambda'}h_{\lambda'\alpha}]$$

$$+ \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda\lambda'} < \alpha|\mathbf{p}|\lambda > [< \lambda\beta|v|\lambda'\gamma > C_{\lambda'\gamma\alpha\beta} - C_{\lambda\beta\lambda'\gamma} < \lambda'\gamma|v|\alpha\beta >] = 0,$$

wie man erneut durch Umbenennen der Summationsindizes zeigt. Analog zum Impuls $\mathbf{P}$ beweist man auch die Erhaltung des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{L}$, der sich aus der Summe der Einteilchendrehimpulse $\mathbf{l}_i$ zusammensetzt, unter der Voraussetzung $[v, \mathbf{l}_i] = 0$.

iii) Energieerhaltung
Für jedes abgeschlossene System (hier $U^0 \equiv 0$) muß die Gesamtenergie eine Erhaltungsgröße darstellen. Sie setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \sum_{\alpha\lambda} < \alpha|t|\lambda > \rho_{\lambda\alpha}, \tag{14.34}$$

der Energie des *Mittleren Feldes*

$$E_{MF} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\alpha'\lambda\lambda'} \rho_{\alpha\alpha'} < \alpha'\lambda'|v|\alpha\lambda >_{\mathcal{A}} \rho_{\lambda\lambda'}, \tag{14.35}$$

sowie der Korrelationsenergie

$$E_{Kor} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\alpha'\lambda\lambda'} < \alpha\lambda|v|\alpha'\lambda' > C_{\alpha'\lambda'\alpha\lambda}. \tag{14.36}$$

Da die Gesamtenergie ein Zweiteilchenoperator ist, benötigt man nun zum Beweis der Energieerhaltung die explizite Bewegungsgleichung für die Matrixelemente von $C_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$, d.h.

$$\frac{d}{dt}\ E = \frac{d}{dt}\{E_{kin} + E_{MF} + E_{Kor}\} \tag{14.37}$$

$$= \sum_{\alpha\lambda} < \alpha|t|\lambda > \dot{\rho}_{\lambda\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\alpha'\lambda\lambda'} < \alpha'\lambda'|v|\alpha\lambda >_{\mathcal{A}} [\dot{\rho}_{\lambda\lambda'}\rho_{\alpha\alpha'} + \rho_{\lambda\lambda'}\dot{\rho}_{\alpha\alpha'}]$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\alpha'\lambda\lambda'} < \alpha'\lambda'|v|\alpha\lambda > \dot{C}_{\alpha\lambda\alpha'\lambda'} = ... = 0,$$

wie durch Einsetzen von $\dot{\rho}$ aus (14.24) und $\dot{C}$ aus (14.25) nach kürzerer Rechnung ersichtlich wird. Damit ist auch die Energie für alle Zeiten eine Erhaltungsgröße im Rahmen der gekoppelten Gleichungen (14.24) und (14.25).

Bemerkung: Die hier gezeigten Erhaltungssätze gelten auch für die nicht- störungstheoretischen gekoppelten Gleichungen (14.20) und (14.21) (in denen Terme der Ordnung $v \cdot c_2$ nicht vernachlässigt werden), die vor allem in der Physik der starken Wechselwirkung eine besondere Rolle spielen.

14.5 Die Vlasov Gleichung

Um den physikalischen Gehalt der Gleichungen (14.24) und (14.25) näher zu verdeutlichen, betrachten wir zunächst Gleichung (14.24) im Grenzfall $C_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \equiv 0$, d.h.

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\rho_{\alpha\alpha'} + \frac{i}{\hbar}[\sum_{\lambda} h_{\alpha\lambda}\rho_{\lambda\alpha'} - \rho_{\alpha\lambda}h_{\lambda\alpha'}] = 0, \tag{14.38}$$

und transformieren auf die Ortsdarstellung $\rho(\mathbf{x},\mathbf{x}';t) =< \mathbf{x}|\rho(t)|\mathbf{x}' >$. Um die Notation zu vereinfachen, lassen wir im folgenden (wie in (14.38)) die expliziten Indizes für Spin (Isospin etc.) weg, da sie für die physikalischen Betrachtungen zunächst ohne Bedeutung sind.

