

Skriptum zur Vorlesung

Transporttheorie /
Statistische Physik II /
Nonequilibrium Statistical Physics

Wintersemester: 1988/89, 1992/93, 1994/95, 1998/99

Sommersemester: 2005, 2009, 2020

Ulrich Eckern

Institut für Theorie der Kondensierten Materie, Universität Karlsruhe
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik
Lehrstuhl für Theoretische Physik II, Universität Augsburg

Vorwort

Die statistische Mechanik von Zuständen außerhalb des thermischen Gleichgewichts, die in dieser Vorlesung behandelt wird, stellt gegenwärtig eines der interessantesten Gebiete der theoretischen Physik dar. Es sollen unter anderem folgende Fragen behandelt werden: Wie reagiert ein makroskopisches System, wenn ein äußeres Feld angelegt wird? Wie lassen sich Fluktuationen im Rahmen von Gleichungen für makroskopische Größen sinnvoll berücksichtigen? Wie schnell erreicht ein System seinen Gleichgewichtszustand? Welche Rolle spielt der Zufall bei physikalischen Prozessen? Die Konzepte und Beschreibungen, die bei der Beantwortung dieser Fragen verwendet werden, sind vielfältig und können hier nur ansatzweise diskutiert werden. Zum Beispiel sei auf das Problem der Irreversibilität physikalischer Prozesse – trotz der Reversibilität der mikroskopischen Gleichungen – verwiesen.

In der Tat ist es ein äußerst schwieriges Problem, ausgehend von den mikroskopischen Bewegungsgleichungen, zum Beispiel der Gleichung für den Zustandsoperator, durch geeignete Mittelungsprozeduren die Gleichungen für makroskopische Größen herzuleiten. Eine Ausnahme bilden Zustände nahe dem Gleichgewicht (“lineare Antwort”); in Teil III der Vorlesung werden die Methoden diskutiert, wie sich die Antwortfunktionen mit Hilfe der mikroskopischen Physik berechnen lassen. Es ist aber offensichtlich, dass bei wechselwirkenden Teilchen numerische Methoden oder Näherungen zu einer praktischen Durchführung notwendig sind.

Im ersten Teil der Vorlesung wollen wir die zeitliche Entwicklung einer physikalischen Größe, die einen Makrozustand charakterisiert, als einen stochastischen Prozess betrachten (Brown’sche Bewegung), wobei der Einfluss der mikroskopischen Freiheitsgrade für den zufälligen Charakter verantwortlich ist. Durch Ausleihe von Resultaten für das Gleichgewicht und geeignete Erweiterungen lassen sich dann geschlossene Gleichungen angeben. In Teil II wird dieses Programm nochmals durchgeführt, im Rahmen der Erweiterung der Thermostatik zur Thermodynamik. Insbesondere ergeben sich, durch Rückgriff auf die Reversibilität der mikroskopischen Gleichungen (!), die Onsager’schen Relationen für die Transportkoeffizienten. Im dritten Teil wird untersucht, wie sich die Antwortfunktionen aus der mikroskopische Theorie berechnen lassen. Ein zentrales Resultat ist auch der enge Zusammenhang zwischen Fluktuationen und Dissipation. Im letzten Teil schließlich wird die Transportgleichung für verdünnte Gase und Elektronen in Metallen eingeführt, mit der sich unter anderem die in Teil II diskutierten Transportkoeffizienten in bestimmten Fällen berechnen lassen.

Ulrich Eckern, Wintersemester 1988/89

- Überarbeitung (Umstellung auf \LaTeX): Wintersemester 1994/95
- Im Corona-Sommersemester 2020 wurden das neue Kapitel V hinzugefügt und verschiedene Schreibfehler bereinigt: Herzlicher Dank an Axel Fünfhaus und Dylan Jones für die Unterstützung dabei!

Inhaltsverzeichnis

I. Stochastische Prozesse und Brown'sche Bewegung

§ 1 Historische Einleitung	1
§ 2 Zufallsbewegung	1
§ 3 Kontinuierliche Zufallszahlen	6
§ 4 Zentraler Grenzwertsatz	9
§ 5 Die lineare Langevin-Gleichung	11
§ 6 Das Feynman'sche Wegintegral	15
§ 7 Die nicht-lineare Langevin-Gleichung	19

II. Thermodynamik irreversibler Prozesse

§ 8 Thermostatik und Thermodynamik	23
§ 9 Theorie der Fluktuationen	25
§ 10 Langevin-Gleichung für mehrere physikalische Größen	28
§ 11 Zeitabhängige Ginzburg-Landau Theorie	31

III. Lineare Antwort-Theorie

§ 12 Statische Suszeptibilität	36
§ 13 Dynamische Suszeptibilität	40
§ 14 Kausalität, Stabilität, Fluktuation und Dissipation	45
§ 15 Summenregeln	49
§ 16 Lineare Antwort einfacher Metalle	52

IV. Kinetische Theorie

§ 17 Die Boltzmann'sche Transportgleichung für verdünnte Gase	58
§ 18 Erhaltungssätze	64
§ 19 Hydrodynamik mit Viskosität	67
§ 20 Kinetische Theorie einfacher Metalle; Leitfähigkeit	74
§ 21 Thermoelektrische Eigenschaften	80
§ 22 Quantenmechanische Übergangsraten	83
§ 23 Transportkoeffizienten bei Elektron-Phonon-Streuung	88

V. Quantenmechanik dissipativer Objekte

§ 24 Motivation	93
§ 25 Vom Modell zur effektiven Wirkung	94
§ 26 Tunnelaufspaltung	99
§ 27 Quantendynamik von Josephson-Kontakten	104

Literatur

1. R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume: Statistical Physics II – Nonequilibrium Mechanics (Springer, 1985).
2. C. W. Gardiner: Handbook of Stochastic Methods (Springer, 1983).
3. H. Risken: The Fokker-Planck Equation (Springer, 1984).
4. G. Röpke: Statistische Mechanik für das Nichtgleichgewicht (Physik-Verlag, 1987).
5. L. D. Landau, E. M. Lifschitz: Statistische Physik (Akademie-Verlag, 1979).
6. H. B. Callen: Thermodynamics (Wiley, 1960).
7. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: Solid State Physics (Holt, Rinehart and Winston, 1976).
8. K. Huang: Statistische Physik, insbesondere Bd. I, Thermodynamik und kinetische Theorie (Bibliographisches Institut, 1964).
9. J. Jäckle: Einführung in die Transporttheorie (Vieweg, 1978).
10. E. M. Lifschitz, L. P. Pitaevskij: Physikalische Kinetik (Akademie-Verlag, 1983).
11. J. M. Ziman: Principles of the Theory of Solids (Cambridge University Press, 1972).
12. P. L. Taylor: A Quantum Approach to the Solid State (Prentice-Hall, 1970).
13. A. Schmid: Skriptum zur Vorlesung Statistische Physik – Theorie E (Institut für Theorie der Kondensierten Materie, Universität Karlsruhe).

Literatur speziell zu Kapitel V

14. A. J. Leggett, Progr. Theor. Phys. (Suppl.) **69**, 80 (1980).
15. A. O. Caldeira, A. J. Leggett, Phys. Rev. Lett. **46**, 211 (1981); Ann. Phys. (New York) **149**, 374 (1983).
16. V. Ambegaokar, U. Eckern, G. Schön, Phys. Rev. Lett. **48**, 1745 (1982); Phys. Rev. B **30**, 6419 (1984).
17. S. Chakaravarty, Phys. Rev. Lett. **49**, 681 (1982).
18. A. J. Leggett et al., Rev. Mod. Phys. **59**, 1 (1995); Erratum: *ibid.* **67**, 725 (1995).
19. L. D. Landau, E. M. Lifschitz, Band III, Kapitel VII, §§ 46-50 & Aufgabe 3.
19. S. Coleman, Aspects of Symmetry. Selected Erice lectures, Chaps. 7.1 & 7.2, App. 1.
20. F. Guinea, V. Hakim, A. Muramatsu, Phys. Rev. B **32**, 4410 (1985).
21. M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, Chap. 3.8, esp. 3.8.4.
22. H. M. Jaeger, D. B. Haviland, A. M. Goldman, B. G. Orr, Phys. Rev. B **34**, 4920(R) (1986).

I Stochastische Prozesse und Brown'sche Bewegung

§ 1. Historische Einleitung

Im Jahre 1827 entdeckte der englische Botaniker *Brown* unter dem Mikroskop, dass auf Wasser schwimmender Pollen und auch andere feine Teilchen eine heftige, zufällige Zitterbewegung ausführen. In den folgenden Jahrzehnten setzte sich dann die Vorstellung durch, dass diese Bewegung mit der atomistischen Struktur der Materie zusammenhängt. Lange Zeit später (1905) gelang *Einstein* in seiner berühmten Arbeit "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen" die erste klare theoretische Erklärung, und er legte damit die Grundlage für die atomare Theorie der Materie. Einstein's Theorie überzeugte schließlich fast alle Kollegen, dass Wärme mit atomarer Bewegung in Verbindung zu bringen ist. Das historische Resultat:

$$D = \mu \cdot k_B T \propto k_B T / (\eta R) \quad (1)$$

wobei D die Diffusionskonstante des Brown'schen Teilchens, μ seine Beweglichkeit und T die Temperatur ist, erlaubt eine experimentelle Bestätigung dieses Zusammenhangs. (η und R bezeichnen die Viskosität der Flüssigkeit und den Radius des Brown'schen Teilchen.) Weiterhin ist $D = \mu k_B T$ ein erstes Beispiel für ein allgemeines Theorem der Statistischen Physik, nämlich das Fluktuations-Dissipations-Theorem, das die Korrelationen von Fluktuationen von physikalischen Größen mit ihrer Antwort auf ein externes Feld verknüpft.

Natürlich ist die Brown'sche Bewegung nicht auf die Bewegung kleiner Teilchen beschränkt, sondern ein sehr allgemeines Phänomen, das sich im Prinzip in Fluktuationen von allen gemessenen physikalischen Größen zeigt. Zwar sind die Schwankungen oft klein und können vernachlässigt werden, jedoch spiegeln sie andererseits die mikroskopische Struktur des untersuchten Systems wieder und können daher zu seiner Untersuchung verwendet werden.

Um nur ein weiteres Beispiel zu nennen: Die thermische Bewegung von Elektronen in elektrischen Stromkreisen führt zu Schwankungen der Ströme und Spannungen, die nach hinreichender Verstärkung als "weißes" Rauschen hörbar sind. In diesem Zusammenhang sei an die *Nyquist*-Formel erinnert,

$$\langle U^2 \rangle_{\Delta\omega} = 2R \cdot k_B T \cdot \Delta\omega \quad (2)$$

wobei U die Spannung im Frequenzintervall $\omega \dots \omega + \Delta\omega$, R der Widerstand und $\Delta\omega$ die Bandbreite ist.

§ 2. Zufallsbewegung

[a] Obwohl jeder ein intuitives Empfinden für Wahrscheinlichkeit hat, zum Beispiel vom Würfeln oder Kartenspielen, müssen wir für unsere Zwecke die Begriffe präzisieren. Wir bleiben für einen Moment bei der Brown'schen Bewegung und stellen uns vor, dass wir das Teilchen unter dem Mikroskop über ein Zeitintervall $0 < t < T$ beobachten, und seine Position

$x(t)$ aufzeichnen. (Der Einfachheit halber nehmen wir nur die Projektion auf die x-Achse.) Dann erhalten wir eine Kurve $x_1(t)$, und nach N -maliger Durchführung N Realisierungen

$$x_1(t), x_2(t), \dots, x_N(t) \quad (3)$$

Alle diese Kurven unterscheiden sich - die Bewegung ist nicht reproduzierbar, und wir können natürlich keine deterministischen Aussagen machen. Stattdessen fassen wir die Koordinate zum Zeitpunkt t , $\hat{x}(t)$, als eine zufällige oder stochastische Größe auf. Somit ist die Funktion $\hat{x}(t)$ eine zeitliche Folge von zufälligen Variablen, die man als *stochastischen Prozess* bezeichnet. Wird die Koordinate nicht kontinuierlich gemessen, sondern nur an bestimmten Zeitpunkten

$$0 < t_1 < t_2 \dots < t_n < T \quad (4)$$

so wird eine Realisierung durch n reelle Zahlen

$$x(t_1), x(t_2), \dots, x(t_n) \quad (5)$$

dargestellt. Eine derartige Folge wird auch als *Sequenz* bezeichnet, und der zugrundeliegende Ereignisraum ist dann der R^n . Um zum kontinuierlichen Fall zurückzugehen, kann man sich eine äquidistante Unterteilung vorstellen, $t_j = j \cdot \Delta t$, $\Delta t = T/(n + 1)$, und den Grenzfall $\Delta t \rightarrow 0$ betrachten.

[b] Zur Vereinfachung wollen wir zuerst den Fall betrachten, dass die zufälligen Größen $\hat{x}_1 \equiv \hat{x}(t_1), \hat{x}_2 \equiv \hat{x}(t_2), \dots$ nur diskrete Werte annehmen können, wie im allereinfachsten Fall, dem Werfen einer Münze, die Werte "Kopf" und "Zahl". Die Wahrscheinlichkeit einer Sequenz S können wir definieren, wenn wir das *Ensemble*, die Menge aller Realisierungen, betrachten. Dazu verschaffen wir uns N Kopien des System wie oben beschrieben ($N \rightarrow \infty$), und identifizieren die *Wahrscheinlichkeit* für eine Sequenz S mit der *relativen Häufigkeit*:

$$\mathcal{W}(S) = N_s/N \quad (6)$$

wobei N_s angibt, wie oft S im Ensemble auftritt. Natürlich gilt

$$0 \leq \mathcal{W}(S) \leq 1 \ ; \ \sum_S \mathcal{W}(S) = 1 \quad (7)$$

Wir führen jetzt einige Begriffe ein. Die *gemeinsame Wahrscheinlichkeit* für die stochastischen Größen $\hat{x}_1, \hat{x}_2, \dots, \hat{x}_n$ ist gegeben durch

$$W_n(x_n, \dots, x_1) = \mathcal{W}(\hat{x}_n = x_n, \dots, \hat{x}_1 = x_1) \quad (8)$$

das heißt gleich der Wahrscheinlichkeit, dass \hat{x}_1 den Wert x_1 hat, \hat{x}_2 den Wert x_2 hat, usw. Wir können auch sagen, dass die stochastische Funktion $\hat{x}(t)$ zum Zeitpunkt t_1 den Wert x_1 hat, usw., und weiter unten werden aus diesem Grunde die Zeitargumente t_n, \dots, t_1 explizit mit aufgeführt. Natürlich ist W_n normiert,

$$\sum_{x_1, \dots, x_n} W_n(\{x_j\}) = 1, \quad (9)$$

und es gilt die Reduktionsbeziehung

$$\sum_{x_k} W_n = W_{n-1} \quad (10)$$

wobei die Variable x_k , über die summiert wird, als Argument in W_{n-1} nicht auftaucht. Ferner sei F eine Funktion der Zufallsvariablen; dann ist der Mittelwert von F definiert als

$$\langle F(\hat{x}_n, \dots, \hat{x}_1) \rangle = \sum_{\{x_j\}} F(\{x_j\}) W_n(\{x_j\}) \quad (11)$$

Beispielsweise bezeichnet man die Größe

$$\langle \hat{x}_i \hat{x}_j \rangle \equiv \langle \hat{x}(t_i) \hat{x}(t_j) \rangle \quad (12)$$

oder auch die Version, bei der die jeweiligen Erwartungswerte abgezogen sind,

$$\langle (\hat{x}_i - \langle \hat{x}_i \rangle) (\hat{x}_j - \langle \hat{x}_j \rangle) \rangle, \quad (13)$$

als zeitliche Korrelationsfunktion des Prozesses $\hat{x}(t)$.

Eine wichtige Rolle spielen die *bedingten Wahrscheinlichkeiten*, zum Beispiel

$$P_n(x_n | x_{n-1}, \dots, x_1) \quad (14)$$

Diese Größe ist die Wahrscheinlichkeit, dass \hat{x}_n den Wert x_n hat unter der Bedingung, dass $\hat{x}_{n-1}, \dots, \hat{x}_1$ die festen Werte x_{n-1}, \dots, x_1 haben. Daher gilt:

$$W_n(x_n, \dots, x_1) = P_n(x_n | x_{n-1}, \dots, x_1) W_{n-1}(x_{n-1}, \dots, x_1) \quad (15)$$

In der Physik spielen *Markov-Prozesse* eine hervorragende Rolle. Dies sind Prozesse ohne "zeitliche Nachwirkung"; genauer gesagt, die Wahrscheinlichkeit für \hat{x}_n (Zeitpunkt t_n) hängt nur davon ab, welchen Wert \hat{x}_{n-1} (Zeitpunkt t_{n-1}) hat. Formal bedeutet dies, dass P_n von x_{n-2}, \dots, x_1 nicht abhängt, und wir setzen im Folgenden $P_2 \equiv P$. Dann folgt, für Markov-Prozesse:

$$\begin{aligned} W_n(x_n, \dots, x_1) &= P(x_n | x_{n-1}) W_{n-1}(x_{n-1}, \dots, x_1) \\ &= P(x_n | x_{n-1}) P(x_{n-1} | x_{n-2}) \dots P(x_2 | x_1) W_1(x_1) \end{aligned} \quad (16)$$

Somit ist ein Markov-Prozess vollständig festgelegt durch Angabe von W_1 und P ; letztere Größe bezeichnet man auch als Übergangswahrscheinlichkeit. Durch Summation der Beziehung

$$W_2(x_2, x_1) = P(x_2 | x_1) W_1(x_1) \quad (17)$$

über x_2 bzw. x_1 folgen sofort die Relationen

$$\sum_{x_2} P(x_2, t_2 | x_1, t_1) = 1 \quad (18)$$

und

$$W_1(x_2, t_2) = \sum_{x_1} P(x_2, t_2 | x_1, t_1) W_1(x_1, t_1) \quad (19)$$

wobei die Zeiten der Vollständigkeit halber eingefügt wurden. Es ist noch anzumerken: für zwei *statistisch unabhängige* Variablen \hat{x}_1, \hat{x}_2 gilt $W_2(x_2, x_1) = W_1(x_2)W_1(x_1)$, und damit auch $P(x_2|x_1) = W_1(x_2)$, mit entsprechender Verallgemeinerung für mehrere Größen.