Weiterhin beschränken wir uns auf lokale Potential $U(\mathbf{x};t)$, die sowohl aus einem äußeren Feld $U^0(\mathbf{x};t)$ bestehen können als auch durch die Selbstwechselwirkung der Fermionen $U^s(\mathbf{x},t)$ (siehe (14.17)),

$$U(\mathbf{x};t) = U^0(\mathbf{x};t) + \sum_{Spin,\ Isospin} \int d^3x_2 v(\mathbf{x}-\mathbf{x}_2)\rho(\mathbf{x}_2,\mathbf{x}_2;t), \tag{14.39}$$

wobei der Austauschterm der Wechselwirkung (Fock-Term) der Einfachheit halber vernachlässigt wurde.
In der Ortsraumdarstellung für lokale Potentiale $U(\mathbf{x};t)$ lautet (14.38) wie folgt,

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\rho(\mathbf{x},\mathbf{x}';t) + \frac{i}{\hbar}\{\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_x^2 + U(\mathbf{x};t) - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{x'}^2 - U(\mathbf{x}';t)\}\rho(\mathbf{x},\mathbf{x}';t) = 0, \tag{14.40}$$

was das Verständnis allerdings noch nicht sonderlich erleichtert. Zweckmäßigerweise transformiert man noch auf die Phasenraumdarstellung mittels einer Wigner-Transformation

$$\rho(\mathbf{r},\mathbf{p};t) = \int d^3s\ \exp(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{s})\ \rho(\mathbf{r}+\mathbf{s}/2,\mathbf{r}-\mathbf{s}/2;t) \tag{14.41}$$

mit

$$\mathbf{x} = \mathbf{r}+\mathbf{s}/2, \quad \mathbf{x}' = \mathbf{r}-\mathbf{s}/2 \quad \text{oder } \mathbf{r} = (\mathbf{x}+\mathbf{x}')/2, \quad \mathbf{s} = \mathbf{x}-\mathbf{x}'. \tag{14.42}$$

Die quantenmechanische Phasenraumdichte $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$ geht im klassischen Grenzfall über in die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen am Ort $\mathbf{r}$ mit Impuls $\mathbf{p}$ zur Zeit t zu finden. Unabhängig vom klassischen Limes liefert die Integration von (14.41) über den Impuls

$$\rho(\mathbf{r}; t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \; \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) \tag{14.43}$$

die Ortsraumdichte $\rho(\mathbf{r}; t)$, während Integration über den Ort die Impulsraumdichte $\rho(\mathbf{p}; t)$ liefert,

$$\rho(\mathbf{p}; t) = \int d^3r \; \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t); \tag{14.44}$$

der Faktor $1/(2\pi\hbar)^3 = h^{-3}$ in (14.43) ist dabei verantwortlich für die Quantisierung im Phasenraum pro intrinsischem Freiheitsgrad der Teilchen (Spin, Isospin, etc).

Bemerkung: Die Wignertransformierte (14.41) ist für quantenmechanische Systeme im allgemeinen nicht eine positiv definite Funktion auf den reellen Zahlen, sondern ein hermitescher Operator mit komplexen Werten in der Phasenraumdarstellung. Für Systeme hinreichend großer Teilchenzahl werden allerdings die Imaginärteile von $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$ beliebig klein, so daß man von einer Annäherung an den klassischen Grenzfall sprechen kann.

Führt man nun eine Wignertransformation von (14.40) durch, so erhält man nach wenigen Zeilen unter Verwendung von $\nabla^2_{\mathbf{r}+\mathbf{s}/2} - \nabla^2_{\mathbf{r}-\mathbf{s}/2} = 2\nabla_{\mathbf{s}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}$ und partieller Integration [ÜB]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) \tag{14.45}$$

$$+\frac{i}{\hbar} \int d^3s \; \exp(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{s})[U(\mathbf{r} + \mathbf{s}/2; t) - U(\mathbf{r} - \mathbf{s}/2; t)] \; \rho(\mathbf{r} + \mathbf{s}/2, \mathbf{r} - \mathbf{s}/2; t) = 0.$$

Diese Gleichung ist aufgrund der Unitarität der Wigner Transformation äquivalent zu (14.40). In (14.45) kann man nun für den Fall kleiner 3. Ableitungen von $U(\mathbf{r}; t)$ im Ortsraum die Näherung

$$[U(\mathbf{r} + \mathbf{s}/2) - U(\mathbf{r} - \mathbf{s}/2)] \approx \mathbf{s} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \tag{14.46}$$

einsetzen — was für den harmonischen Oszillator exakt ist — und erhält nach partieller Integration die **Vlasov Gleichung**:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) - \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}; t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) = 0. \tag{14.47}$$

Sie ist äquivalent zu

$$\frac{d}{dt} \rho = 0 = \{\frac{\partial}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}}\} \; \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t), \tag{14.48}$$

woraus durch Vergleich mit (14.47) die klassischen Bewegungsgleichungen für $\dot{\mathbf{r}}$ und $\dot{\mathbf{p}}$ folgen,

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p}}{m}\; ; \quad \dot{\mathbf{p}} = -\nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}; t). \tag{14.49}$$

Folglich ist im Limes $A \to \infty$ die Distribution

$$\rho_t(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^{N \cdot A} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t))\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t)) \tag{14.50}$$

eine Lösung der Vlasov Gleichung (14.47), falls $\mathbf{r}_i(t)$, $\mathbf{p}_i(t)$ Lösungen der klassischen Bewegungsgleichungen (14.49) sind.

Der Ansatz (14.50) mit (14.49) wird in der Physik allgemein als **Testteilchen-Methode** bezeichnet und erlaubt die dynamische Simulation von Vielteilchensystemen in einem zeitabhängigen (selbstkonsistenten) mittleren Feld $U(\mathbf{r}; t)$, das durch die Zweiteilchen-Wechselwirkung $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)$ in (14.39) aufgebaut wird.

Wie man leicht zeigt, erhält die Vlasov Gleichung wiederum die Teilchenzahl, den Gesamtimpuls und Drehimpuls sowie die totale Energie. Allerdings werden Relaxationsphänomene im Rahmen von (14.47) nicht korrekt beschrieben, da diese vorwiegend auf den hier vernachlässigten 2-Teilchen Korrelationen beruhen.

14.6 Der Stoßterm nach Uehling-Uhlenbeck

Während die Ableitung der Vlasov Gleichung in Kap. 14.5 noch relativ einfach durchzuführen war, erfordert der **Stoßterm** in (14.20)

$$I(11'; t) := -\frac{i}{\hbar} Sp_{(2=2')}[v(12), c_2(12, 1'2'; t)] \tag{14.51}$$

oder in einer Einteilchenbasis

$$I_{\alpha\alpha'}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\beta} \sum_{\lambda\gamma} \{< \alpha\beta|v|\lambda\gamma > C_{\lambda\gamma\alpha'\beta} - C_{\alpha\beta\lambda\gamma} < \lambda\gamma|v|\alpha'\beta >\} \tag{14.52}$$

die explizite Kenntnis der 2-Teilchen Korrelationsfunktion in einer beliebigen Basis $|\alpha>$.

Zu ihrer Berechnung verwenden wir zunächst zweckmäßigerweise eine diskrete Basis, in der der Einteilchen-Hamiltonoperator $h_{\alpha\lambda}(t)$ sowie insbesondere $\rho_{\alpha\alpha'}(t)$ diagonal ist, d.h.

$$h_{\alpha\lambda}(t) \approx \epsilon_\alpha(t)\delta_{\alpha\lambda}; \quad \rho_{\alpha\alpha'}(t) = n_\alpha(t)\delta_{\alpha\alpha'}. \tag{14.53}$$

In dieser Basis reduziert sich die Bewegungsgleichung für die Entwicklungskoeffizienten $C_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(t)$ nach (14.25) zu:

$$\begin{aligned}
&\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - [\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \epsilon_{\alpha'} - \epsilon_{\beta'}]\} C_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(t) \qquad (14.54)\\
&= \sum_{\lambda\gamma} \{< \alpha\beta|Q^= v|\lambda\gamma > (\rho_{20})_{\lambda\gamma\alpha'\beta'} - (\rho_{20})_{\alpha\beta\lambda\gamma} < \lambda\gamma|vQ^=|\alpha'\beta' >\}\\
&=< \alpha\beta|v|\alpha'\beta' >_{\mathcal{A}} [n_{\alpha'}n_{\beta'}(1 - n_\alpha - n_\beta) - n_\alpha n_\beta(1 - n_{\alpha'} - n_{\beta'})]\\
&=:< \alpha\beta|V_B(t)|\alpha'\beta' >,
\end{aligned}$$

wobei wir ausgenutzt haben, daß $Q^=$ in dieser Basis ebenfalls diagonal wird,

$$Q^=_{\alpha\beta\lambda\gamma} = \delta_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\gamma}[1 - n_\alpha - n_\beta]. \tag{14.55}$$

Gleichung (14.54) ist eine Differentialgleichung 1. Ordnung in der Zeit, die direkt integriert werden kann. Im Hinblick auf später (im Rahmen der Energieerhaltung von 2-Teilchenstößen) durchzuführende Näherungen setzen wir im folgenden bereits voraus, daß insbesondere die Einteilchenenergien $\epsilon_\alpha(t) \approx \epsilon_\alpha$ schwach veränderliche Funktionen der Zeit sind. – Diese Näherung ist insbesondere für die Elektronenzustände in Festkörpern wie auch für die Einteilchenzustände in einem hinreichend großen Normierungsvolumen sehr gut bzw. exakt erfüllt. – Für eine verschwindende homogene Lösung von (14.54) ist $C_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(t)$ dann gegeben durch

$$C_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' \ \exp\{-\frac{i}{\hbar}[\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \epsilon_{\alpha'} - \epsilon_{\beta'}](t-t')\} \cdot < \alpha\beta|V_B(t')|\alpha'\beta' >, \tag{14.56}$$

wie man leicht durch Einsetzen in (14.54) verifiziert.