[c] Wir wollen jetzt einen speziellen stochastischen Prozess $\hat{\xi}(t)$ betrachten derart, dass $\hat{\xi}_j \equiv \hat{\xi}(t_j)$ nur die Werte $+1$ und -1 annimmt, und zwar mit Wahrscheinlichkeit p den Wert $(+1)$, und mit Wahrscheinlichkeit $q = 1 - p$ den Wert (-1) . Außerdem sollen alle $\hat{\xi}_j$ statistisch unabhängig sein. Dann ergibt sich

$$\langle \hat{\xi}_j \rangle = p \cdot (+1) + q \cdot (-1) = p - q \quad (20)$$

und für die “zeitliche” Korrelation

$$\langle \hat{\xi}_i \hat{\xi}_j \rangle = \begin{cases} 1 & i = j \\ (p - q)^2 & i \neq j \end{cases} \quad (21)$$

D. h. für $i \neq j$ gilt $\langle \hat{\xi}_i \hat{\xi}_j \rangle = \langle \hat{\xi}_i \rangle \langle \hat{\xi}_j \rangle$: In diesem Fall sagt man, dass $\hat{\xi}(t)$ zu verschiedenen Zeiten nicht korreliert ist, $\langle \hat{\xi}_i \hat{\xi}_j \rangle - \langle \hat{\xi}_i \rangle \langle \hat{\xi}_j \rangle \propto \delta_{ij}$ (“weißes Rauschen”).

Mit Hilfe des stochastischen Prozesses $\hat{\xi}(t)$ lässt sich auf einfache Art eine Zufallsbewegung auf einem eindimensionalen Gitter (Gitterkonstante: a) erzeugen, die die wesentlichen Aspekte der Brown’schen Bewegung beinhaltet. Dazu betrachten wir die Gleichung

$$\hat{x}_j - \hat{x}_{j-1} = a \cdot \hat{\xi}_j \quad (22)$$

für $p = 1/2$ und geben als Startwert $\hat{x}_0 = \hat{x}(t_0) = x_0$ fest vor ($x_0 = a \times$ ganze Zahl). Für jede Realisierung $\{\xi_j\}$ lässt sich die Gleichung leicht iterieren, jedoch ist das nicht von Interesse. Vielmehr wollen wir die statistischen Eigenschaften des Prozesses $\hat{x}(t)$ [es handelt sich offensichtlich um einen Markov-Prozess] bestimmen. Wegen

$$\hat{x}_n = x_0 + a \sum_{j=1}^n \hat{\xi}_j \quad (23)$$

folgt sofort $\langle \hat{x}_n \rangle = x_0$, und

$$\langle (\hat{x}_n - x_0)^2 \rangle = a^2 \sum_{i,j} \langle \hat{\xi}_i \hat{\xi}_j \rangle = a^2 \cdot n \quad (24)$$

Das bedeutet, das Quadrat der Abweichung wächst im Mittel *linear* mit der Zeit, $t_n = t_0 + n \cdot \Delta t$. Wir betrachten noch die Übergangswahrscheinlichkeit, $P(x_n|x_0)$, das heißt die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen nach n Zeitschritten am Platz x_n zu finden unter der Bedingung $\hat{x}(t_0) = x_0$. Also sind n Schritte durchzuführen, von denen jeder Elementarschritt mit Wahrscheinlichkeit $1/2$ nach rechts oder nach links geht. Die Zahl der Schritte nach rechts sei $(n + \delta)/2$, die der Schritte nach links $(n - \delta)/2$. Da es auf die Reihenfolge nicht ankommt, folgt

$$P(x_n|x_0) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{\left(\frac{n+\delta}{2}\right)! \left(\frac{n-\delta}{2}\right)!} \quad (25)$$

wobei $x_n - x_0 = a \cdot \delta$ ist. Dies ist die bekannte Binomialverteilung im Spezialfall $p = q = 1/2$. Wir erkennen außerdem, dass die bedingte Wahrscheinlichkeit nur von der Zeitdifferenz $t_n - t_0$

abhängt; solche Prozesse heißen stationär. Genauer bezeichnet man stochastische Prozesse als *stationäre Prozesse*, wenn die gemeinsamen Wahrscheinlichkeiten $W_n(x_n, t_n; \dots x_1, t_1)$ invariant sind unter einer Verschiebung in der Zeit, das heißt unter der Ersetzung $t_j \rightarrow t_j + t^*$ für alle j . Als Konsequenz folgt auch: $W_1(x_1, t_1)$ hängt nicht von der Zeit ab. Die Definition der Stationarität ist natürlich nicht auf Markov-Prozesse beschränkt.

[d] Im Grenzfall großer Zeiten, genauer gesagt für $n \gg \delta \gg 1$ ($\delta \sim n^{1/2}$), lässt sich die Binomialverteilung aus [c] mit Hilfe der Stirling-Formel

$$\ln k! \simeq (k + \frac{1}{2}) \ln k - k + \ln(2\pi)^{1/2} \quad (26)$$

vereinfachen. Dann ergibt sich die Gauß-Verteilung,

$$P(x_n|x_0) \rightarrow \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\delta^2}{2n}\right) \quad (27)$$

wobei $\delta = (x_n - x_0)/a$ zu setzen ist, und $n = (t - t_0)/\Delta t$. Es ist konsistent, δ jetzt als kontinuierliche Variable zu betrachten; es gilt

$$\sum_{x_n} P(x_n|x_0) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\delta}{2} \cdot \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} e^{-\delta^2/2n} = 1 \quad (28)$$

wobei beim Übergang zum Integral zu beachten ist, dass δ nur geradzahlige Werte annimmt, wenn n gerade ist, und nur ungeradzahlige Werte für n ungerade. Wir lesen sofort ab:

$$\sum_{x_n} (x_n - x_0)^2 P(x_n|x_0) \rightarrow a^2 \cdot n \quad (29)$$

Schließlich sei die Diffusionskonstante D definiert über die Beziehung

$$\langle [\hat{x}(t) - \hat{x}(t_0)]^2 \rangle = 2D \cdot (t - t_0) \quad (30)$$

Durch Vergleich folgt $D = a^2/2\Delta t$.

[e] Erweiterte Modelle. Eine direkte Erweiterung ergibt sich, wenn $p \neq q$ ist. Dann treten zum Beispiel mit größerer Wahrscheinlichkeit Schritte nach rechts auf, und das Teilchen bewegt sich im Mittel mit der Geschwindigkeit

$$\langle \hat{v}_j \rangle = \langle \hat{x}_j - \hat{x}_{j-1} \rangle / \Delta t = a(p - q) / \Delta t \quad (31)$$

Mehrdimensionale Zufallsbewegungen lassen sich nach dem gleichen Schema erzeugen, zum Beispiel auf einem Gitter in der x-y-Ebene gemäß

$$\begin{aligned} \hat{x}_j &= \hat{x}_{j-1} + a\hat{\xi}_j \\ \hat{y}_j &= \hat{y}_{j-1} + a\hat{\eta}_j \end{aligned} \quad (32)$$

wobei $\{\hat{\xi}_j\}$, $\{\hat{\eta}_j\}$ zwei unabhängige stochastische Prozesse vom diskutierten Typ sind. In ein derartiges Modell lässt sich auch räumliche Unordnung einbauen, wenn zufällig unterbrochene Verbindungen zwischen Gitterplätzen eingeführt werden.

§ 3. Kontinuierliche Zufallszahlen

[a] Obige Definitionen und Begriffe werden jetzt verallgemeinert für den Fall, dass $\hat{x}(t)$ kontinuierliche Werte annehmen kann zwischen $-\infty$ und $+\infty$. Für unsere Zwecke genügt es, sich eine bestimmte Diskretisierung in Raum und Zeit vorzustellen, und die Intervalle beliebig klein zu machen. Im Gegensatz zu vorher definieren wir die *Wahrscheinlichkeitsdichten*

$$W_n(x_n, t_n; \dots x_1, t_1) dx_n \dots dx_1 = \mathcal{W}(\{x_j < \hat{x}(t_j) < x_j + dx_j\}_{j=1, \dots, n}) \quad (33)$$

Zum Beispiel gibt also $W_1(x, t) dx$ die Wahrscheinlichkeit an, dass $\hat{x}(t)$ zum Zeitpunkt t einen Wert zwischen x und $x + dx$ hat. Jetzt haben wir die Normierung in der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_n \dots dx_1 W_n(x_n, t_n; \dots x_1, t_1) = 1 \quad (34)$$

und die Reduktionsbeziehung

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_j W_n = W_{n-1} \quad (35)$$

wobei (x_j, t_j) als Argument in W_{n-1} fehlt. Erwartungswerte lassen sich gemäß

$$\langle F(\hat{x}(t_n), \dots \hat{x}(t_1)) \rangle = \int dx_n \dots dx_1 F(x_n, \dots x_1) W_n(x_n, t_n; \dots x_1, t_1) \quad (36)$$

berechnen, zum Beispiel gibt $\langle \hat{x}(t_2) \hat{x}(t_1) \rangle$ die Korrelation von $\hat{x}(t)$ zu den Zeiten t_2, t_1 an. Bedingte Wahrscheinlichkeiten sind entsprechend definiert.

Im Folgenden betrachten wir *Markov-Prozesse*; für diesen Fall lässt sich W_n durch W_1 und die Übergangswahrscheinlichkeit P ausdrücken:

$$W_n(x_n, t_n; \dots x_1, t_1) = P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \dots P(x_2, t_2 | x_1, t_1) W_1(x_1, t_1) \quad (37)$$

Aus

$$W_3(x_3, t_3; x_2, t_2; x_1, t_1) = P(x_3, t_3 | x_2, t_2) P(x_2, t_2 | x_1, t_1) W_1(x_1, t_1) \quad (38)$$

und $W_2(x_3, t_3; x_1, t_1) = P(x_3, t_3 | x_1, t_1) W_1(x_1, t_1)$ folgt eine wichtige Beziehung, die *Chapman-Kolmogorov-Gleichung*:

$$P(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 P(x_3, t_3 | x_2, t_2) P(x_2, t_2 | x_1, t_1) \quad (39)$$

Natürlich ist $t_1 < t_2 < t_3$. Anschaulich bedeutet diese Gleichung, dass man die Übergangswahrscheinlichkeit von $1 \rightarrow 3$ ersetzen kann durch $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, mit anschließender Integration über x_2 . Mehrmalige Anwendung der Chapman-Kolmogorov-Gleichung führt zu der folgenden Darstellung:

$$P(x, t | x_0, t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_{n-1} \dots dx_1 P(x, t | x_{n-1}, t_{n-1}) \dots P(x_1, t_1 | x_0, t_0) \quad (40)$$

wobei wir x_n, t_n durch x, t ersetzt haben. Im Grenzfall $\Delta t = t/n \rightarrow 0$ führt dies zu einer sogenannten Wegintegraldarstellung der bedingten Wahrscheinlichkeit, auf die wir später zurückkommen werden.

[b] *Fokker-Planck-Gleichung*. Hier knüpfen wir zunächst an die Überlegungen des vorigen Paragraphen zum *Random Walk* an. Da die Schritte mit Wahrscheinlichkeit $1/2$ nach rechts und links gehen, folgt

$$P(x, t_{n+1}|x_0, t_0) = \frac{1}{2}[P(x+a, t_n|x_0, t_0) + P(x-a, t_n|x_0, t_0)] \quad (41)$$

Dann setzen wir $t_{n+1} = t + \Delta t$, und entwickeln die Differenz $P(x, t + \Delta t|x_0, t_0) - P(x, t|x_0, t_0)$ im Grenzfall $a \rightarrow 0$, $\Delta t \rightarrow 0$, wobei $D = a^2/2\Delta t$ festgehalten wird. Wir erhalten die *Diffusionsgleichung*

$$(\partial_t - D\partial_x^2)P(x, t|x_0, t_0) = 0 \quad (42)$$

Dies ist ein Spezialfall der *Fokker-Planck-Gleichung*, die sich allgemein wie folgt ableiten lässt. Dazu geht man aus von der Chapman-Kolmogorov-Gleichung in der Form

$$P(x, t + \Delta t|x_0, t_0) = \int d\bar{x}P(x, t + \Delta t|\bar{x}, t)P(\bar{x}, t|x_0, t_0) \quad (43)$$

und entwickelt für $\Delta t \rightarrow 0$:

$$P(x, t + \Delta t|\bar{x}, t) \simeq [1 - \Delta t \cdot \gamma(\bar{x})]\delta(x - \bar{x}) + \omega(x, \bar{x}) \cdot \Delta t + \dots \quad (44)$$

wobei $\gamma(\bar{x})$ aus der Normierung zu bestimmen ist:

$$\int dxP(x, t + \Delta t|\bar{x}, t) = 1 \quad \rightarrow \quad \gamma(\bar{x}) = \int dx\omega(x, \bar{x}) \quad (45)$$

Die Größe $\omega(x, \bar{x})$ heißt auch Übergangsrate. Dann erhält man zunächst die *Master-Gleichung* (für $\Delta t \rightarrow 0$):

$$\partial_t P(x, t|x_0, t_0) = -\gamma(x)P(x, t|x_0, t_0) + \int d\bar{x} \omega(x, \bar{x})P(\bar{x}, t|x_0, t_0) \quad (46)$$

Der Übergang zur Differentialgleichung lässt sich leicht durchführen, wenn wir $\omega(x, \bar{x})$, die Übergangsrate für den Sprung $\bar{x} \rightarrow x$, als Funktion des Anfangspunktes und der Differenz $r = x - \bar{x}$ auffassen. Damit schreiben wir

$$\omega(x, \bar{x}) \rightarrow \omega(\bar{x}, r) = \omega(x - r, r) \quad (47)$$

und benutzen die Relation

$$e^{-r\partial_x} f(x) = f(x - r) \quad (48)$$

unter dem Integral, mit folgenden Ergebnis:

$$\partial_t P(x, t|x_0, t_0) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \partial_x^m [\alpha_m(x)P(x, t|x_0, t_0)] \quad (49)$$

wobei

$$\alpha_m(x) = \int dr r^m \omega(x, r) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle r^m \rangle_{x,t} \quad (50)$$

Wenn in obiger Reihe nur $\alpha_1(x)$ und $\alpha_2(x)$ von null verschieden sind, erhält man die Fokker-Planck-Gleichung in allgemeiner Form.

[c] Diffusion. Eine Erweiterung der Diffusionsgleichung folgt aus der Anfangsbedingung $P(x, t_0 + 0 | x_0, t_0) = \delta(x - x_0)$; außerdem setzen wir $P(x, t < t_0 | x_0, t_0) = 0$. Daher ist die vollständige Gleichung gegeben durch

$$(\partial_t - D\partial_x^2)P(x, t | x_0, t_0) = \delta(x - x_0)\delta(t - t_0) \quad (51)$$

Nach Fourier-Transformation ergibt sich

$$(-i\omega + Dq^2)P(q, \omega) = e^{-iqx_0 + i\omega t_0} \quad (52)$$

und schließlich

$$\begin{aligned} P(x, t | x_0, t_0) &= \int \frac{dq d\omega}{(2\pi)^2} \frac{e^{iq(x-x_0) - i\omega(t-t_0)}}{-i\omega + Dq^2} \\ &= \Theta(t - t_0) \int \frac{dq}{2\pi} e^{iq(x-x_0)} e^{-Dq^2(t-t_0)} \\ &= \Theta(t - t_0) [4\pi D(t - t_0)]^{-1/2} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4D(t - t_0)}\right) \end{aligned} \quad (53)$$

in Übereinstimmung mit dem Resultat aus § 2[d].

[d] Einstein-Relation. Zur Begründung der Relation $D = \mu \cdot k_B T$, wobei μ die Beweglichkeit, T die Temperatur und k die Boltzmann'sche Konstante ist, untersuchen wir jetzt die Bewegung von N Brown'schen Teilchen. Wie üblich definieren wir die Teilchendichte am Ort x zur Zeit t , $n(x, t)$; aus der Teilchenzahlerhaltung folgt, dass

$$N = \int dx n(x, t) \quad (54)$$

konstant ist, oder in differentieller Form:

$$\partial_t n + \partial_x j = 0 \quad (55)$$

Wir setzen jetzt an, dass der Strom zwei Anteile hat: $j = j_D + j_F$, wobei j_D der *Diffusionsanteil* ist, das heißt proportional zum Gradienten der Dichte:

$$j_D = -D\partial_x n \quad (56)$$

Weiterhin ist j_F ein *systematischer Anteil* aufgrund einer orts- und zeitabhängigen Kraft $F(x, t)$. Unter der Annahme sehr starker Reibung setzen wir dann an: $\eta v = F$, wobei $\eta = 1/\mu$ ist, und erhalten die Stromdichte ($j = nv$)

$$j_F = n \cdot F/\eta \quad (57)$$

Zusammen mit der Kontinuitätsgleichung folgt sofort:

$$\partial_t n + \partial_x \{ [F/\eta - D\partial_x] n \} = 0 \quad (58)$$

mit $n = n(x, t)$, $F = F(x, t)$. Offensichtlich stellt diese Gleichung (auch: *Smoluchowski-Gleichung*) eine Verallgemeinerung der Diffusionsgleichung dar. Im Spezialfall $F = F(x) = -\partial_x V(x)$ lässt sich außerdem leicht eine stationäre Lösung ($\partial_t n \equiv 0$) angeben:

$$n_0(x) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{V(x)}{\eta D}\right) \quad (59)$$

Offensichtlich beschreibt die stationäre Lösung $n_0(x)$ die Verhältnisse für große Zeiten, wo wir eine Gleichgewichtsverteilung (mit $j = 0$) erwarten können. Diese ist gegeben durch $\exp(-V(x)/k_B T)$, und wir müssen also identifizieren:

$$\eta D = k_B T \quad \text{oder} \quad D = \mu \cdot k_B T \quad (60)$$

Dies ist die berühmte Einstein'sche Relation! Wir merken noch an, dass die Gleichung für die bedingte Wahrscheinlichkeit gegeben ist durch

$$\left\{ \partial_t + \partial_x [\mu F(x, t) - D \partial_x] \right\} P(x, t | x_0, t_0) = \delta(x - x_0) \delta(t - t_0) \quad (61)$$

da wir $n(x, t)/N$ mit der Wahrscheinlichkeit $W_1(x, t)$ identifizieren können.

§ 4. Zentraler Grenzwertsatz

[a] Wiederholung. Für das Random Walk-Problem von § 2 [d] hatten wir gesehen, dass sich im Grenzfall großer Zeiten ($n \gg 1$) die bedingte Wahrscheinlichkeit einer Gauß-Verteilung annähert. Dies ist die Konsequenz eines sehr allgemeinen Theorems der Wahrscheinlichkeitstheorie, des *zentralen Grenzwertsatzes*, der auch im wohlbekannten Fehler-Normalverteilungsgesetz seinen Niederschlag findet. Wir hatten gefunden:

$$\langle [\hat{x}(t) - x(t_0)]^2 \rangle = 2D \cdot (t - t_0) \quad (62)$$

wobei $\hat{x}_n = \hat{x}(t_n)$ gegeben ist durch

$$\hat{x}_n = x_0 + \sum_{j=1}^n \hat{\xi}_j \quad (63)$$

mit $\langle \hat{\xi}_j \rangle = 0$ und $\langle \hat{\xi}_j \hat{\xi}_i \rangle = \sigma_j^2 \delta_{ij}$ mit einer leichten Änderung der Notation ($\sigma_j^2 \leftrightarrow a^2$). Wir definieren

$$s_n^2 = \sigma_1^2 + \dots + \sigma_n^2 \quad (64)$$

und $\hat{y}_n = (\hat{x}_n - x_0)/s_n$. Dann sagt der zentrale Grenzwertsatz aus: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der zufälligen Größe \hat{y}_n geht *asymptotisch* gegen eine Gauß-Verteilung mit Breite gleich 1,

$$W(y) \rightarrow (2\pi)^{-1/2} \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \quad (65)$$

und damit

$$n \gg 1 : \quad W(x_n - x_0) \rightarrow (2\pi s_n^2)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(x_n - x_0)^2}{2s_n^2}\right] \quad (66)$$

was wir bereits explizit gefunden haben ($s_n^2 \leftrightarrow a^2 n$). Die wichtige Voraussetzung dabei ist, dass die n zufälligen stochastischen Variablen $\hat{\xi}_1, \dots, \hat{\xi}_n$ im Wesentlichen unabhängig und "ähnlich" sind, so dass einige wenige nicht alle anderen dominieren. Zum Beweis zunächst noch einige vorbereitende Bemerkungen.

[b] *Charakteristische Funktion*. Wir definieren die charakteristische Funktion $Z(u)$ als

$$Z(u) = \langle e^{iu\hat{x}} \rangle = \int dx W(x) e^{iux} \quad (67)$$

wobei der Index “1” zur Vereinfachung weggelassen wird. Offensichtlich ist $Z(u)$ identisch zur Fouriertransformierten der Wahrscheinlichkeitsdichte $W(x)$. Beispiele:

$$\begin{aligned}
 W(x) &= (2\pi s^2)^{-1/2} e^{-x^2/2s^2} & \leftrightarrow & Z(u) = e^{-s^2 u^2/2} \\
 W(x) &= \frac{1}{\pi} \frac{s}{x^2 + s^2} & \leftrightarrow & Z(u) = e^{-s|u|} \\
 W(x) &= \frac{1}{2} [\delta(x-1) + \delta(x+1)] & \leftrightarrow & Z(u) = \cos u \\
 W(x) &\rightarrow W(x-a) & \leftrightarrow & Z(u) \rightarrow Z(u)e^{iau}
 \end{aligned} \tag{68}$$

Momente lassen sich einfach berechnen:

$$\langle \hat{x}^n \rangle = [(-i\partial_u)^n Z(u)]_{u=0} \tag{69}$$

[c] Die *Kumulantenfunktion* $\psi(u)$ ist definiert durch

$$Z(u) = e^{\psi(u)} \quad \leftrightarrow \quad \psi(u) = \ln Z(u) \tag{70}$$

Wenn sich beide Funktionen entwickeln lassen, gilt

$$\begin{aligned}
 Z(u) &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} (iu)^m \langle \hat{x}^m \rangle \\
 \psi(u) &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} (iu)^m \langle \hat{x}^m \rangle_c
 \end{aligned} \tag{71}$$

wobei $\langle \hat{x}^m \rangle_c$ die m-te Kumulante genannt wird. Es gilt

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{x} \rangle_c &= \langle \hat{x} \rangle \\
 \langle \hat{x}^2 \rangle_c &= \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2; \quad \langle \hat{x}^2 \rangle = \langle \hat{x}^2 \rangle_c + \langle \hat{x} \rangle_c^2 \\
 \langle \hat{x}^3 \rangle_c &= \langle \hat{x}^3 \rangle - 3\langle \hat{x}^2 \rangle \langle \hat{x} \rangle + 2\langle \hat{x} \rangle^3 \\
 \langle \hat{x}^3 \rangle &= \langle \hat{x}^3 \rangle_c + 3\langle \hat{x} \rangle_c \langle \hat{x}^2 \rangle_c + \langle \hat{x} \rangle_c^3
 \end{aligned} \tag{72}$$

Generell lässt sich die m-te Kumulante durch Momente der Ordnung $\leq m$ ausdrücken. Für die Gauß-Verteilung ist $\langle \hat{x} \rangle_c$ gleich dem Mittelwert, $\langle \hat{x}^2 \rangle_c$ gleich der Varianz und $\langle \hat{x}^m \rangle_c = 0$ für $m \geq 3$.¹

[d] Zentraler Grenzwertsatz. Wir betrachten nun die charakteristische Funktion der aus n statistisch unabhängigen Variablen $\{\hat{\xi}_j\}$ additiv zusammengesetzten Größe $\hat{x}_n - x_0$, siehe [a]. Es folgt

$$\langle e^{iu(\hat{x}_n - x_0)} \rangle = \prod_{j=1}^n \langle e^{iu\hat{\xi}_j} \rangle = \prod_{j=1}^n e^{\psi_j(u)} \tag{73}$$

Durch Entwickeln nach u finden wir dann

$$\Psi_x(u) = \sum_{j=1}^n \psi_j(u)$$

¹In diesem Skript wird nicht ganz sauber zwischen “Mittelwert” (= arithmetisches Mittel einer Größe in einem Zufallsexperiment) und “Erwartungswert” (definiert über eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, d. h. daraus berechenbar) unterschieden.

$$\simeq \sum_{j=1}^n [iu \langle \hat{\xi}_j \rangle_c - \frac{u^2}{2} \langle \hat{\xi}_j^2 \rangle_c + \frac{(iu)^3}{6} \langle \hat{\xi}_j^3 \rangle_c + \dots] \quad (74)$$

und unter der Voraussetzung $\langle \hat{\xi}_j \rangle = 0$, $\langle \hat{\xi}_j^2 \rangle = a^2$ wieder eine Bestätigung des alten Ergebnisses: $\Psi_x(u) \simeq -na^2 u^2/2$. Zur Analyse der Gültigkeit betrachten wir analog die Kumulantenfunktion von \hat{y}_n , und finden

$$\Psi_y(u) \simeq -\frac{u^2}{2} + \frac{(iu)^3}{6s_n^3} \sum_{j=1}^n \langle \hat{\xi}_j^3 \rangle_c + \dots \quad (75)$$

Mit $s_n \sim n^{1/2}$ sind der letzte Term und höhere vernachlässigbar für $n \rightarrow \infty$, vorausgesetzt die Kumulanten sind endlich für $m \geq 3$. Diese Bedingung ist physikalisch sinnvoll, sie kann mathematisch aber abgeschwächt werden.

[e] Vieldimensionale Gauß-Verteilung. Wir kehren nochmals zu den n stochastischen Variablen $\hat{x}_n, \dots, \hat{x}_1$ des stochastischen Prozesses $\hat{x}(t)$ zurück. Ein solcher Prozess heißt *Gauß-Prozess*, wenn die Wahrscheinlichkeitsdichte W_n eine Gauß-Verteilung ist, das heißt

$$W_n(x_n, \dots, x_1) = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i \beta_{ij} x_j\right) \quad (76)$$

wobei β eine reelle, symmetrische, positiv definite Matrix ist. Aus der Normierungsbedingung folgt

$$\mathcal{A} = (2\pi)^{-n/2} (\det \beta)^{1/2} \quad (77)$$

Die charakteristische Funktion ist gegeben durch

$$\begin{aligned} Z(u_n, \dots, u_1) &= \langle \exp i \sum_j u_j \hat{x}_j \rangle \\ &= \exp -\frac{1}{2} \sum_{i,j} u_i (\beta^{-1})_{ij} u_j \end{aligned} \quad (78)$$

woraus auch folgt $\langle \hat{x}_i \hat{x}_j \rangle = (\beta^{-1})_{ij}$. Wir erinnern daran, dass ein Gauß-Prozess durch die Angabe von $\langle \hat{x}(t) \rangle$ und $\langle \hat{x}(t) \hat{x}(t') \rangle$ vollständig festgelegt ist. Die Verallgemeinerung zu kontinuierlichen Zeiten ist von der folgenden Form:

$$W[x] \sim \exp\left[-\frac{1}{2} \int dt dt' x(t) \beta(t-t') x(t')\right] \quad (79)$$

Hier kann die Normierung durch Beschränkung auf ein endliches Zeit-Intervall und durch die mehrfach beschriebene Diskretisierung (mit $\Delta t \rightarrow 0$) gefunden werden.

§ 5. Die lineare Langevin-Gleichung

[a] Nach den Vorbemerkungen der letzten Paragraphen können wir nun darangehen, ein physikalisches Modell für die Bewegung eines Brown'schen Teilchens zu konstruieren. Zur Vereinfachung betrachten wir wieder den eindimensionalen Fall, und wir gehen aus von der bekannten Relation *Masse · Beschleunigung = Kraft*. Die Kraft hat im allgemeinen drei Anteile: (i) Eine Reibungskraft, die linear in der Geschwindigkeit ist. (ii) Einen praktisch zufälligen

Anteil durch die thermische Bewegung der Atome oder Moleküle, die das Teilchen umgeben. (iii) Eventuell einen systematischen Anteil aufgrund eines Potentials, das wir aber harmonisch annehmen wollen. Unter Berücksichtigung dieser Anteile können wir folgende *Langevin-Gleichung* ansetzen:

$$m\partial_t^2\hat{x}(t) + \eta\partial_t\hat{x}(t) + k_0\hat{x}(t) = \hat{\xi}(t) \quad (80)$$

wobei $\hat{\xi}(t)$ der stochastische Anteil der Kraft ist. Wir stellen uns vor, dass $\hat{\xi}(t)$ die summarische Auswirkung aller Stöße mit den Atomen ist; daher nehmen wir an, dass $\hat{\xi}(t)$ ein *Gauß'scher stochastischer Prozess* ist, mit verschwindendem Mittelwert und nicht korreliert zu verschiedenen Zeiten ("weißes Rauschen"):

$$\langle \hat{\xi}(t) \rangle = 0 \quad \langle \hat{\xi}(t)\hat{\xi}(t') \rangle = Q \cdot \delta(t - t') \quad (81)$$

Hier ist die δ -Funktion nur eine Idealisierung, die gültig ist, wenn wir uns auf Zeitskalen beschränken, die größer als die (mikroskopisch kleine) Zeitdauer eines Stoßes mit einem Atom ist. Der Faktor Q , von dem wir erwarten, dass er proportional zur Temperatur ist, ist noch zu bestimmen.

Durch Lösen der Differentialgleichung können wir uns jetzt zu jeder Realisierung $\xi(t)$ eine Realisierung der Bahn des Teilchens, $x(t)$, verschaffen. Man kann auch sagen, dass der stochastische Prozess $\hat{\xi}(t)$ den stochastischen Prozess $\hat{x}(t)$ erzeugt: Die statistischen Eigenschaften des letzteren sind zu untersuchen.² Im Fall $m = k_0 = 0$ heißt der über obige Differentialgleichung definierte Prozess $\hat{x}(t)$ *Wiener-Prozess*, im Fall $m = 0$ *Ornstein-Uhlenbeck-Prozess*. Wir merken noch an, dass $\hat{x}(t)$ nur für $m = 0$ ein Markov-Prozess ist; allerdings lässt sich durch Einführen der Geschwindigkeit $\hat{v}(t) = \partial_t\hat{x}(t)$ auch schreiben:

$$\begin{aligned} \partial_t\hat{x}(t) &= \hat{v}(t) \\ m\partial_t\hat{v}(t) &= -\eta\hat{v}(t) - k_0\hat{x}(t) + \hat{\xi}(t) \end{aligned} \quad (82)$$

so dass der Prozess $(\hat{x}(t), \hat{v}(t))$ wieder ein Markov-Prozess ist. Die entsprechende Fokker-Planck-Gleichung hat dann die doppelte Zahl von Variablen, das heißt die bedingte Wahrscheinlichkeit ist von der Form $P(x, v, t|x_0, v_0, t_0)$.

[b] *Harmonische Analyse für stationäre Prozesse*. Offensichtlich ist kein Zeitpunkt ausgezeichnet, und wir greifen daher irgendein Beobachtungsintervall $0 \dots T$ heraus. Es sei $\hat{a}(t)$ ein stationärer Prozess, und wir führen eine Fourier-Entwicklung durch:

$$\hat{a}(t) = \sum_n \hat{a}_n e^{-i\omega_n t}, \quad \hat{a}_n = \frac{1}{T} \int_0^T dt \hat{a}(t) e^{i\omega_n t} \quad (83)$$

wobei $\omega_n = 2\pi n/T$ ist: Insbesondere ist $\langle \hat{a}(t) \rangle$ von der Zeit unabhängig, woraus folgt

$$\langle \hat{a}_n \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T dt e^{i\omega_n t} \langle \hat{a}(t) \rangle = \langle \hat{a} \rangle \delta_{n,0} \quad (84)$$

Der Prozess $\hat{a}(t)$ heißt *ergodisch*, wenn für eine beliebige Realisierung $a(t)$ gilt:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt a(t) = \langle \hat{a} \rangle \quad (85)$$

²Wegen der Linearität ist auf jeden Fall klar, dass $\hat{x}(t)$ ein Gauß-Prozess ist, wenn $\hat{\xi}(t)$ ein solcher ist.

das heißt der zeitliche Mittelwert ist gleich dem Ensemble-Mittelwert. Weiterhin ist eine wichtige Größe das *Leistungsspektrum* $I(\omega)$ des Prozesses:

$$I(\omega)\Delta\omega/2\pi = \sum'_n \langle |\hat{a}_n|^2 \rangle \quad (86)$$

wobei auf der rechten Seite über alle ω_n zu summieren ist, die zwischen ω und $\omega + \Delta\omega$ liegen. Da benachbarte Frequenzen den “Abstand” $2\pi/T$ haben, können wir für große T die Größe $\langle |\hat{a}_n|^2 \rangle$ als kontinuierliche Funktion auffassen, so dass auch gilt:

$$I(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} T \langle |\hat{a}_n|^2 \rangle \quad (87)$$

mit $n \rightarrow \omega T/2\pi$. Betrachten wir jetzt Korrelationsfunktionen vom Typ

$$\phi(t) = \langle \hat{a}(t_0)\hat{a}(t_0 + t) \rangle \quad (88)$$

so hängt diese Größe wegen der Stationarität nicht von t_0 ab. Dann sagt das *Wiener-Khintchine-Theorem* aus, dass für $T \rightarrow \infty$:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \phi(t) e^{i\omega t} \quad (89)$$

Zum Beweis geht man aus von

$$\langle |\hat{a}_n|^2 \rangle = \frac{1}{T^2} \int_0^T dt_1 \int_0^T dt_2 \phi(t_2 - t_1) e^{i\omega_n(t_1 - t_2)} \quad (90)$$

und führt $t = t_1 - t_2$ als neue Integrationsvariable ein.