Für die Diagonalelemente des Stoßterms (14.52) erhalten wir mit (14.56)

$$\begin{aligned} I_{\alpha\alpha}(t) &= -\frac{i}{\hbar}\sum_\beta\sum_{\lambda\gamma}\{< \alpha\beta|v|\lambda\gamma > C_{\lambda\gamma\alpha\beta} - C_{\alpha\beta\lambda\gamma} < \lambda\gamma|v|\alpha\beta >\} \qquad (14.57) \\ &= -\frac{1}{\hbar^2}\sum_\beta\sum_{\lambda\gamma}\int_{-\infty}^{t} dt'\{\exp\{-\frac{i}{\hbar}[\epsilon_\lambda + \epsilon_\gamma - \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta](t-t')\} \\ &\qquad \cdot < \alpha\beta|v|\lambda\gamma >< \lambda\gamma|V_B(t')|\alpha\beta > \\ &\quad - \exp\{-\frac{i}{\hbar}[\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \epsilon_\lambda - \epsilon_\gamma](t-t')\} < \alpha\beta|V_B(t')|\lambda\gamma >< \lambda\gamma|v|\alpha\beta >\} \\ &= \frac{1}{\hbar^2}\sum_\beta\sum_{\lambda\gamma}\int_{-\infty}^{t} dt' \ 2 \ \cos\{\frac{1}{\hbar}[\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \epsilon_\lambda - \epsilon_\gamma](t-t')\} \\ &\quad \cdot < \alpha\beta|v|\lambda\gamma >< \lambda\gamma|v|\alpha\beta >_{\mathcal{A}} [n_\lambda(t')n_\gamma(t')\bar{n}_\alpha(t')\bar{n}_\beta(t') - n_\alpha(t')n_\beta(t')\bar{n}_\lambda(t')\bar{n}_\gamma(t')] \end{aligned}$$

mit $\bar{n}_\alpha(t') = 1 - n_\alpha(t')$ und $V_B(t')$ aus (14.54).

Der letztere Ausdruck läßt sich weiterhin auswerten unter der Annahme, daß die Besetzungszahlen $n_\alpha(t') \approx n_\alpha(t)$ schwach veränderliche Funktionen der Zeit sind. In diesem Fall kann man für Systeme geringer Dichte oder schwacher Restwechselwirkung die Zeitintegration in (14.57) durchführen und erhält mit

$$\int_{-\infty}^{t} dt' \ \cos(\frac{1}{\hbar}[\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \epsilon_\lambda - \epsilon_\gamma](t-t')) \approx \hbar\pi \ \delta(\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \epsilon_\lambda - \epsilon_\gamma) \tag{14.58}$$

die Energieerhaltung im 2-Teilchenstoß. — Anschaulich bedeutet (14.58), daß die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen τ_s groß ist im Vergleich zu der konkreten Stoßzeit τ_c, so daß die mit dem Stoß verknüpfte Energieunschärfe $\Delta\epsilon \approx \hbar/\tau_s$ hinreichend klein wird. — Für die Diagonalelemente des Stoßterms erhalten wir damit

$$I_{\alpha\alpha}(t) \approx \frac{2\pi}{\hbar}\sum_\beta\sum_{\lambda\gamma}\delta(\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \epsilon_\lambda - \epsilon_\gamma) < \alpha\beta|v|\lambda\gamma >< \lambda\gamma|v|\alpha\beta >_{\mathcal{A}} \tag{14.59}$$

$$\cdot[n_\lambda n_\gamma \bar{n}_\alpha \bar{n}_\beta - n_\alpha n_\beta \bar{n}_\lambda \bar{n}_\gamma](t)$$

in der Basis $|\alpha>$, welche die Einteilchendichtematrix $\rho_{\alpha\alpha'}$ diagonalisiert.

Die weitere Auswertung von (14.59) führen wir nun durch für hinreichend ausgedehnte Systeme in der Basis ebener Wellen $|\alpha> \sim \exp\{i\mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{r}\}$, so daß die Dichtematrix ρ diagonal im Impuls $\hbar\mathbf{p}$ wird;

$$\rho(\mathbf{p},\mathbf{p}') = \int d^3r \ \exp\{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}\} \ \varphi(\mathbf{p})\varphi^*(\mathbf{p}') = (2\pi)^3\delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}')n(\mathbf{p}). \tag{14.60}$$

In (14.60) hat damit $n(\mathbf{p})$ die physikalische Bedeutung einer Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand mit Wellenzahl $\mathbf{p}$ (oder Impuls $\hbar\mathbf{p}$).

Weiterhin nehmen wir der Einfachheit halber an, daß die Matrixelemente der Wechselwirkung v in (14.59) unabhängig vom Spin σ (und Isospin τ) sind als auch Spin und Isospin nicht ändern, d.h. in der Ortsraumdarstellung gelte:

$$< \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\sigma_1\sigma_2\tau_1\tau_2|v|\sigma_{1'}\sigma_{2'}\tau_{1'}\tau_{2'}\mathbf{r}_{1'}\mathbf{r}_{2'} >= \delta_{\sigma_1\sigma_{1'}}\delta_{\sigma_2\sigma_{2'}}\delta_{\tau_1\tau_{1'}}\delta_{\tau_2\tau_{2'}} \tag{14.61}$$

$$\cdot\delta(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_{1'})\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_{2'})v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2),$$