Nach diesen Betrachtungen bietet es sich aber an, direkt mit einem unendlichen Zeitintervall zu arbeiten. Dann ist

$$\hat{a}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hat{a}(\omega) e^{-i\omega t}; \quad \hat{a}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \hat{a}(t) e^{i\omega t} \quad (91)$$

Außerdem, für reelle Funktionen $\hat{a}(t)$ folgt: $\hat{a}(\omega) = \hat{a}^*(-\omega)$; und für stationäre Prozesse gilt:

$$\langle \hat{a}(\omega)\hat{a}(\omega') \rangle = 2\pi\delta(\omega + \omega') \cdot I(\omega) \quad (92)$$

[c] Im Lichte der Begriffe aus [b] können wir feststellen, dass das Leistungsspektrum von $\hat{\xi}(t)$ unabhängig von der Frequenz ist, nämlich $I_{\xi}(\omega) = Q$ - daher der Name “weißes Rauschen”. (Für große Frequenzen, wenn ω vergleichbar mit mikroskopischen Stoßraten ist, sind aus physikalischen Gründen Abweichungen von diesem Verhalten zu erwarten.) Zunächst schweifen wir noch etwas ab und diskutieren die mittlere *lineare Antwort* des Brown’schen Teilchens, das heißt wir stellen uns vor, dass von außen zusätzlich eine zeitabhängige Kraft $f(t)$ angelegt wird. Nach Mittelung folgt:

$$m\partial_t^2 \langle \hat{x}(t) \rangle + \eta\partial_t \langle \hat{x}(t) \rangle + k_0 \langle \hat{x}(t) \rangle = f(t) \quad (93)$$

Durch Fourier-Analyse finden wir folgende Relation:

$$\langle \hat{x}(\omega) \rangle = \chi(\omega) f(\omega)$$

$$\chi(\omega) = [-m\omega^2 - i\eta\omega + k_0]^{-1} \quad (94)$$

Die Größe $\chi(\omega)$ bezeichnet man als Antwort- oder *Response-Funktion*. Entsprechend lässt sich die Langevin-Gleichung auflösen, das heißt $\hat{x}(\omega)$ durch $\hat{\xi}(\omega)$ ausdrücken:

$$\hat{x}(\omega) = \chi(\omega)\hat{\xi}(\omega) \quad (95)$$

Als Konsequenz ergibt sich, dass das Leistungsspektrum $I_x(\omega)$ direkt mit $I_\xi(\omega) = Q$ verknüpft ist:

$$I_x(\omega) = |\chi(\omega)|^2 \cdot Q \quad (96)$$

Außerdem folgt sofort: $\text{Im}\chi(\omega) \equiv \chi''(\omega) = \eta\omega|\chi(\omega)|^2$, Hier tritt beispielhaft wieder der schon erwähnte Zusammenhang zwischen Fluktuationen ($\leftrightarrow I_x(\omega)$) und Dissipation ($\leftrightarrow \chi''(\omega)$) auf.

[d] Resultate. Durch Fourier-Rücktransformation lässt sich schließlich die Korrelationsfunktion $\phi_x(t) = \langle \hat{x}(t_0)\hat{x}(t_0 + t) \rangle$, die den Gauß-Prozess $\hat{x}(t)$ eindeutig festlegt, bestimmen. Zuerst berechnen wir

$$\langle \hat{x}(t_0)\hat{x}(t_0) \rangle = \phi_x(t=0) = Q/2\eta k_0 \quad (97)$$

und stellen zur Festlegung von Q die *Forderung, dass gleichzeitige Korrelationen den aus der statistischen Mechanik bekannten Wert haben sollen* (Gleichverteilungssatz), das heißt den Wert, den man mit der Gleichgewichtsverteilung (bei gegebener Temperatur),

$$\sim \exp(-\frac{1}{2}k_0x^2/k_B T) \quad (98)$$

berechnet. Daher fordern wir $k_0\phi_x(0) = k_B T$ und finden

$$Q = 2\eta k_B T \quad (99)$$

Weitere Resultate lassen sich durch Anwendung des Residuensatzes gewinnen, was hier aber nicht vorgeführt werden soll. Mit $\omega_0^2 = k_0/m$, $\omega_1 = (\omega_0^2 - \gamma^2/4)^{1/2}$, $\gamma = \eta/m$ finden wir schließlich

$$\phi_x(t) = \frac{Q}{2m^2\gamma\omega_0^2} \left[\cos \omega_1 t + \frac{\gamma}{2\omega_1} \sin \omega_1 |t| \right] e^{-\gamma|t|/2} \quad (100)$$

wobei der Vorfaktor sich auch Umschreiben lässt zu

$$Q/2m^2\gamma\omega_0^2 = k_B T / m\omega_0^2 = k_B T / k_0 \quad (101)$$

Interessant ist noch der Fall eines freien Teilchens, $k_0 \rightarrow 0$ ($\omega_1 \rightarrow -i\gamma/2$), in dem wir die folgende Größe betrachten:

$$\langle [\hat{x}(t) - \hat{x}(0)]^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\eta} \left[|t| - \gamma^{-1}(1 - e^{-\gamma|t|}) \right] \quad (102)$$

Wie zu erwarten erkennen wir, dass die Bewegung für große Zeiten $\gamma t \gg 1$ (bzw. $m \rightarrow 0$) diffusiv ist, mit dem bekannten Resultat

$$D = k_B T / \eta \quad (103)$$

Andererseits, für $\gamma t \ll 1$, ergibt sich

$$\langle [\hat{x}(t) - \hat{x}(0)]^2 \rangle \simeq (k_B T/m)t^2 \quad (104)$$

wobei der Faktor $k_B T/m$ das Quadrat der thermischen Geschwindigkeit ist, $\langle \hat{v}^2 \rangle = k_B T/m$.

[e] *Erzeugende Funktionale*. In einer Verallgemeinerung der charakteristischen Funktion von § 4 können wir stochastische Prozesse, zum Beispiel $\hat{\xi}(t)$ und $\hat{x}(t)$, durch ihre erzeugenden (oder charakteristischen) Funktionale charakterisieren. Aus den Eigenschaften vieldimensionaler Gauß-Funktionen folgt sofort

$$\begin{aligned} Z_\xi[u] &\equiv \langle \exp i \int dt u(t) \hat{\xi}(t) \rangle \\ &= \exp \frac{1}{2} \langle [i \int dt u(t) \hat{\xi}(t)]^2 \rangle \\ &= \exp -\frac{Q}{2} \int dt u(t)^2 \end{aligned} \quad (105)$$

Dies ist äquivalent zu der Aussage, dass die (gemeinsame) Wahrscheinlichkeitsdichte gegeben ist durch

$$W[\xi] \sim \exp -\frac{1}{2Q} \int dt \xi(t)^2 \quad (106)$$

wobei berücksichtigt wurde, dass das Funktional-Inverse der δ -Funktion die δ -Funktion selbst ist:

$$\int d\bar{t} \delta(t - \bar{t}) \delta(\bar{t} - t') = \delta(t - t') \quad (107)$$

Analog ergibt sich

$$Z_x[u] = \exp -\frac{1}{2} \int dt dt' u(t) \phi_x(t - t') u(t') \quad (108)$$

Aus den erzeugenden Funktionalen lassen sich durch funktionale Differentiation alle Korrelationsfunktionen gewinnen.

§ 6. Das Feynman'sche Wegintegral

[a] Zwischen der Übergangswahrscheinlichkeit der Theorie stochastischer Prozesse (für ein spezielles Problem, siehe § 3[d]) und der aus der (Einteilchen-) Quantenmechanik bekannten Übergangsamplitude (Propagator) besteht ein enger formaler Zusammenhang, der im Folgenden Paragraphen erläutert wird. Dazu erinnern wir zuerst an die Definition des Propagators der Quantenmechanik:

$$K(x, t | x_0, t_0) = \Theta(t - t_0) \langle x | e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} | x_0 \rangle \quad (109)$$

wobei \hat{H} der Hamiltonoperator ist, $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + v(\hat{x})$, und $|x\rangle$, $|x_0\rangle$ die Eigenzustände des Ortsoperators. Wenn die Eigenzustände $\{|\lambda\rangle\}$ von \hat{H} , $\hat{H}|\lambda\rangle = \epsilon_\lambda|\lambda\rangle$, ein vollständiges System bilden, kann man auch schreiben

$$K(x, t | x_0, t_0) = \Theta(t - t_0) \sum_\lambda \varphi_\lambda(x) \varphi_\lambda^*(x_0) e^{-i\epsilon_\lambda(t-t_0)/\hbar} \quad (110)$$

mit $\varphi_\lambda(x) = \langle x|\lambda\rangle$. Der Propagator genügt folgender Differentialgleichung

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + v(x) \right] \right\} K(x, t|x_0, t_0) = \delta(x - x_0)\delta(t - t_0) \quad (111)$$

und offensichtlich ist $K(x, t|x_0, t) = \delta(x - x_0)$. Für die zeitliche Entwicklung einer Wellenfunktion $\varphi(x, t)$ können wir dann schreiben ($t > t_0$):

$$\varphi(x, t) = \int dx_0 K(x, t|x_0, t_0) \varphi(x_0, t_0) \quad (112)$$

[b] *Wegintegral*. Nach Feynman kann man den Propagator auch mit Hilfe eines *Wegintegrals* oder *Funktionalintegrals* darstellen:

$$K(x, t|x_0, t_0) = \int_{\substack{x(t_0)=x_0 \\ x(t)=x}} \mathcal{D}x \exp \frac{i}{\hbar} S[x] \quad (113)$$

Hier ist das Integral zu verstehen als Summe über alle möglichen Wegen, die von x_0 zur Zeit t_0 zu x zur Zeit t führen; siehe Fig. 6.1.

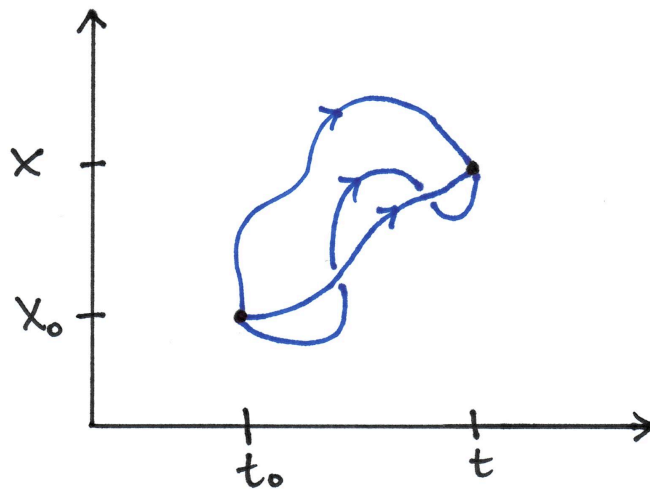


Fig. 6.1

Weiterhin ist $S[x]$ die klassische Wirkung:

$$S[x] = \int_{t_0}^t dt' \left[\frac{m}{2} \left(\frac{\partial x}{\partial t'} \right)^2 - v(x(t')) \right] \quad (114)$$

Beachten Sie, dass $S[x]$ die Bedeutung eines Funktionals hat – der Funktion $x(t')$ wird eine Zahl $S[x]$ zugeordnet.

Das Wegintegral kann (nur) als Grenzwert einer Diskretisierung erklärt werden. Wir teilen das Zeitintervall in n gleiche Schritte der Länge $\tau = (t - t_0)/n$, setzen $t'_j = t_0 + j \cdot \tau$, $x(t'_j) = x_j$, und definieren

$$\bar{S}(\{x_j\}) = \tau \sum_{j=1}^n \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_j - x_{j-1}}{\tau} \right)^2 - v(x_j) \right] \quad (115)$$

und

$$\bar{K}(x, t|x_0, t_0) = \left(\frac{2\pi i \hbar \tau}{m}\right)^{-n/2} \int dx_{n-1} \dots dx_1 e^{i\bar{S}/\hbar} \quad (116)$$

Dann gilt

$$\int_{\substack{x(t_0)=x_0 \\ x(t)=x}} \mathcal{D}x e^{iS[x]/\hbar} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{K}(x, t|x_0, t_0) \quad (117)$$

[c] *Wick-Rotation*. Zum Teil aus formalen Gründen dreht man die Richtung der Zeit in der *komplexen t-Ebene* um $-\pi/2$, durch folgende Substitution:

$$t \rightarrow -it, \quad t_0 \rightarrow -it_0; \rightarrow \tau \rightarrow -i\tau \quad (118)$$

Diese Prozedur sollte, wenn man zurückgeht zur Darstellung in den Eigenfunktionen des Hamiltonoperators, unproblematisch sein (vorausgesetzt das Spektrum ist nach unten beschränkt). Als Resultat dieser Wick-Rotation erhält man den ‘‘euklidischen’’ Propagator, den wir mit K_E bezeichnen wollen:

$$K_E(x, t|x_0, t_0) = \Theta(t - t_0) \langle x | e^{-\hat{H}(t-t_0)/\hbar} | x_0 \rangle \quad (119)$$

K_E genügt der Differentialgleichung

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + v(x) \right] \right\} K_E(x, t|x_0, t_0) = \delta(x - x_0) \delta(t - t_0) \quad (120)$$

Anmerkung: Wenn wir $(t - t_0)$ durch $\hbar/k_B T$ ersetzen, lässt sich eine Verbindung zum statistischen Operator herstellen. Betrachten Sie zum Beispiel, mit dieser Ersetzung, die Größe

$$\int dx K_E(x, t|x, t_0) = \sum_{\lambda} e^{-\epsilon_{\lambda}/k_B T} \quad (121)$$

Analog zu vorher existiert eine Wegintegraldarstellung,

$$K_E(x, t|x_0, t_0) = \int_{\substack{x(t_0)=x_0 \\ x(t)=x}} \mathcal{D}x \exp -\frac{1}{\hbar} S_E[x] \quad (122)$$

mit der euklidischen Wirkung

$$S_E = \int_{t_0}^t dt' \left[\frac{m}{2} \left(\frac{\partial x}{\partial t'} \right)^2 + v(x) \right] \quad (123)$$

als Grenzfall der entsprechend diskretisierten Form.

[d] Differentialgleichung. Zum Beweis der Wegintegraldarstellung betrachten wir die diskrete Darstellung, \bar{K}_E , und setzen $x_{n-1} = x'$. Dann gilt

$$\bar{K}_E(x, t|x_0, t_0) = \int dx' \bar{K}_E(x, t|x', t - \tau) \bar{K}_E(x', t - \tau|x_0, t_0) \quad (124)$$

mit

$$\bar{K}_E(x, t|x', t - \tau) = \left(\frac{2\pi \hbar \tau}{m}\right)^{-1/2} \exp -\left[\frac{m}{2\hbar \tau} (x - x')^2 + \frac{\tau}{\hbar} v(x) \right] \quad (125)$$

Letztere Größe bezeichnet man auch als Kurzzeitpropagator. Offensichtlich können wir im Grenzfalle $\tau \rightarrow 0$ unter dem Integral wie folgt entwickeln (für einen Moment lassen wir (x_0, t_0) weg):

$$\bar{K}_E(x', t - \tau) = \left[1 + (x' - x)\partial_x + \frac{1}{2}(x - x')^2\partial_x^2 - \tau\partial_t + \dots \right] \bar{K}_E(x, t) \quad (126)$$

Nach Integration über x' ergibt sich dann sofort die oben angegebene Differentialgleichung.

[e] Beispiele.

(i) Freies Teilchen, $v(x) = 0$. Dieser Fall lässt sich zum Beispiel durch explizite Integration der diskreten Form behandeln, oder natürlich auch durch Fourier-Transformation. Es ergibt sich

$$K_E(x, t|x_0, t_0) = \Theta(t - t_0) \left[\frac{2\pi\hbar(t - t_0)}{m} \right]^{-1/2} \exp \left[-\frac{m(x - x_0)^2}{2\hbar(t - t_0)} \right] \quad (127)$$

mit offensichtlicher Ähnlichkeit zum Diffusionsprozess, wenn wir $D \leftrightarrow \hbar/2m$ identifizieren.

(ii) *Quasiklassische Näherung*. Eine derartige Näherung bietet sich an im Grenzfalle $\hbar \rightarrow 0$ und ist auch als WKB Näherung aus der Quantenmechanik bekannt. Für $\hbar \rightarrow 0$ erkennen wir, dass das Wegintegral von solchen Wegen dominiert wird, die S_E bzw. S extremal machen: Dies sind die klassischen Wege, die wir $x_c(t')$ nennen wollen. Unter Umständen genügt es dann, eine Entwicklung um $x_c(t')$ zu betrachten. Wir setzen $x(t') = x_c(t') + \delta x(t')$ und finden in zweiter Ordnung:

$$S_E[x] = S_E[x_c] + \frac{1}{2} \int dt' dt'' \delta x(t') \mathcal{H}(t', t'') \delta x(t'') + \dots \quad (128)$$

wobei der Term erster Ordnung natürlich identisch null ist. Dabei ist \mathcal{H} gegeben durch

$$\mathcal{H}(t', t'') = \delta(t' - t'') \left[-m\partial_{t'}^2 + v''(x_c(t')) \right] \quad (129)$$

wobei v'' die zweite Ableitung des Potentials nach x ist. Nach Integration $\int \mathcal{D}(\delta x)$ erhalten wir also näherungsweise

$$K_E(x, t|x_0, t_0) \sim (\det \mathcal{H})^{-1/2} \exp -S_E[x_c]/\hbar \quad (130)$$

Hier hängt nur $S_E[x_c]$ von x_0 und x ab.