oder in der Impulsraumdarstellung

$$< \mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\sigma_1\sigma_2\tau_1\tau_2|v|\sigma_{1'}\sigma_{2'}\tau_{1'}\tau_{2'}\mathbf{p}_{1'}\mathbf{p}_{2'} >= \delta_{\sigma_1\sigma_{1'}}\delta_{\sigma_2\sigma_{2'}}\delta_{\tau_1\tau_{1'}}\delta_{\tau_2\tau_{2'}} \tag{14.62}$$

$$\cdot(2\pi)^3\delta(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_{1'}-\mathbf{p}_{2'})v(\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_{2'}),$$

welche die Impulserhaltung im 2-Teilchenstoß zum Ausdruck bringt.

Unter den obigen Annahmen können wir den Ausdruck (14.59) unmittelbar auswerten und erhalten mit $\epsilon(\mathbf{p}) = \hbar^2/2m \ \mathbf{p}^2$

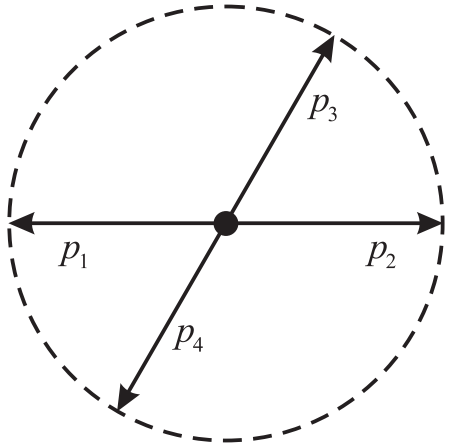
$$I(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_1;t) = \frac{2\pi}{\hbar}(2s+1)(2\tau+1)\frac{1}{(2\pi)^9}\int d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 \tag{14.63}$$

$$\delta(\frac{\hbar^2}{2m}[p_1^2+p_2^2-p_3^2-p_4^2])\delta(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_3-\mathbf{p}_4)(2\pi)^6\delta(\mathbf{p}_3+\mathbf{p}_4-\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)v(\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_4)v_{\mathcal{A}}(\mathbf{p}_4-\mathbf{p}_2)$$

$$\{n(\mathbf{p}_3;t)n(\mathbf{p}_4;t)\bar{n}(\mathbf{p}_1;t)\bar{n}(\mathbf{p}_2;t) - n(\mathbf{p}_1;t)n(\mathbf{p}_2;t)\bar{n}(\mathbf{p}_3;t)\bar{n}(\mathbf{p}_4;t)\}.$$

Gleichung (14.63) beschreibt Streuprozesse $\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2 \to \mathbf{p}_3+\mathbf{p}_4$ ('loss'-Term) sowie $\mathbf{p}_3+\mathbf{p}_4 \to \mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2$ ('gain'-Term) unter Energie- und Impulserhaltung (siehe Skizze):
Weiterhin dürfen die durch die Impulse $\mathbf{p}_3$, $\mathbf{p}_4$ beschriebenen Endzustände (für die 'loss'-Terme) bzw. $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ (für die 'gain'-Terme) nicht vollständig besetzt sein aufgrund der Faktoren $\bar{n}(\mathbf{p}_i;t)$, welche das Pauli Prinzip für Fermionen beinhalten.

Die Faktoren $(2s+1)$ für die Summation über Spin von Teilchen 2 und $(2\tau+1)$ für die Summation über Isospin (oder weitere innere Freiheitsgrade) von Teilchen 2 fassen wir zusammen in einen Faktor g; im Falle von Elektronen haben wir $(s=1/2,\ \tau=0)$ $g=2$, während für Nukleonen $(s=1/2,\ \tau=1/2)$ $g=4$ resultiert.



Beispiel für einen Stoßprozess $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \to \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4$ im Schwerpunktsystem unter Erhaltung von Energie und Impuls.

Der Zusammenhang mit 2-Teilchenstreuprozessen wird unmittelbar deutlich, wenn wir das Produkt $v \cdot v_{\mathcal{A}}$ mit dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ in Born'scher Näherung (vgl. Quantentheorie) in Verbindung bringen,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_4) = \frac{m^2}{(16\pi^2\hbar^4)} v(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_4) v_{\mathcal{A}}(\mathbf{p}_4 - \mathbf{p}_2), \tag{14.64}$$

was auf

$$I(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1'; t) = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_1') \frac{16\pi^2\hbar^3}{m^2} \frac{g}{(2\pi)^5} \int d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 \tag{14.65}$$
$$\delta(\frac{\hbar^2}{2m}[p_1^2 + p_2^2 - p_3^2 - p_4^2])\ \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4)\ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_4)$$
$$\{n(\mathbf{p}_3; t) n(\mathbf{p}_4; t) \bar{n}(\mathbf{p}_1; t) \bar{n}(\mathbf{p}_2; t) - n(\mathbf{p}_1; t) n(\mathbf{p}_2; t) \bar{n}(\mathbf{p}_3; t) \bar{n}(\mathbf{p}_4; t)\}$$