(iii) Die unter (ii) angegebene Näherung ist exakt für Situationen, in denen die Lagrange-Funktion höchstens quadratisch in der Geschwindigkeit und der Koordinate ist. Für den harmonischen Oszillator, zum Beispiel, ergibt sich [$v(x) = m\omega_0^2 x^2/2$]:

$$S_E[x_c] = \frac{m\omega_0}{2\text{sh } \omega_0(t - t_0)} \left[(x^2 + x_0^2) \text{ch } \omega_0(t - t_0) - 2xx_0 \right] \quad (131)$$

und

$$K_E(x, t|x_0, t_0) = \left[\frac{m\omega_0}{2\pi\hbar\text{sh } \omega_0(t - t_0)} \right]^{1/2} \exp -S_E[x_c]/\hbar \quad (132)$$

Der Vorfaktor lässt sich, abgesehen von einer unendlich großen Konstanten, leicht mit

$$\det \mathcal{H} = \prod_n (m\omega_n^2 + m\omega_0^2), \quad \omega_n = \pi n/(t - t_0), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (133)$$

in Verbindung bringen; und die Konstante schließlich ergibt sich zum Beispiel durch Vergleich mit der Zustandssumme des harmonischen Oszillators im Grenzfall großer Zeiten, das heißt $(t - t_0) \rightarrow \infty$.

Wir geben noch einige nützliche Beziehungen an; zur Vereinfachung setzen wir $t_0 = 0$.

(i)

$$\frac{\partial^2 S_E[x_c]}{\partial x \partial x_0} = -2\pi\hbar \frac{m\omega_0}{2\pi\hbar \operatorname{sh} \omega_0 t} \quad (134)$$

(ii)

$$\frac{\det \mathcal{H}}{\det \mathcal{H}_0} = \prod_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_n^2 + \omega_0^2}{\omega_n^2} = \begin{cases} \frac{\operatorname{sh}(\omega_0 t/2)}{\omega_0 t/2} & \omega_n = 2\pi n/t \\ \frac{\operatorname{sh}(\omega_0 t)}{\omega_0 t} & \omega_n = \pi n/t \end{cases} \quad (135)$$

(iii) Daher finden wir auch folgende Darstellungen:

$$K_E = \Theta(t - t_0) \left\{ \left| \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\partial^2 S_E}{\partial x \partial x_0} \right| \right\}^{1/2} \exp -S_E/\hbar \quad (136)$$

$$= \Theta(t - t_0) \left(\frac{m}{2\pi\hbar t} \right)^{1/2} \left(\frac{\omega_0 t}{\operatorname{sh} \omega_0 t} \right)^{1/2} \exp -S_E/\hbar \quad (137)$$

Den ersten Vorfaktor in der letzten Beziehung hatten wir schon beim freien Teilchen gesehen.

§ 7. Die nicht-lineare Langevin-Gleichung

[a] Vorbemerkungen. Wir wollen jetzt allgemein eine *nicht-lineare* Langevin-Gleichung von der Form

$$\eta \partial_t \hat{x}(t) = F(\hat{x}(t), t) + \hat{\xi}(t) \quad (138)$$

diskutieren (zur Vereinfachung: $m = 0$). Wir erinnern daran, dass wir bei der *linearen* Langevin-Gleichung die bilinearen Korrelationen aus der Kenntnis der entsprechenden Größe der Zufallskraft gewinnen konnten; insbesondere ist es im linearen Fall *nicht* notwendig zu verlangen, dass $\hat{\xi}(t)$ ein Gauß-Prozess ist. Bei einer nicht-linearen Verknüpfung ist eine genaue Spezifikation notwendig und wir nehmen an, dass $\hat{\xi}(t)$ — aus physikalischen Gründen wie in § 5 diskutiert — ein δ -korrelierter Gauß-Prozess mit Mittelwert gleich 0 ist. Zu beachten ist, dass $\hat{x}(t)$ dann im Allgemeinen *kein* Gauß-Prozess ist; allerdings ist in obiger Form die Markov-Eigenschaft gewährleistet.

Für spätere Entwicklungen ist es notwendig, die obiger Differentialgleichung entsprechende diskrete Form zu betrachten. Dazu integrieren wir die Gleichung über das Intervall $t_{j-1} \dots t_j$, wobei $t_j = t_0 + j \cdot \tau$, $t_n \equiv t = t_0 + n \cdot \tau$, $\tau = (t - t_0)/n$, und definieren $\hat{x}_j = \hat{x}(t_j)$ und

$$\hat{\xi}_j = \int_{t_{j-1}}^{t_j} dt' \hat{\xi}(t') \quad (139)$$

Aus den Eigenschaften von $\hat{\xi}(t)$ folgt

$$\langle \hat{\xi}_j \rangle = 0 \quad \langle \hat{\xi}_j \hat{\xi}_i \rangle = Q\tau \delta_{ij} \quad (140)$$

und für die gemeinsame Wahrscheinlichkeit

$$W(\{\xi_j\}) = (2\pi Q\tau)^{-n/2} \exp -\frac{1}{2\tau Q} \sum_{j=1}^n \xi_j^2 \quad (141)$$

Außerdem ergibt sich

$$\eta \cdot (\hat{x}_j - \hat{x}_{j-1}) = \int_{t_{j-1}}^{t_j} dt' F(\hat{x}(t'), t') + \hat{\xi}_j \quad (142)$$

Für kurze Zeiten kann $\int F$ in dieser Gleichung vernachlässigt werden, so dass gilt

$$\langle (\hat{x}_j - \hat{x}_{j-1})^2 \rangle = Q\tau/\eta^2 \quad (143)$$

Wegen dieser Eigenschaft ist der Prozess $\hat{x}(t)$ zwar stetig, aber genaugenommen *nicht differenzierbar*, was mit den “wilden” Schwankungen von $\hat{\xi}(t)$ zusammenhängt. Im Allgemeinen ist daher eine Approximation von Integralen im Grenzfall $\tau \rightarrow 0$ problematisch. Für die Integration der Bewegungsgleichung spielt das aber keine Rolle.

[b] Somit erhalten wir, durch einfache Approximation des Integrals ($t' \simeq t_{j-1}$ im Integranden), folgende Beziehung

$$\eta \cdot [\hat{x}_j - \hat{x}_{j-1}] - \tau F(\hat{x}_{j-1}, t_{j-1}) = \hat{\xi}_j \quad (144)$$

Diese Beziehung lesen wir (bei vorgegebenen x_0) als eine Abbildung

$$\{\hat{x}_j\} \leftrightarrow \{\hat{\xi}_j\} \quad (145)$$

was zu folgendem Zusammenhang zwischen der n -dimensionalen bedingten Wahrscheinlichkeit (x_0 fest!) für die $\{\hat{x}_j\}$ und der n -dimensionalen gemeinsamen Wahrscheinlichkeit für die $\{\hat{\xi}_j\}$ führt:

$$P_n(\{x_j\}|x_0) dx_n \dots dx_1 = W(\{\xi_j\}) d\xi_n \dots d\xi_1 \quad (146)$$

Daher lässt sich $\{x_j\}$ ohne weiteres durch $\{\xi_j\}$ ausdrücken, wenn wir die Jacobi-Determinante berücksichtigen:

$$\frac{D(\xi_n, \dots, \xi_1)}{D(x_n, \dots, x_1)} = \det\left(\frac{\partial \xi_i}{\partial x_j}\right) \quad (147)$$

Es folgt aber sofort, dass die Matrix $(\partial \xi_i / \partial x_j)$ eine Dreiecksmatrix ist; die Determinante ist dann gleich dem Produkt über die Diagonalelemente, das heißt gleich η^n und insbesondere eine Konstante. Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} P(\{x_j\}|x_0) &= \eta^n \cdot W(\{\xi_j\}) \\ &= (4\pi D\tau)^{-n/2} \exp -\frac{1}{4D\tau} \sum_{j=1}^n [x_j - x_{j-1} - \tau F_{j-1}/\eta]^2 \end{aligned} \quad (148)$$

mit $F_{j-1} \equiv F(x_{j-1}, t_{j-1})$, und wir benutzten $D = Q/2\eta^2$. Die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich durch Integration über die Zwischenwerte,

$$P(x, t|x_0, t_0) = \int dx_{n-1} \dots dx_1 P(\{x_j\}|x_0)|_{x_n=x} \quad (149)$$

Wir weisen darauf hin, dass diese Form schon in § 3[a] durch mehrmalige Anwendung der Chapman-Kolmogorov-Gleichung erhalten wurde, und dass wir an dieser Stelle natürlich, wie im vorigen Paragraphen, zu einem Wegintegral übergehen könnten.

[c] Der Übergang zu einer Differentialgleichung für $P(x, t|x_0, t_0)$ wurde bereits diskutiert (§ 3), und trat in ähnlicher Form in § 6 auf. Wir schreiben wieder $x_{n-1} = x'$ und betrachten

$$P(x, t|x_0, t_0) = \int dx' P(x, t|x', t - \tau) P(x', t - \tau|x_0, t_0) \quad (150)$$

mit

$$P(x, t|x', t - \tau) = (4\pi D\tau)^{-1/2} \exp \left[- \frac{(x - x' - \tau F_{n-1}/\eta)^2}{4D\tau} \right] \quad (151)$$

und verwenden folgenden vereinfachenden Trick. Anstelle der direkten Entwicklung auf der rechten Seite multiplizieren wir die Gleichung mit einer beliebigen Testfunktion $\phi(x)$, integrieren über x , und entwickeln die Testfunktion gemäß

$$\phi(x) = \phi(x') + (x - x')\phi'(x') + \frac{1}{2}(x - x')^2\phi''(x') + \dots \quad (152)$$

Bei der Integration über x haben wir dann folgende Korrespondenz: $1 \rightarrow 1$, $x - x' \rightarrow \tau F_{j-1}/\eta$, $(x - x')^2 \rightarrow 2D\tau$, und erhalten

$$\int dx \phi(x) P(x, t|x_0, t_0) = \int dx' \left[\phi(x') + \frac{\tau}{\eta} F(x', t - \tau) \phi'(x') + D\tau \phi''(x') + \dots \right] P(x', t - \tau|x_0, t_0) \quad (153)$$

Für $\tau \rightarrow 0$ ergibt sich dann, da die Testfunktion beliebig ist, die schon bekannte Smoluchowski-Gleichung:

$$\partial_t P(x, t|x_0, t_0) + \partial_x \left[\frac{1}{\eta} F(x, t) - D\partial_x \right] P(x, t|x_0, t_0) = \delta(x - x_0) \delta(t - t_0) \quad (154)$$

wobei die Anfangsbedingung mit eingebaut wurde.

[d] *Symmetrische Diskretisierung.* Als alternative Möglichkeit wollen wir bei der Integration der Bewegungsgleichung das Integral symmetrisch approximieren. Dann erhalten wir

$$\hat{\xi}_j = \eta(\hat{x}_j - x_{j-1}) - \frac{\tau}{2} [F(\hat{x}_j, t_j) + F(\hat{x}_{j-1}, t_{j-1})] \quad (155)$$

was scheinbar einen Unterschied macht! Dazu berechnen wir wieder die Jacobi-Determinante,

$$\begin{aligned} \det(\partial \hat{\xi}_i / \partial \hat{x}_j) &= \eta^n \prod_{j=1}^n \left[1 - \frac{\tau}{2\eta} F'(\hat{x}_j, t_j) \right] \\ &\simeq \eta^n \exp \left\{ - \frac{\tau}{2\eta} \sum_{j=1}^n F'(\hat{x}_j, t_j) \right\} \end{aligned} \quad (156)$$

wobei Korrekturen $\sim \tau^2$ im letzten Schritt weggelassen wurden. Insbesondere ist die Größe jetzt nicht mehr konstant, sondern hängt von $\{\hat{x}_j\}$ ab! Somit erhalten wir

$$P(\{x_j\}|x_0) = (4\pi D\tau)^{-n/2} \times \quad (157)$$

$$\exp \left\{ - \frac{1}{4D\tau} \sum_{j=1}^n [x_j - x_{j-1} - \frac{\tau}{2\eta} (F_j + F_{j-1})]^2 - \frac{\tau}{2\eta} \sum_{j=1}^n F'_j \right\} \quad (158)$$

Wir können uns aber überzeugen, dass diese Form zur gleichen Differentialgleichung für $P(x, t|x_0, t_0)$ führt, und daher im Grenzfall $\tau \rightarrow 0$ den gleichen stochastischen Prozess beschreibt. Diese Form heißt auch die kanonische Form; hier führt der Übergang zum Funktionalintegral kaum zu Missverständnissen.

[e] *Onsager-Machlup-Funktional*. Wir gehen jetzt wie in § 6 zur Wegintegralformulierung über, mit dem Resultat

$$P(x, t|x_0, t_0) = \int_{\substack{x(t_0)=x_0 \\ x(t)=x}} \mathcal{D}x \exp -\mathcal{A}[x] \quad (159)$$

wobei $\mathcal{A}[x]$, das auch verallgemeinertes Onsager-Machlup-Funktional heißt, gegeben ist durch

$$\mathcal{A}[x] = \frac{1}{4D} \int_{t_0}^t dt' \left[\frac{\partial x}{\partial t'} - \frac{1}{\eta} F(x(t'), t') \right]^2 + \frac{1}{2\eta} \int_{t_0}^t dt' F'(x(t'), t') \quad (160)$$

In dieser Form ist der Unterschied zwischen den beiden Formen der Diskretisierung nicht mehr erkennbar. Das Problem liegt im gemischten Term

$$-\frac{1}{2D\eta} \int dt' \frac{\partial x}{\partial t'} F(x(t'), t') \quad (161)$$

Zur Illustration betrachten wir den Fall, dass $F(x, t) = F(x) = -\partial_x V(x)$ ist, und finden mit Hilfe der Kettenregel der Differentiation für diesen Term das einfache Resultat $[V(x) - V(x_0)]/2D\eta$, und daher ($D\eta = k_B T!$)

$$\mathcal{A}[x] = [V(x) - V(x_0)]/2D\eta + \frac{1}{4D} \int_{t_0}^t dt' [\dot{x}^2 + F^2/\eta^2 + 2DF'/\eta] \quad (162)$$

Die Kettenregel der Differentiation ist aber nur in der kanonischen (symmetrischen) Form anwendbar!

Die letzte Darstellung erlaubt die Interpretation, dass die Größe

$$\mathcal{P}(x, t|x_0, t_0) = P(x, t|x_0, t_0) \cdot e^{[V(x)-V(x_0)]/2k_B T} \quad (163)$$

der gleichen Bewegungsgleichung wie der euklidische Propagator der Quantenmechanik (siehe § 6) genügt, vorausgesetzt wir setzen in letzterer

$$m = \frac{1}{2} ; \quad \hbar = D \quad (164)$$

und identifizieren das Potential $v(x)$ als

$$v(x) = \frac{1}{4\eta^2} F^2(x) + \frac{D}{2\eta} F'(x) \quad (165)$$

Dies folgt direkt aus der Wegintegraldarstellung von K_E , und der Korrespondenz $\mathcal{A} \leftrightarrow S_E/\hbar$. Das gleiche Resultat erhält man natürlich auch ausgehend von der Fokker-Planck-Gleichung, aus der sich leicht die Differentialgleichung für $\mathcal{P}(x, t|x_0, t_0)$ herleiten lässt.

II Thermodynamik irreversibler Prozesse

§ 8. Thermostatik und Thermodynamik

[a] Einleitung. Wir hatten schon erwähnt, dass die Überlegungen aus Teil I der Vorlesung nicht auf den konkreten Fall eines schweren Teilchens in Wechselwirkung mit vielen leichten Teilchen beschränkt sind, sondern einen sehr allgemeinen Charakter haben. In der Tat können wir Fluktuationen immer dann erwarten, wenn das zu untersuchende System in Kontakt mit einem Reservoir ist, und wegen des engen Zusammenhangs zwischen Fluktuationen und Dissipation sind phänomenologische Gleichungen entsprechend zu konstruieren. Die Größen, die wir betrachten wollen, sind insbesondere die aus der Thermodynamik bekannten: Energie, Volumen, Teilchenzahl oder, bei genauerer Betrachtung, deren Dichten: Energiedichte, Teilchendichte. Auf jeden Fall handelt es sich um *makroskopische Variablen*, die sich (zum Beispiel) als Summe über sehr viele mikroskopische Größen berechnen lassen. Ausgehend von einer bestimmten Erweiterung der Thermodynamik sollen die Prinzipien aufgezeigt werden, wie die Gleichungen für zeitabhängige Prozesse zu konstruieren sind.

Zur Erinnerung³ betrachten wir zuerst ein einfaches System mit extensiven Größen X_1, X_2, \dots ; die *Thermostatik* ist aufgebaut auf vier Postulaten:

- (1) Es gibt bestimmte Zustände des betrachteten Systems, genannt *Gleichgewichtszustände*, die makroskopisch durch Angabe von X_1, X_2, \dots vollständig festgelegt sind.
- (2) Es gibt eine Funktion, genannt Entropie, $S = S(X_1, X_2, \dots)$, die für alle Gleichgewichtszustände definiert ist. Die *frei beweglichen* extensiven Variablen stellen sich so ein, dass S maximal wird.
- (3) Die Entropie ist additiv; sie ist stetig und differenzierbar, und eine monoton wachsende Funktion der Energie, E .
- (4) Die Entropie verschwindet für $\partial S / \partial E = \infty$, das heißt für $T = 0$.

[b] *Energieaustausch*. Als einfaches Beispiel betrachten wir ein abgeschlossenes System bestehend aus zwei thermisch gekoppelten Untersystemen. Es sei $S_1(E_1)$ die Entropie von System "1", $S_2(E_2)$ die Entropie von System "2", und natürlich ist $E = E_1 + E_2$ fest; siehe Fig. 8.1.

Die Entropie des Gesamtsystems ist dann $S = S_1 + S_2 = S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$. Der Gleichgewichtszustand ist bestimmt durch

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad (166)$$

das heißt durch $T_1 = T_2$, die Temperaturen müssen gleich sein. Betrachten wir jetzt aber die *zeitliche Entwicklung ins Gleichgewicht*, so können wir von einem Anfangszustand mit $T_1 \neq T_2$ ausgehen; dann wird, so lange $T_1 \neq T_2$ ist, ein Energiestrom zwischen den Untersystemen

³Literatur: Callen, Kap. 1.

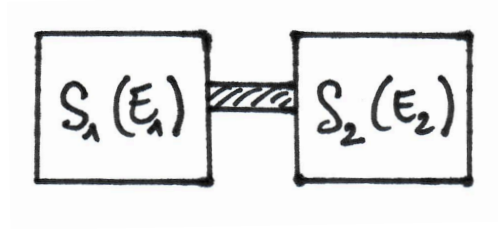


Fig. 8.1

fließen, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Somit liegt es nahe, einen *verallgemeinerten Strom* und eine *verallgemeinerte Kraft* einzuführen:

$$J_E = \frac{dE_1}{dt} ; \quad \mathcal{F}_E = \frac{\partial S}{\partial E_1} \quad (167)$$

derart, dass beide im Gleichgewicht verschwinden. Eine wichtige Größe ist die *Entropieproduktion*:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial E_1} \frac{dE_1}{dt} = J_E \cdot \mathcal{F}_E \quad (168)$$

[c] Die Verallgemeinerung ist offensichtlich. Es seien $\{X_i\}$ die frei beweglichen Größen; wir definieren Ströme und Kräfte wie vorher:

$$J_k = \frac{dX_k}{dt} , \quad \mathcal{F}_k = \frac{\partial S}{\partial X_k} \quad (169)$$

und finden für die Entropieproduktion

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k J_k \mathcal{F}_k \quad (170)$$

Wir betonen nochmals, dass alle Ströme verschwinden, wenn die Kräfte beliebig klein werden. Wir können daher für $\mathcal{F}_k \rightarrow 0$ einen linearen Zusammenhang erwarten:

$$J_k = \sum_i L_{ki} \mathcal{F}_i + \mathcal{O}(\mathcal{F}^2) \quad (171)$$

wobei \mathbf{L} als *Matrix der Transportkoeffizienten* bezeichnet wird. Wegen $J_k = \dot{X}_k$ und $\mathcal{F}_i = \mathcal{F}_i(\{X_j\})$ bestimmt diese Gleichung die zeitliche Entwicklung der frei beweglichen Größen. Die Ähnlichkeit mit der überdämpften Bewegung eines Teilchens ist offensichtlich.

Setzen wir die lineare Beziehung zwischen Strom und Kraft in die Gleichung für die Entropieproduktion ein, folgt

$$\dot{S} = \sum_{i,k} \mathcal{F}_i L_{ik} \mathcal{F}_k \quad (172)$$

das heißt die (physikalisch motivierte) Forderung $\dot{S} \geq 0$ führt zum Schluss, dass \mathbf{L} eine positiv definite Matrix sein muss. Eine weitere allgemeine Aussage (die Onsager'schen Relationen) ist, dass \mathbf{L} symmetrisch ist, zumindest wenn wir für den Moment ein Magnetfeld oder eine Rotation des Systems außer Acht lassen (siehe § 10).

[c] In manchen Fällen können wir nicht nur die Kraft, sondern sogar die Auslenkung aus dem Gleichgewicht, $\delta X_k = X_k - X_k^0$, als kleine Größe betrachten. Mit $\mathcal{F}_k(\{X_j^0\}) = 0$ ergibt sich

$$\delta \mathcal{F}_i = \sum_j B_{ij} \delta X_j \quad (173)$$

und

$$\frac{d}{dt} \delta X_i = \sum_j (\mathbf{L} \cdot \mathbf{B})_{ij} \delta X_j \quad (174)$$

wobei aus der Definition von \mathcal{F} folgt, dass

$$B_{ij} \equiv \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \right)_0 \quad (175)$$

die zweite Ableitung der Entropie nach den extensiven Variablen im Gleichgewicht ist. Offensichtlich ist \mathbf{B} symmetrisch. Die vollständig linearisierte Gleichung beschreibt exponentielle Relaxation zum Gleichgewicht, obwohl die Bedingung “ $\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$ ist negativ definit” aus “ \mathbf{B} ist negativ definit” (siehe § 9) und den Eigenschaften von \mathbf{L} nicht zu folgen scheint.

§ 9. Theorie der Fluktuationen

[a] Wenn ein System im Kontakt mit einem Reservoir ist, zeigt die entsprechende extensive Größe, sagen wir X_j , Fluktuationen, und wir nennen sie dann \hat{X}_j , zur Unterscheidung von Mittelwert X_j . Der entsprechende intensive Parameter $F_j = \partial S^r / \partial X_j^r$ des Reservoirs ist dabei fest vorgegeben. Zwar zeigen sich die Fluktuationen praktisch auch als zeitliche Schwankungen; theoretisch ist es aber angemessen, wieder ein Ensemble zu betrachten, und die Wahrscheinlichkeit(sdichte) $W(\hat{X}_1, \hat{X}_2, \dots)$ durch eine Erweiterung von Postulat (2) einzuführen.⁴

(2') Es gibt eine Funktion der zufälligen Größen $\hat{X}_1, \hat{X}_2, \dots$ des Systems, genannt “momentane Entropie”, $\hat{S} = \hat{S}(\hat{X}_1, \hat{X}_2, \dots)$, mit der Eigenschaft, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte gegeben ist durch

$$W \sim \exp \frac{1}{k_B} [\hat{S} - \sum_j F_j \hat{X}_j] \quad (176)$$

Kontakt mit der alten Formulierung wird dadurch hergestellt, dass wir fordern: $\hat{S}(X_1, X_2, \dots)$ ist gleich der Gleichgewichtsentropie, S .

⁴Literatur: Callen, Kap. 15; Schmid, § 41.

[b] Mittelwerte und wahrscheinlichste Werte. Wir definieren die intensiven Größen jetzt durch

$$\hat{F}_j = \hat{F}_j(\hat{X}_1, \hat{X}_2, \dots) = \partial \hat{S} / \partial \hat{X}_j \quad (177)$$

und fragen zunächst nach dem *wahrscheinlichsten* Wert der stochastischen Variablen \hat{X}_j . Dieser ist der Wert, bei dem W maximal wird, oder

$$\hat{S}(\hat{X}_1, \hat{X}_2, \dots) - \sum_k F_k \hat{X}_k = \text{maximal} \quad (178)$$

Daraus folgt sofort, dass der wahrscheinlichste Wert bestimmt ist durch $\hat{F}_j = F_j$, das heißt die intensive Größe des System ist gleich der des Reservoirs. Es zeigt sich aber, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte im thermodynamischen Limes ein ausgeprägtes Maximum hat, so dass wir den wahrscheinlichsten Wert mit dem Mittelwert identifizieren können! In der Tat geht die relative Breite $\sim N^{-1/2}$ gegen null für $N \rightarrow \infty$.

[c] Gauß-Approximation. Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsdichte W lassen sich die verschiedenen Momente der fluktuierenden Größe berechnen. Von größtem Interesse sind die zweiten Momente, für deren Bestimmung sich ein einfaches Verfahren anbietet. Dazu definieren wir die Abweichungen vom Gleichgewichtswert über

$$\delta \hat{X}_j = \hat{X}_j - X_j \quad (179)$$

und entwickeln die Entropie in zweiter Ordnung:

$$\hat{S} = S + \sum_j F_j \delta \hat{X}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} B_{ij} \delta \hat{X}_i \delta \hat{X}_j + \dots \quad (180)$$

Wenn wir nach dem zweiten Term abbrechen, ist W somit näherungsweise durch eine vieldimensionale Gauß-Funktion gegeben:

$$W(\delta \hat{X}_1, \dots) \sim \exp \frac{1}{2k_B} \sum_{i,j} B_{ij} \delta \hat{X}_i \delta \hat{X}_j \quad (181)$$

Wie schon erwähnt, können wir auch die intensiven Variablen über ihre Abhängigkeit von den extensiven Variablen als fluktuierende Größen betrachten. Insbesondere im Bereich kleiner Fluktuationen ergibt sich dann

$$\delta \hat{F}_k = \hat{F}_k(\{X_j + \delta \hat{X}_j\}) - F_k = \sum_j B_{kj} \delta \hat{X}_j \quad (182)$$

da \hat{F}_k die erste Ableitung der Entropie ist: $\hat{F}_k = \partial \hat{S} / \partial \hat{X}_k$. Obige Relation beinhaltet somit, dass wir nicht nur $\hat{S}(\{X_j\})$ mit der Gleichgewichtsentropie S identifizieren, sondern auch deren Ableitungen; zumindest im linearen Bereich sollte dies unproblematisch sein.

Als Resultat lässt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte somit wie folgt schreiben:

$$W \sim \exp \frac{1}{2k_B} \sum_j \delta \hat{F}_j \delta \hat{X}_j \quad (183)$$

und

$$W \sim \exp \frac{1}{2k_B} \sum_{i,j} (\mathbf{B}^{-1})_{ij} \delta \hat{F}_i \delta \hat{F}_j \quad (184)$$

Daraus lesen wir sofort ab:

$$\langle \delta \hat{X}_i \delta \hat{X}_j \rangle = -k_B (\mathbf{B}^{-1})_{ij} \quad , \quad \langle \delta \hat{F}_i \delta \hat{F}_j \rangle = -k_B (\mathbf{B})_{ij} \quad (185)$$

und

$$\langle \delta \hat{F}_i \delta \hat{X}_j \rangle = -k_B \delta_{ij} \quad (186)$$

Besonders einfach sind die Korrelationen zwischen intensiven und extensiven Variablen. Wir erinnern daran, dass \mathbf{B} symmetrisch ist; außerdem folgt aus Gründen der Stabilität, dass \mathbf{B} eine negativ definite Matrix sein muss.

[d] Beispiel.⁵ Wir betrachten ein einfaches System, bei dem Energie (\hat{E}), Volumen (\hat{V}) und Teilchenzahl (\hat{N}) die Variablen sind. Dann ist

$$W(\hat{E}, \hat{V}, \hat{N}) \sim \exp \frac{1}{k_B} \left[\hat{S}(\hat{E}, \hat{V}, \hat{N}) - \frac{\hat{E}}{T} - \frac{P\hat{V}}{T} + \frac{\mu\hat{N}}{T} \right] \quad (187)$$

wegen $\partial S/\partial E = T^{-1}$, $\partial S/\partial V = P/T$, $\partial S/\partial N = -\mu/T$. Unter Verwendung der Ergebnisse aus [c] folgen sofort einige Relationen:

$$\langle \delta \left(\frac{1}{\hat{T}} \right) \delta \hat{E} \rangle = \langle \delta \left(\frac{\hat{P}}{\hat{T}} \right) \delta \hat{V} \rangle = \langle \delta \left(\frac{-\hat{\mu}}{\hat{T}} \right) \delta \hat{N} \rangle = -k_B \quad (188)$$

Speziell diskutieren wir den Fall, dass nur Schwankungen in der Energie und im Volumen zu berücksichtigen sind. Insbesondere gilt dann

$$\langle \delta \left(\frac{1}{\hat{T}} \right) \delta \hat{V} \rangle = -\frac{1}{T^2} \langle \delta \hat{T} \delta \hat{V} \rangle = 0 \quad (189)$$

so dass die Wahrscheinlichkeitsdichte, ausgedrückt in $\delta \hat{T}$ und $\delta \hat{V}$, von besonders einfacher Form ist:

$$W(\delta \hat{T}, \delta \hat{V}) \sim \exp -\frac{1}{2} \left[\frac{(\delta \hat{T})^2}{\langle (\delta \hat{T})^2 \rangle} + \frac{(\delta \hat{V})^2}{\langle (\delta \hat{V})^2 \rangle} \right] \quad (190)$$

Weiterhin folgt:

$$\begin{aligned} \langle (\delta \hat{T})^2 \rangle &= -k_B T^4 \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = k_B T^2 \frac{\partial T}{\partial E} = k_B T^2 / C_V \\ \langle (\delta \hat{V})^2 \rangle &= -k_B T \frac{\partial V}{\partial P} = k_B T V \kappa_T \end{aligned} \quad (191)$$

wobei κ_T die isotherme Kompressibilität bezeichnet:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (192)$$

⁵Siehe auch: Landau-Lifschitz, Bd. 5, § 112; Schmid, § 43, § 44.

Beachtet man zudem, dass

$$\delta\hat{E} = C_V\delta\hat{T} + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \delta\hat{V} \quad (193)$$

so kann man auch problemlos die Korrelationen mit der Energie, $\langle\delta\hat{E}\delta\hat{T}\rangle$ und $\langle\delta\hat{E}\delta\hat{V}\rangle$ sowie $\langle(\delta\hat{E})^2\rangle$, bestimmen.

Schwankungen von Energie und Teilchenzahl bei festem Volumen, entsprechend dem großkanonischen Zustand, ergeben sich analog unter Berücksichtigung der Tatsache, dass sich $\delta\hat{N}$ und $\delta\hat{V}$ gemäß

$$\delta\left(\frac{\hat{N}}{\hat{V}}\right) \rightarrow -\frac{N}{V^2}\delta\hat{V} \quad (194)$$

und

$$\delta\left(\frac{\hat{N}}{\hat{V}}\right) \rightarrow \frac{1}{V}\delta\hat{N} \quad (195)$$

entsprechen: $\langle(\delta\hat{N})^2\rangle = k_B T N^2 \kappa_T / V$. Diese Beziehung lässt sich auch schreiben als

$$\langle(\delta\hat{N})^2\rangle = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (196)$$

Schließlich wollen wir das ideale Gas erwähnen, für das gilt:

$$N(T, \mu) = V \lambda_T^{-3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \quad (197)$$

sowie $\delta\hat{E} = C_V\delta\hat{T}$, mit $C_V = 3k_B N/2$ unabhängig von V und T . Es folgt

$$\frac{\langle(\delta\hat{E})^2\rangle}{E^2} = \frac{2}{3N} \quad (198)$$

und unter Verwendung von $PV = Nk_B T$:

$$\frac{\langle(\delta\hat{N})^2\rangle}{N^2} = \frac{1}{N} \quad (199)$$

Wie schon erwähnt, werden die relativen Schwankungen klein im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$).

§ 10. Langevin-Gleichung für mehrere physikalische Größen

[a] Zusammenfassung. In den letzten zwei Paragraphen haben wir zwei Aspekte getrennt behandelt: Die zeitliche Entwicklung der extensiven Größen bei nicht-verschwindenden Kräften, zum Beispiel Anfangsbedingungen, die Zuständen außerhalb des Gleichgewichts entsprechen; und die statistischen Fluktuationen der extensiven Größen. Dabei haben wir zunächst für kleine Kräfte entwickelt (linear 1. Art), mit dem Resultat

$$J_k = \frac{dX_k}{dt} = \sum_i L_{ki} \mathcal{F}_i(\{X_j\}) \quad (200)$$

Weiterhin, für kleine Auslenkungen δX_k (linear 2. Art), ergab sich

$$\frac{d\delta X_k}{dt} = - \sum_i M_{ki} \delta X_i \quad (201)$$

wobei wir noch $\mathbf{M} = -\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$ eingeführt haben. Andererseits fanden wir für die *statischen Korrelationen*:

$$\langle \delta \hat{X}_i \delta \hat{X}_j \rangle = -k_B (\mathbf{B}^{-1})_{ij} \quad (202)$$

[b] Langevin-Gleichung. Speziell mit Bezug auf den linearen Fall 2. Art betrachten wir jetzt folgende Langevin-Gleichung:

$$\partial_t \delta \hat{X}_k + \sum_i M_{ki} \delta \hat{X}_i = \hat{\xi}_k(t) \quad (203)$$

und bestimmen die stochastischen Kräfte $\{\hat{\xi}_k(t)\}$ derart, dass im Mittel die alte Relaxationsgleichung $\partial_t \delta \mathbf{X} = -\mathbf{M} \delta \mathbf{X}$ herauskommt, und dass die *gleichzeitigen Korrelationen* mit den statischen Korrelationen übereinstimmen.

Dazu setzen wir an:

$$\langle \hat{\xi}_i(t) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle \hat{\xi}_i(t) \hat{\xi}_j(t') \rangle = Q_{ij} \cdot \delta(t - t') \quad (204)$$

wobei die *Fluktuationmatrix* \mathbf{Q} aus der zweiten Bedingung zu bestimmen ist. Bei der entsprechenden Verallgemeinerung des linearen Falls 1. Art ist ein Zusatz, zum Beispiel “ $\hat{\xi}_k(t)$ ist ein Gauß-Prozess”, notwendig (siehe § 7).