führt, wobei wir in einer der beiden δ-Funktionen im Impuls die Hilfsvariable $\mathbf{p}_1'$ eingeführt haben. Gleichung (14.65) läßt sich weiter vereinfachen, indem wir (nach Transformation auf Relativ- und Schwerpunktsimpulse) über die δ-Funktionen in (14.65) integrieren. Mit dem Betrag der Relativgeschwindigkeit

$$v_{12} = \frac{\hbar}{m} |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2| \tag{14.66}$$

erhalten wir schließlich [ÜB]

$$I(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1'; t) = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_1') \frac{g}{(2\pi)^3} \int d^3p_2 \int d\Omega\ v_{12} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_4) \tag{14.67}$$
$$\{n(\mathbf{p}_3; t) n(\mathbf{p}_4; t) \bar{n}(\mathbf{p}_1; t) \bar{n}(\mathbf{p}_2; t) - n(\mathbf{p}_1; t) n(\mathbf{p}_2; t) \bar{n}(\mathbf{p}_3; t) \bar{n}(\mathbf{p}_4; t)\},$$

wobei Ω den Streuwinkel im Schwerpunktsystem bezeichnet und zu beachten ist, daß die Impulse $\mathbf{p}_3$ und $\mathbf{p}_4$ nach wie vor über Energie- und Impulserhaltung mit $\mathbf{p}_1$ und $\mathbf{p}_2$ verknüpft sind.

Den Übergang von der hier untersuchten Impulsraumdarstellung zur Phasenraumdarstellung (siehe Kap. 14.5) erfolgt nun durch eine inverse Wigner- Transformation,

$$I(\mathbf{r},\mathbf{p};t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3q \;\exp\{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\} I(\mathbf{p}+\mathbf{q}/2,\mathbf{p}-\mathbf{q}/2;t) \tag{14.68}$$

$$= \int d^3q \;\exp\{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\}\delta(\mathbf{q}) I_{coll}(\mathbf{p};t) = I_{coll}(\mathbf{p};t)$$

$$= \frac{g}{(2\pi)^3}\int d^3p_2 \int d\Omega \; v_{12}\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_4)$$

$$\{n(\mathbf{p}_3;t)n(\mathbf{p}_4;t)\bar{n}(\mathbf{p}_1;t)\bar{n}(\mathbf{p}_2;t) - n(\mathbf{p}_1;t)n(\mathbf{p}_2;t)\bar{n}(\mathbf{p}_3;t)\bar{n}(\mathbf{p}_4;t)\},$$

womit wir das Endresultat für alle weiteren Anwendungen erreicht haben.

Im Falle des thermodynamischen Gleichgewichts (für $t \to \infty$), d.h. $I_{coll}(\mathbf{p};t) \to 0$ für alle $\mathbf{p}$, erfüllt die Fermi Verteilung $n(\epsilon)$ (11.1) die notwendige Bedingung

$$\{n(\mathbf{p}_3;t)n(\mathbf{p}_4;t)\bar{n}(\mathbf{p}_1;t)\bar{n}(\mathbf{p}_2;t) - n(\mathbf{p}_1;t)n(\mathbf{p}_2;t)\bar{n}(\mathbf{p}_3;t)\bar{n}(\mathbf{p}_4;t)\} = 0 \tag{14.69}$$

und ist damit Lösung von (14.68) für $I_{coll} = 0$.

Beweis:
Mit $\epsilon(\mathbf{p}) = \hbar^2/2m\;\mathbf{p}^2$ und die für die Fermi Verteilung für alle β und μ gültige Identität

$$\bar{n}(\epsilon) = 1 - n(\epsilon) = \frac{\exp\{\beta(\epsilon-\mu)\}}{1+\exp\{\beta(\epsilon-\mu)\}} \tag{14.70}$$

führt (14.69) auf die Bedingung

$$\exp\{\beta(\epsilon(\mathbf{p}_1)-\mu)\}\exp\{\beta(\epsilon(\mathbf{p}_2)-\mu)\} - \exp\{\beta(\epsilon(\mathbf{p}_3)-\mu)\}\exp\{\beta(\epsilon(\mathbf{p}_4)-\mu) = 0, \tag{14.71}$$

welche äquivalent ist zu

$$\exp\{\beta(\epsilon(\mathbf{p}_1)+\epsilon(\mathbf{p}_2))\} = \exp\{\beta(\epsilon(\mathbf{p}_3)+\epsilon(\mathbf{p}_4)\}. \tag{14.72}$$

Diese letztere Indentität ist nach (14.65) jedoch aufgrund der Energieerhaltung im 2-Teilchenstoß (d.h. $\delta(\epsilon(\mathbf{p}_1)+\epsilon(\mathbf{p}_2)-\epsilon(\mathbf{p}_3)-\epsilon(\mathbf{p}_4)))$ immer erfüllt, womit die obige Aussage bewiesen ist.

14.7 Die Vlasov-Uehling-Uhlenbeck Gleichung

Mit den Ergebnissen von Kap. 14.5 und Kap. 14.6 können wir nun den semiklassischen Limes der Gleichung (14.24) in der Phasenraumdarstellung angeben, wenn wir $n(\mathbf{p};t)$ mit der lokalen Phasenraum-Besetzungswahrscheinlichkeit $\rho(\mathbf{r},\mathbf{p};t)$ bei hinreichend ausgedehnten Systemen identifizieren. Die Kombination der Vlasov Gleichung (14.47) und des Stoßterms I_{coll} (14.68) liefert dann die **V**lasov-**U**ehling-**U**hlenbeck (**VUU**) Gleichung, die in der Literatur auch unter den Namen Vlasov-Nordheim oder Boltzmann-Uehling-Uhlenbeck Gleichung bekannt ist,

$$\{\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} - \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1}\} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1; t) = I_{coll}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1; t) \tag{14.73}$$

$$= \frac{g}{(2\pi)^3} \int d^3p_2 \int d\Omega \; v_{12} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_4)$$

$$\{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}_3; t)\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}_4; t)\bar{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1; t)\bar{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2; t) - \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1; t)\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2; t)\bar{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_3; t)\bar{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_4; t)\},$$

welche die Zeitentwicklung eines Systems von Fermionen unter dem Einfluß eines zeitabhängigen selbstkonsistenten mittleren Feldes $U(\mathbf{r}; t)$ sowie Energie- und Impulserhaltenden 2-Teilchenstößen beschreibt. Sie dient als Ausgangsbasis für verschiedene Testteilchen-Simulationen in der Festkörper-, Atom- und Kernphysik und hat entscheidend zum Verständnis der Dynamik von Fermi-Systemen weit ab vom Gleichgewicht beigetragen.

Bemerkung:
Im Falle von klassischen Teilchen vereinfacht sich (14.73) insoweit, daß die Pauli-Blocking Faktoren $\bar{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_i; t) = 1$ gesetzt werden und die Antisymmetrisierung im Wirkungsquerschnitt (14.64) vernachlässigt wird. Die weitere Näherung $\nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}; t) = 0$ liefert dann die **Boltzmann Gleichung**

$$\{\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}\} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1; t) = \frac{g}{(2\pi)^3} \int d^3p_2 \int d\Omega \; v_{12} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) \tag{14.74}$$

$$\cdot \{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}_3; t)\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}_4; t) - \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1; t)\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2; t)\},$$

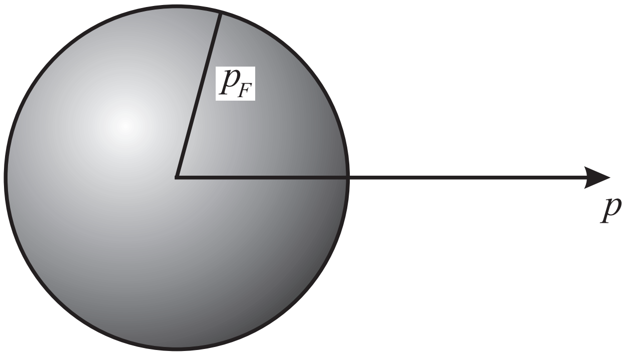
die zur Beschreibung der Dynamik klassischer Gasteilchen verwendet wird.

14.8 Stoßraten, mittlere freie Weglänge

Um eine Abschätzung der Zeitskalen zu erhalten, die für ein Erreichen der Gleichgewichtskonfiguration oder des statistischen Gleichgewichts notwendig sind, betrachten wir den Spezialfall eines Teilchens mit Impuls $\mathbf{p}$, welches in einem hinreichend (bzw. unendlich) großen und homogenen Fermi-System propagiert, das für Temperatur $T = 0$ im Impulsraum durch eine Fermikugel mit Radius p_F dargestellt werden kann. Einen solchen Fall kann man experimentell dadurch realisieren, daß man entweder ein Elektron auf einen metallischen Festkörper oder auch ein Proton auf einen *großen* Atomkern wie *Pb* schießt. Die entsprechende Konfiguration im Impulsraum ist in der folgenden Skizze dargestellt: Aufgrund der Homogenität des Systems hängt die Phasenraumdichte nicht vom Ort $\mathbf{r}$ ab und die Änderung der Besetzungszahl des Zustandes mit Impuls $\mathbf{p}$ aufgrund von Stoßprozessen von $\mathbf{p}$ mit $\mathbf{p}_2$ wird beschrieben durch den 'loss'-Term

$$\frac{d}{dt} \, n(\mathbf{p}; t) = -\frac{g}{(2\pi)^3} \int d^3p_2 \int d\Omega \; v_{12} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p} + \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_4) \tag{14.75}$$

$$n(\mathbf{p}; t) n(\mathbf{p}_2) \bar{n}(\mathbf{p}_3) \bar{n}(\mathbf{p}_4),$$