Die Lösung der Langevin-Gleichung unter der Anfangsbedingung $\delta \hat{\mathbf{X}}(t_0) = \delta \mathbf{X}_0$ lässt sich sofort angeben:

$$\delta \hat{\mathbf{X}}(t) = e^{-\mathbf{M}(t-t_0)} \delta \mathbf{X}_0 + \int_{t_0}^t dt' e^{-\mathbf{M}(t-t')} \cdot \boldsymbol{\xi}(t') \quad (205)$$

Für große Zeiten, bei denen die Anfangsbedingungen keine Rolle mehr spielen, berechnen wir jetzt ($t_1, t_2 \gg t_0$)

$$\langle \delta \hat{X}_i(t_1) \delta \hat{X}_j(t_2) \rangle = \int_{t_0}^{t_1} dt' \int_{t_0}^{t_2} dt'' \langle [e^{-\mathbf{M}(t_1-t')} \hat{\boldsymbol{\xi}}(t')]_i [e^{-\mathbf{M}(t_2-t'')} \hat{\boldsymbol{\xi}}(t'')]_j \rangle \quad (206)$$

$$= \int_{t_0}^{t_3} dt'' [e^{-\mathbf{M}(t_1-t'')} \mathbf{Q} e^{-\mathbf{M}^T(t_2-t'')}]_{ij} \quad (207)$$

wobei $t_3 = \min(t_1, t_2)$, und sorgfältig auf die Reihenfolge der Indizes zu achten ist; \mathbf{M}^T ist die zu \mathbf{M} transponierte Matrix. Um \mathbf{Q} zu bestimmen, setzen wir $t_1 = t_2$ und bilden

$$e^{-\mathbf{M}t_1} \left\{ \frac{\partial}{\partial t_1} \left(e^{\mathbf{M}t_1} [\dots] e^{\mathbf{M}^T t_1} \right) \right\} e^{-\mathbf{M}^T t_1} \quad (208)$$

auf der linken und der rechten Seite dieser Gleichung. Unter Verwendung von $\langle \delta \hat{X}_i(t_1) \delta \hat{X}_j(t_1) \rangle = -k_B (\mathbf{B}^{-1})_{ij}$ ergibt sich der gesuchte Zusammenhang:

$$\mathbf{Q} = -k_B [\mathbf{M} \mathbf{B}^{-1} + \mathbf{B}^{-1} \mathbf{M}^T] = k_B [\mathbf{L} + \mathbf{L}^T] \quad (209)$$

Somit ist die Fluktuationmatrix direkt mit der Matrix der Transportkoeffizienten verknüpft. In einfachen Fällen (ohne Magnetfeld, keine Rotation) ist $\mathbf{L} = \mathbf{L}^T$, und damit $\mathbf{Q} = 2k_B\mathbf{L}$.

[c] Ein einfaches Resultat für die zeitliche Entwicklung der Korrelationsfunktion

$$\Phi_{ij}(t_1, t_2) = \langle \delta \hat{X}_i(t_1) \delta \hat{X}_j(t_2) \rangle \quad (210)$$

lässt sich für große Zeiten, $t_1, t_2 \gg t_0$, herleiten. Formal lässt sich dieser Grenzprozess am leichtesten durchführen, wenn wir $t_0 \rightarrow -\infty$ betrachten. Dann folgt aus obigem Resultat, dass Φ_{ij} nur von der Zeitdifferenz $t_1 - t_2$ abhängt, und wir erhalten die Beziehungen

$$t_1 > t_2 : \quad \Phi(t_1 - t_2) = e^{-\mathbf{M}(t_1 - t_2)} \Phi(0) \quad (211)$$

$$t_1 < t_2 : \quad \Phi(t_1 - t_2) = \Phi(0) e^{\mathbf{M}^T(t_1 - t_2)} \quad (212)$$

wobei natürlich $\Phi(0) = -k_B\mathbf{B}^{-1}$ eine symmetrische Matrix ist. Diese Relationen lassen sich zusammenfassen zu

$$\Phi(-t) = [\Phi(t)]^T \quad (213)$$

Wenn wir nur eine einzelne Größe betrachten, oder wenn \mathbf{L} symmetrisch ist und mit \mathbf{B} kommutiert ($\mathbf{LB} = \mathbf{BL}$), gilt die einfache Beziehung

$$\Phi(t) = e^{-\mathbf{M}|t|} \Phi(0) \quad (214)$$

[d] *Onsager-Relationen.* Wie schon erwähnt, hat die Matrix der Transportkoeffizienten bestimmte Eigenschaften, die als Onsager-Relationen bezeichnet werden, und die mit der Zeitumkehrinvarianz der mikroskopischen Bewegungsgleichungen zusammenhängen: Die mikroskopischen Bewegungsgleichungen sind invariant unter der Ersetzung $t \rightarrow -t$, das heißt bei $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i$ und $\mathbf{p}_i \rightarrow -\mathbf{p}_i$, wobei $\{\mathbf{r}_i\}$ und $\{\mathbf{p}_i\}$ die Koordinaten und Impulse (bzw. deren Operatoren) der mikroskopischen Teilchen sind! Für geladene Teilchen oder ein rotierendes System gilt der Zusatz $\mathbf{H} \rightarrow -\mathbf{H}$ und $\mathbf{\Omega} \rightarrow -\mathbf{\Omega}$. Als Konsequenz folgt, dass auch Korrelationsfunktionen invariant unter Zeitumkehr sind, das heißt

$$\Phi(t; \mathbf{H}, \mathbf{\Omega}) = \Phi(-t; -\mathbf{H}, -\mathbf{\Omega}) \quad (215)$$

Wir setzen obiges Resultat ein, differenzieren nach der Zeit, und betrachten $t \rightarrow +0$; zunächst ergibt sich

$$\partial_t \Phi(t) = -\mathbf{M}\Phi(t) = \partial_t [\Phi(-t)]^T = -\Phi(t)\mathbf{M}^T \quad (216)$$

und dann $\mathbf{M}\Phi(0) = \Phi(0)\mathbf{M}^T$. Somit erhalten wir schließlich die *Onsager-Relationen*

$$L_{ij}(\mathbf{H}, \mathbf{\Omega}) = L_{ji}(-\mathbf{H}, -\mathbf{\Omega}) \quad (217)$$

Insbesondere gilt $\mathbf{L} = \mathbf{L}^T$ für $\mathbf{H} = \mathbf{\Omega} = 0$. Wir finden also, als Konsequenz der *mikroskopischen* Zeitumkehrinvarianz, dass die phänomenologisch in bestimmten *makroskopischen* Gleichungen eingeführten Transportkoeffizienten nicht frei wählbar, sondern gewissen Relationen unterworfen sind.

[e] Verallgemeinerung. Implizit haben wir bisher angenommen, dass die Variablen $\{\hat{X}_i\}$ selbst ihrem Charakter nach invariant unter Zeitumkehr sind. Dies trifft natürlich zu auf Energie, Volumen, Teilchenzahl, Teilchendichte, Energiedichte, usw. Andere Größen, wie zum Beispiel Stromdichte, Energiestromdichte und Magnetisierung bzw. deren Dichte sind ungerade unter Zeitumkehr. Daher ist es notwendig, eine Klasseneinteilung vorzunehmen, und wir setzen

$$\mathbf{X} = (\mathbf{X}^g, \mathbf{X}^u), \quad \mathcal{F} = (\mathcal{F}^g, \mathcal{F}^u) \quad (218)$$

wobei $g = \textit{gerade}$ und $u = \textit{ungerade}$ bedeutet. Entsprechend schreiben wir allgemein

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}^g \\ \mathbf{J}^u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{L}^{gg} & \mathbf{L}^{gu} \\ \mathbf{L}^{ug} & \mathbf{L}^{uu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{F}^g \\ \mathcal{F}^u \end{pmatrix} \quad (219)$$

Anders ausgedrückt können wir die Größe ϵ_i derart definieren, dass $\epsilon_i = +1$ für *gerade* Variablen \hat{X}_i und $\epsilon_i = -1$ für *ungerade* Variablen ist, das heißt $\epsilon_i = +1$ für i aus der Gruppe “g”, und $\epsilon_i = -1$ für i aus der Gruppe “u”. Damit lässt sich die mikroskopische Zeitumkehrinvarianz ausdrücken als

$$\Phi_{ij}(t; \mathbf{H}, \boldsymbol{\Omega}) = \epsilon_i \epsilon_j \Phi_{ij}(-t; -\mathbf{H}, -\boldsymbol{\Omega}) \quad (220)$$

Schließlich ergeben sich die Onsager-Relationen in ihrer allgemeinen Form, nämlich

$$L_{ij}(\mathbf{H}, \boldsymbol{\Omega}) = \epsilon_i \epsilon_j L_{ji}(-\mathbf{H}, -\boldsymbol{\Omega}) \quad (221)$$

Insbesondere ist $L_{ij}^{ug}(\mathbf{H}, \boldsymbol{\Omega}) = -L_{ji}^{gu}(-\mathbf{H}, -\boldsymbol{\Omega})$.

§ 11. Zeitabhängige Ginzburg-Landau Theorie

[a] *Stetige Phasenübergänge.* Als ein Beispiel für die Konstruktion phänomenologischer Gleichungen wollen wir die Dynamik des Ordnungsparameters in der Nähe eines stetigen Phasenübergangs untersuchen. Die Theorie wurde von Ginzburg und Landau begründet und von Wilson im Rahmen der sogenannten Renormierungsgruppentheorie erweitert; letztere ist in vielen Fällen notwendig zu einer korrekten Beschreibung, da sich in der Tat herausstellt, dass Fluktuationen eine sehr wichtige Rolle spielen – die Gauß-Approximation ist *nicht ausreichend* nahe der kritischen Temperatur. Allerdings wollen wir diesen Aspekt hier nicht näher verfolgen.⁶

Ein Phasenübergang ist ein Übergang von einer *ungeordneten Hochtemperaturphase* zu einer *geordneten Tieftemperaturphase*. Die Ordnung kann durch einen Ordnungsparameter beschrieben werden, der bei einem stetigen Übergang stetig gegen null geht für $T \rightarrow T_c$, wobei man T_c die kritische Temperatur nennt. Als Beispiel sei hier die Magnetisierung in einem Ferromagneten und die komplexe “Cooper-Paar-Wellenfunktion” in einem Supraleiter erwähnt. Es zeigt sich experimentell, dass sich stetige Phasenübergänge in Universalitätsklassen einteilen lassen. Man findet im Bereich $\tau = (T - T_c)/T_c \ll 1$, dass die physikalischen

⁶Wir beziehen uns auf: Schmid, § 32, § 33, § 45.

Größen Potenzgesetze zeigen, zum Beispiel für die spezifische Wärme C , den Ordnungsparameter m und die Suszeptibilität χ gilt

$$C \sim |\tau|^{-\alpha}, \quad m \sim |\tau|^\beta, \quad \chi \sim |\tau|^{-\gamma} \quad (222)$$

wobei α, β, γ , als *kritische Indizes* bezeichnet werden.

Die Universalität besteht darin, dass die kritischen Indizes den gleichen Wert haben für große Klassen von physikalisch unterschiedlichen Systemen. [Außerdem existieren Relationen zwischen den Indizes, zum Beispiel $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$.] Die Möglichkeit der Klasseneinteilung deutet darauf hin, dass die mikroskopische Struktur der Systeme keine wichtige Rolle spielt. Es zeigt sich, dass die Klassen durch Angabe der Räumlichen Dimension, d , und der Zahl der Komponenten des Ordnungsparameters, n , festgelegt sind: Zum Beispiel ist $n = 3$ für die Magnetisierung in einem Heisenberg-Ferromagneten, und $n = 2$ für einen Supraleiter und superfluides ^4He .

[b] Freie Energie. Wir betrachten jetzt ein System bei fester Temperatur und in der Nähe von T_c , so dass wir τ und m als kleine Größen annehmen können. Durch Entwicklung der freien Energie nach τ und m lässt sich dann folgendes *freie Energie-Funktional* angeben, genauer dessen Dichte (= freie Energie pro Volumen):

$$\tilde{f}(\tau, h; m) = f_0 \left[\frac{1}{2} \tau m^2 + \frac{1}{4} b m^4 - m h \right] \quad (223)$$

wobei f_0 und b vom System abhängige Konstanten sind, und h das zum Ordnungsparameter konjugierte Feld (in reduzierten Einheiten) ist. Hier haben wir $n = 1$ angenommen: Allgemein ist zu ersetzen: $m^2 \rightarrow (\mathbf{m})^2$, $m^4 \rightarrow (m^2)^2$, $m h \rightarrow \mathbf{m} \cdot \mathbf{h}$. Zu beachten ist, dass der quadratische Beitrag bei $T = T_c$ das Vorzeichen wechselt – deshalb der quartische Term (wir nehmen $b > 0$ an).

Für $h = 0$ ergibt sich das in Fig. 11.1 dargestellte Bild.

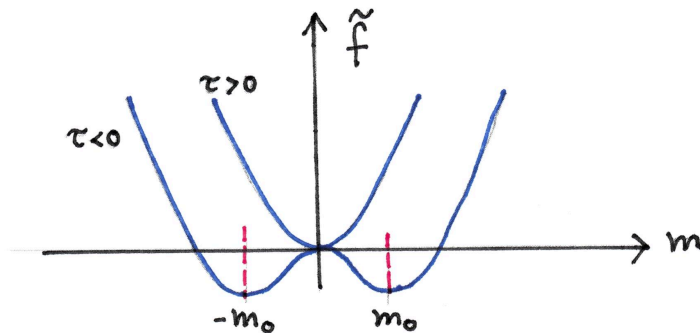


Fig. 11.1

Der Ordnungsparameter stellt sich nun so ein, dass \tilde{f} minimal wird, woraus folgt

$$m_0 = \begin{cases} 0 & \tau > 0 \\ \pm (|\tau|/b)^{1/2} & \tau < 0 \end{cases} \quad (224)$$

Hier drückt die Symmetrie $m_0 \leftrightarrow -m_0$ für $\tau < 0$ die Tatsache aus, dass beide Minima äquivalent sind, oder allgemein dass der Ordnungsparameter in eine beliebige Richtung zeigen kann. Wählt das System eine Richtung, so ist die Symmetrie gebrochen, was man als *spontane Symmetriebrechung* bezeichnet.

Wir wollen jetzt noch berücksichtigen, dass sich der Ordnungsparameter räumlich ändern kann, wobei vorausgesetzt ist, dass diese Änderung nur gering ist für atomare Abstände. Solche Variationen führen zu einer Erhöhung der Energie und lassen sich (für isotrope Systeme) durch folgenden Beitrag berücksichtigen:

$$\tilde{f} \rightarrow \tilde{f} + f_0 \cdot \frac{1}{2} \xi_0^2 (\nabla m)^2 \quad (225)$$

wobei ξ_0 eine für das betrachtete System charakteristische Länge ist ($\xi_0 \sim$ einige Å für ${}^4\text{He}$, $\sim 10^4$ Å für Supraleiter). Die freie Energie ergibt sich dann als

$$\tilde{F} = \int d^d r \tilde{f} \quad (226)$$

[c] Statische Fluktuationen. Gegeben das obige Ginzburg-Landau Funktional, lassen sich statistische Fluktuationen mit folgender Hypothese berücksichtigen (wir konzentrieren uns auf die Schwankungen des Ordnungsparameters): Die Wahrscheinlichkeitsdichte für eine bestimmte Konfiguration des Ordnungsparameters, $\hat{m}(\mathbf{r})$, ist gegeben durch

$$W[\hat{m}] \sim \exp \left\{ -\tilde{F}[\hat{m}]/k_B T \right\} \quad (227)$$

Somit stellt sich die besprochene Näherung – der Gleichgewichtswert wird aus Minimierung von \tilde{F} gewonnen – formal als Sattelpunktsapproximation dar, analog zur quasiklassischen Näherung, $\hbar \rightarrow 0$, beim quantenmechanischen Propagator.

Korrekturen zur Sattelpunktsapproximation lassen sich im Rahmen der Gauß-Näherung leicht berücksichtigen. Dazu vernachlässigen wir für $\tau > 0$ den m^4 -Term, und setzen für $\tau < 0$ an: $\hat{m} = m_0 + \delta\hat{m}$ und entwickeln bis zur Ordnung $(\delta\hat{m})^2$, mit dem Resultat ($\hbar = 0$):

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta\tilde{F}^{\gt} \\ \delta\tilde{F}^{\lt} \end{array} \right\} = \frac{1}{2} f_0 \int d^d r \left[\left\{ \begin{array}{l} \tau \\ 2|\tau| \end{array} \right\} (\delta\hat{m})^2 + \xi_0^2 (\nabla \delta\hat{m})^2 \right] + \dots \quad (228)$$

wobei $\delta\tilde{F}^{\gt}$ ($\delta\tilde{F}^{\lt}$) das Ergebnis für $\tau > 0$ ($\tau < 0$) ist; beachtenswert ist der Faktor “2” (bei gleichem $|\tau|$). Zur Berechnung der *räumlichen* Korrelationsfunktion,

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \delta\hat{m}(\mathbf{r}) \delta\hat{m}(\mathbf{r}') \rangle \quad (229)$$

die nur von der Koordinatendifferenz $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ abhängt, bietet sich eine Fourierzerlegung an:

$$\delta\hat{m}(\mathbf{r}) = \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \delta\hat{m}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (230)$$

Zur Konkretisierung kann man auch ein Normalisierungsvolumen verwenden und periodische Randbedingungen einführen, so dass der Wellenvektor die üblichen diskreten Werte annimmt. Es ergibt sich:

$$\delta\tilde{F}^{\gt} = \frac{1}{2} f_0 \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} [\tau + \xi_0^2 \mathbf{q}^2] |\delta\hat{m}(\mathbf{q})|^2 \quad (231)$$

und analog für $\tilde{F}^<$. Mit den üblichen Regeln für Gauß-Integrale ergibt sich dann (eine leichte Komplikation ist die Bedingung $\delta\hat{m}(\mathbf{q}) = \delta\hat{m}^*(-\mathbf{q})$):

$$\langle \delta\hat{m}^*(\mathbf{q})\delta\hat{m}(\mathbf{q}') \rangle = \frac{1}{n_0} \frac{(2\pi)^d \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')}{\tau + \xi_0^2 q^2} \quad (232)$$

wobei $n_0 = f_0/k_B T$ gesetzt wurde. Schließlich erhalten wir, in drei Dimensionen:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi n_0 \xi_0^2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \exp - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{\xi(\tau)} \quad (233)$$

Daran sehen wir, dass die räumlichen Fluktuationen des Ordnungsparameters über einen Abstand von der Größenordnung $\xi(\tau) \equiv \xi_0/\tau^{1/2}$ korreliert sind. Die Größe $\xi(\tau)$ heißt Kohärenzlänge, und sie wird beliebig groß für $\tau \rightarrow 0$, allgemein wie $\xi(\tau) \sim \tau^{-\nu}$; in Gauß'scher Näherung haben wir den Exponenten ν zu $\nu = 1/2$ bestimmt. Letztlich ist das Anwachsen der Kohärenzlänge für $T \rightarrow T_c$ dafür verantwortlich, dass die asymptotischen Eigenschaften nahe der kritischen Temperatur nicht von der mikroskopischen Struktur des Systems abhängen.