Beispiel für die Impulsraumkonfiguration bei der Streuung von einem Proton mit Impuls p an einem 'Atomkern' mit Fermi-Impuls p_F.

wobei die Rückwirkung der Streuprozesse auf das System vernachlässigt wurde. Wegen der Linearität von (14.75) in $n(\mathbf{p};t)$ können wir auch schreiben

$$\frac{d}{dt}\, n(\mathbf{p};t) = -\frac{1}{\tau_r(\mathbf{p})} n(\mathbf{p};t) \tag{14.76}$$

mit der **Stoßrate**

$$\tau_r(\mathbf{p})^{-1} = \frac{g}{(2\pi)^3} \int d^3p_2 \int d\Omega\ v_{12} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}+\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_4) n(\mathbf{p}_2)\bar{n}(\mathbf{p}_3)\bar{n}(\mathbf{p}_4). \tag{14.77}$$

Die Größe $\tau_r(\mathbf{p})$ wird auch als **Relaxationszeit** bezeichnet, da die Lösung der Differential-Gleichung (14.76) mit der Randbedingung $n(\mathbf{p}; t = 0) = 1$ gegeben ist durch

$$n(\mathbf{p};t) = \exp\{-\frac{t}{\tau_r(\mathbf{p})}\}. \tag{14.78}$$

Die Relaxationszeit gibt daher an, innerhalb welcher Zeit ein Einteilchenzustand, der im thermodynamischen Gleichgewicht nicht besetzt ist, über Streuprozesse auf die Wahrscheinlichkeit $1/e$ abfällt.

Wie eine Betrachtung der obigen Skizze sofort verdeutlicht, ist wegen der Energierhaltung in 2-Teilchenstößen bei der Temperatur $T = 0$ die Relaxationszeit $\tau_r(\mathbf{p}) = \infty$ für alle $p < p_F$ aufgrund des Pauli-Blockings, d.h. trotz möglicherweise starker Wechselwirkung können die Teilchen im Grundzustand keine Stöße ausführen! Erst für $p > p_F$ öffnet sich der erlaubte Phasenraum und die Stoßrate wächst quadratisch (ohne Beweis) mit der Energie oberhalb der Fermienergie, d.h.

$$\tau_r(\epsilon(\mathbf{p}))^{-1} \sim \frac{(\epsilon(\mathbf{p}) - \epsilon_F)^2}{\epsilon_F^2} \tag{14.79}$$

mit $\epsilon_F = \hbar^2/2m\ p_F^2$. Für $p \gg p_F$ schließlich verliert das Pauli-Blocking an Bedeutung und wir erhalten das klassische Ergebnis für die Stoßrate mit $v = p/m =< v_{12} >$,

$$\tau_r(\mathbf{p})^{-1} \approx \frac{g}{(2\pi)^3} v \int d^3p_2 \int d\Omega\ \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}) n(\mathbf{p}_2) \tag{14.80}$$

$$= \frac{g}{(2\pi)^3} v \int d^3p_2 \; \sigma(\mathbf{p}) n(\mathbf{p}_2) = v \; \sigma(\mathbf{p}) \rho$$

mit der Dichte $\rho = g/(6\pi^2)p_F^3$. Im klassischen Grenzfall ist – wie zu erwarten – die Stoßrate direkt proportional zur Relativgeschwindigkeit v, dem totalen Querschnitt σ und der Dichte ρ des Systems.

Mit der für homogene Systeme gültigen Relation,

$$\frac{d}{dt} \, n(\mathbf{p}; t) = \mathbf{v} \; \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \, n(\mathbf{p}; \mathbf{r}), \tag{14.81}$$

erhalten wir alternativ

$$\frac{\partial}{\partial r} \, n(\mathbf{p}; \mathbf{r}) = -\frac{1}{\lambda(\mathbf{p})} n(\mathbf{p}; \mathbf{r}) \tag{14.82}$$

mit der **mittleren-freien-Weglänge**

$$\lambda(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sigma(\mathbf{p})\rho} \tag{14.83}$$

für klassische Teilchen.

Mit der VUU Gleichung (14.73) bzw. der Boltzmann Gleichung (14.74) ist damit der Rahmen abgesteckt für die Beschreibung von Fermi-Systemen bzw. klassischen Teilchen weit ab vom Gleichgewicht bis hin zum thermodynamischen Gleichgewicht für $t \to \infty$.

Ohne expliziten Beweis sei noch das vergleichbare Ergebnis für Bose-Systeme erwähnt: man setze in (14.73) $\bar{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) = 1 + \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$, wobei $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$ in diesem Fall die Phasenraumdichte der Bosonen darstellt. In Analogie zu Gleichung (14.69) ergibt sich dann als Gleichgewichtslösung die Bose-Verteilung (8.13).