[d] *Dynamik der Ordnungsparameters*. Entsprechend den in §§ 8–10 dargestellten Prinzipien können wir nun darangehen, eine Gleichung für die zeitliche Entwicklung des Ordnungsparameters zu konstruieren. Insbesondere denken wir an $n = 1$, das heißt der Ordnungsparameter sei ein Skalar — bei Vektorgrößen treten gewisse Komplikationen auf, es ist unter Umständen keine einfache Relaxationsdynamik zu erwarten. Wir identifizieren

$$\text{verallgemeinerter Strom} \leftrightarrow \partial_t \hat{m}(\mathbf{r}, t) \quad (234)$$

$$\text{verallgemeinerte Kraft} \leftrightarrow - \frac{\delta \tilde{F}[\hat{m}]}{\delta \hat{m}(\mathbf{r}, t)} \quad (235)$$

In der Sprechweise von § 8 handelt es sich dabei um unendlich viele Ströme und Kräfte, da diese hier an jedem Raumpunkt gegeben sind. Natürlich ist dies eine Idealisierung, und wir können uns eine *räumliche Zelleneinteilung* vorstellen, so dass $\hat{m}(\mathbf{r}, t)$ als über eine (viele Atome enthaltende) Zelle gemittelte Größe zu verstehen ist. Die Größe einer Zelle muss allerdings klein sein im Vergleich zu $\xi(\tau)$. Wenn wir nun einen linearen Zusammenhang zwischen Strömen und Kräften betrachten (linear 1. Art), tritt im allgemeinen eine Matrix der Transportkoeffizienten auf, die von zwei Ortsindizes oder Ortskoordinaten abhängen – in einem ersten Schritt nehmen wir diese einfach diagonal an. Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$\partial_t \hat{m}(\mathbf{r}, t) + L \frac{\delta \tilde{F}[\hat{m}]}{\delta \hat{m}(\mathbf{r}, t)} = \hat{\xi}(\mathbf{r}, t) \quad (236)$$

wobei wir eine stochastische Kraft addiert haben. Die stochastische Kraft hängt jetzt von Ort und Zeit ab; wie in § 10 setzen wir an, dass $\hat{\xi}(\mathbf{r}, t)$ für jeden Ort ein Gauß'scher stochastischer Prozess ist, mit Mittelwert null und δ -korreliert in der Zeit. Weiterhin ist aufgrund der Diagonalität der Transportkoeffizienten-Matrix auch zu erwarten, dass $\hat{\xi}(\mathbf{r}, t)$ *räumlich* δ -korreliert ist, das heißt

$$\langle \hat{\xi}(\mathbf{r}, t) \rangle = 0, \quad \langle \hat{\xi}(\mathbf{r}, t) \hat{\xi}(\mathbf{r}', t') \rangle = Q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (237)$$

wobei außerdem Q unabhängig vom Ort angenommen wird. Q wird später – auf die übliche Art – bestimmt.

[e] *Dynamik ohne Fluktuationen.* Zur Bestimmung der charakteristischen Relaxationsraten vernachlässigen wir zunächst die stochastische Kraft und arbeiten in der Gauß-Näherung. Zunächst sei noch das allgemeine Resultat angegeben:

$$\frac{\delta \tilde{F}[\hat{m}]}{\delta \hat{m}(\mathbf{r}, t)} = f_0[-\xi_0^2 \nabla^2 \hat{m} + \tau \hat{m} + b \hat{m}^3 - h] \quad (238)$$

Wir betrachten $\tau > 0$, Fouriertransformieren gemäß (zum Beispiel $d = 3$)

$$\hat{m}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d^3 q d\omega}{(2\pi)^4} \hat{m}(\mathbf{q}, \omega) e^{-i\omega t + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (239)$$

und vernachlässigen den \hat{m}^3 -Term, berücksichtigen aber ein orts- und zeitabhängiges Magnetfeld, $h \rightarrow h(\mathbf{r}, t)$. Dann ergibt sich folgende Beziehung:

$$[-i\omega + \Gamma_q^>] m(\mathbf{q}, \omega) = f_0 L \cdot h(\mathbf{q}, \omega) \quad (240)$$

wobei

$$\Gamma_q^> = f_0 L (\tau + \xi_0^2 q^2) \quad (241)$$

als Relaxationsrate der durch den Wellenvektor \mathbf{q} gegebenen ‘Komponente’ des Ordnungsparameters zu identifizieren ist. Zu beachten ist, dass $\Gamma_0 = f_0 L \tau \sim \tau$ verschwindet⁷ für $\tau \rightarrow 0$; somit wird nicht nur die charakteristische Länge, sondern auch die charakteristische Zeit beliebig groß für $T \rightarrow T_c$. Offensichtlich folgt analog für $\tau < 0$:

$$\Gamma_q^< = f_0 L (2|\tau| + \xi_0^2 q^2) \quad (242)$$

Aus obiger Relation lässt sich die Antwortfunktion $\chi(\mathbf{q}, \omega) = m(\mathbf{q}, \omega)/h(\mathbf{q}, \omega)$ ablesen; man spricht auch von einem *diffusiven Response* des Ordnungsparameters für $\tau = 0$. Wir merken noch an, dass starke räumliche Variationen (große $|\mathbf{q}|$) schneller relaxieren als schwache räumliche Variationen, gemäß obigem Gesetz.

[f] *Dynamische Korrelationen.* Unter Berücksichtigung der stochastischen Kraft, aber für $h = 0$, finden wir schließlich

$$\langle \hat{m}^*(\mathbf{q}, \omega) \hat{m}(\mathbf{q}', \omega') \rangle = \frac{Q \cdot (2\pi)^4 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \delta(\omega - \omega')}{\omega^2 + (\Gamma_q^>)^2} \quad (243)$$

und nach Rücktransformation bezüglich ω (Lorentz-Kurve!):

$$\langle \hat{m}^*(\mathbf{q}, t) \hat{m}(\mathbf{q}', t') \rangle = \frac{Q}{2f_0 L} \frac{(2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')}{\tau + \xi_0^2 q^2} e^{-\Gamma_q^> |t-t'|} \quad (244)$$

Durch Vergleich mit [c] für $t = t'$ können wir schließlich die Stärke der stochastischen Kraft festlegen, mit dem Ergebnis ($n_0 = f_0/k_B T$):

$$Q = 2k_B L \cdot T \quad (245)$$

⁷Allgemein gilt $\Gamma_0 \sim [\xi(\tau)]^{-z}$; z wird als dynamischer kritischer Exponent bezeichnet. In der betrachteten Gauß-Näherung ist $z = 2$.

Der Unterschied zu § 10 ($Q = 2k_B L$) hängt offensichtlich damit zusammen, dass wir dort mit der Entropie und nicht der freien Energie wie hier gearbeitet haben.

Wir weisen nochmals auf den engen Zusammenhang zwischen den Fluktuationen und der Antwort des Systems hin, der sich hier wie folgt ausdrücken lässt. Wir definieren die Korrelationsfunktion

$$\Phi(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \langle \delta \hat{m}(\mathbf{r}, t) \delta \hat{m}(\mathbf{r}', t') \rangle \quad (246)$$

(der Unterschied zwischen \hat{m} und $\delta \hat{m}$ ist nur für $\tau < 0$ wichtig) für den Fall $h = 0$. Insbesondere gilt für gleiche Zeiten:

$$\Phi(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t) = G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (247)$$

und weiterhin hängt Φ nur von $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ und $t - t'$ ab. Somit können wir die Fouriertransformierte betrachten, $\Phi(\mathbf{q}, \omega)$, die wir näherungsweise berechnet haben. Mit Hilfe der Responsefunktion lässt sich das Ergebnis wie folgt ausdrücken:

$$\Phi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2k_B T}{\omega} \text{Im } \chi(\mathbf{q}, \omega) \quad (248)$$

wobei

$$\text{Im } \chi(\mathbf{q}, \omega) \equiv \chi''(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\omega L}{\omega^2 + \Gamma_q^2} \quad (249)$$

benutzt wurde. Die Relation $\Phi = 2k_B T \chi'' / \omega$ ist der klassische Grenzfall (hohe Temperaturen, $\hbar \omega \ll k_B T$) des Fluktuations- Dissipations-Theorems (siehe § 15).

[g] *Wegintegraldarstellung.* Analog zur Diskussion in § 7 ist es möglich, die Wahrscheinlichkeitsdichte $W[\hat{m}]$ für den stochastischen Prozess $\hat{m}(\mathbf{r}, t)$, das heißt für die *zeitliche Entwicklung* des Ordnungsparameters, anzugeben. Dies ist im Gegensatz bzw. als Erweiterung von [c] zu sehen, wo wir die (statischen) Gleichgewichtsfluktuationen charakterisiert haben. Wie im § 7 gehen wir aus von

$$W[\hat{\xi}] \sim \exp - \frac{1}{2Q} \int d^3 r dt \hat{\xi}^2(\mathbf{r}, t) \quad (250)$$

welches die stochastische Kraft als räumlich und zeitlich δ - korrelierten Gauß-Prozess festlegt. Hier ersetzen wir nun $\hat{\xi}(\mathbf{r}, t)$ gemäß der Bewegungsgleichung und finden

$$W[\hat{m}] \sim \exp - \frac{1}{2Q} \int d^3 r dt \left[\partial_t \hat{m} + L \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \hat{m}} \right]^2 \quad (251)$$

wobei die Frage der Jacobi-Determinante (vermutlich) keine Rolle spielt. Betrachten wir als Beispiel wieder die Gauß-Näherung, so ist $W \sim \exp(-\mathcal{A}_0)$, mit

$$\mathcal{A}_0 = \frac{1}{2Q} \int \frac{d^3 q d\omega}{(2\pi)^4} | -i\omega + \Gamma_q |^2 | \delta \hat{m}(\mathbf{q}, \omega) |^2 \quad (252)$$

in der Fourier-transformierten Darstellung. Daran lassen sich die obigen Resultate sofort ablesen. Wie auch im Rahmen der Statik lässt sich auf die Wegintegralformulierung eine systematische (zum Beispiel, störungstheoretische) Berechnung der dynamischen Eigenschaften, die über die Gauß-Näherung hinausgeht, aufbauen.

III Lineare Antwort-Theorie

Bisher haben wir phänomenologisch die Fluktuationen von physikalischen Größen und deren Response auf ein externes Feld untersucht und dabei nur gelegentlich Anleihen bei der Statistischen Mechanik des Gleichgewichts, insbesondere dem Gleichverteilungssatz, gemacht. In Teil III wird jetzt, für den Bereich *kleiner Auslenkungen* aus dem Gleichgewicht, der Zusammenhang mit der zugrundeliegenden Theorie, der Quantenstatistik, diskutiert und gezeigt, wie sich die dynamische Antwort und die zeitlichen Korrelationen eines Systems aus der Kenntnis der Energie-Eigenwerte und gewisser Matrixelemente berechnen lassen.

§ 12. Statische Suszeptibilität

[a] *Zustandsoperator*. Eine zentrale Rolle in der Quantenstatistik spielt der Zustandsoperator, \hat{W} , der auch oft statistischer Operator oder Dichtematrix genannt wird. Ein beliebiger statistischer Zustand entspricht einem Ensemble, das heißt einer Menge von Kopien des betrachteten Systems derart, dass jede Kopie sich in einem durch die Wellenfunktion des Systems, $|\psi_i\rangle$, gegebenen Mikrozustand befindet. Bezeichnen wir mit γ_i die relative Häufigkeit der Kopien im Zustand $|\psi_i\rangle$, so gilt natürlich

$$\sum_i \gamma_i = 1 \quad ; \quad 0 \leq \gamma_i \leq 1 \quad (253)$$

Somit gilt für den *Ensemblemittelwert* einer physikalischen Größe, repräsentiert durch einen bestimmten hermiteschen Operator \hat{X} :

$$\langle \hat{X} \rangle = \sum_i \gamma_i \langle \psi_i | \hat{X} | \psi_i \rangle \quad (254)$$

und wir schreiben dies in der Form

$$\langle \hat{X} \rangle = \text{Sp} (\hat{X} \hat{W}); \quad \hat{W} = \sum_i \gamma_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (255)$$

Somit ist \hat{W} eine Summe von Projektionsoperatoren und hat folgende Eigenschaften:

- (i) $\text{Sp} \hat{W} = 1$
- (ii) $\hat{W}^+ = \hat{W}$
- (iii) $\langle \psi | \hat{W} | \psi \rangle \geq 0$

Bedingung (iii) gilt für beliebige Zustände $|\psi\rangle$; es folgt: Der Operator \hat{W} besitzt ein orthonormales System von Eigenvektoren; die Eigenwerte sind reell, positiv und nicht größer als 1. Ein statistischer Zustand heißt

$$\text{reiner Zustand} \quad \leftrightarrow \quad \hat{W}^2 = \hat{W} \quad (256)$$

$$\text{gemischter Zustand} \quad \leftrightarrow \quad \hat{W}^2 \neq \hat{W} \quad (257)$$

Im reinen Zustand sind alle Mitglieder des Ensembles im gleichen *Mikrozustand*, das heißt $\gamma_i = 1$ für ein bestimmtes i . Im anderen Fall spricht man auch von einem *Makrozustand*.

[b] *Kanonisches Ensemble*. Jedem statistischen Zustand lässt sich eine verallgemeinerte Entropie zuordnen, gemäß

$$\tilde{S}[\hat{W}] = -k_B \text{Sp} (\hat{W} \ln \hat{W}) \quad (258)$$

Die wichtigste Eigenschaft von \tilde{S} besteht darin, dass sie maximal wird für den Zustandsoperator, der dem thermodynamischen Gleichgewicht – unter den gegebenen äußeren Bedingungen – entspricht. Als Beispiel betrachten wir ein System, das an ein Wärmebad gekoppelt ist. Unter Berücksichtigung der Nebenbedingung

$$\text{Sp} \hat{H}\hat{W} = \langle \hat{H} \rangle = \text{fest} \quad (259)$$

mit Hilfe der Methode des Lagrange'schen Multiplikators findet man den *kanonischen Zustandsoperator*:

$$\hat{W}_K = Z_K^{-1} \cdot \exp(-\beta \hat{H}) \quad (260)$$

mit $\beta = (k_B T)^{-1}$ und $Z_K = \text{Sp} \exp(-\beta \hat{H})$. Aus der Kenntnis der Zustandssumme Z_K ergibt sich die freie Energie gemäß

$$F = -k_B T \cdot \ln Z_K \quad (261)$$

Die *großkanonische* Verteilung ist gegeben durch

$$\hat{W}_G = Z_G^{-1} \exp -\beta(\hat{H} - \mu \hat{N}) \quad (262)$$

wobei μ das chemische Potential und \hat{N} der Teilchenzahloperator ist, und

$$Z_G = \text{Sp} \exp -\beta(\hat{H} - \mu \hat{N}) \quad (263)$$

$$K = -k_B T \ln Z_G = -P \cdot V \quad (264)$$

Hier ist $K(T, \mu)$ die Legendre-Transformierte von $F(T, N)$; in beiden Fällen ist das Volumen fest vorgegeben.

[c] *Statische Antwort*.⁸ Wir betrachten jetzt den Fall, dass der Hamiltonoperator \hat{H} einen Beitrag enthält, der die Ankopplung an ein externes Feld f beschreibt, von der Form $-\hat{X}f$. Folgende Beispiele für (X, f) -Paare seien erwähnt:

Auslenkung \leftrightarrow Kraft

Magnetisierung \leftrightarrow Magnetfeld

Dichte \leftrightarrow Potential

Strom \leftrightarrow Vektorpotential

⁸Siehe Schmid, § 47.

Für zeitunabhängige Felder ist der kanonische Zustandsoperator somit gegeben durch

$$\hat{W}^f = (Z^f)^{-1} \exp -\beta(\hat{H}_0 - \hat{X}f) \quad (265)$$

wobei $Z^f = \text{Sp} \exp -\beta(\hat{H}_0 - \hat{X}f)$ die feldabhängige Zustandssumme ist. Der Index “ K ” ist zur Vereinfachung weggelassen. Durch Differentiation nach f folgt sofort

$$\langle \hat{X} \rangle_f = \text{Sp} (\hat{X} \hat{W}^f) = -\partial_f F^f \quad (266)$$

wobei $F^f = -k_B T \ln Z^f$ die feldabhängige freie Energie ist. Wir fragen jetzt nach der *linearen Antwort*, das heißt wie ändert sich $\langle \hat{X} \rangle_f$ für kleine Felder. Sofort ergibt sich für $f \rightarrow 0$:

$$\langle \delta \hat{X} \rangle_f = \langle \hat{X} \rangle_f - \langle \hat{X} \rangle_{f=0} = \chi^s \cdot f + \mathcal{O}(f^2) \quad (267)$$

wobei die *statische Suszeptibilität* χ^s gegeben ist durch

$$\chi^s = -(\partial_f^2 F^f)_{f=0} \quad (268)$$

Allerdings lässt sich die zweite Ableitung, im Gegensatz zur ersten, nicht wie bei klassischen Größen durchführen, da \hat{X} und \hat{H}_0 im Allgemeinen nicht vertauschen. Vielmehr zeigt sich, dass die Korrektur linear in f zum Zustandsoperator gegeben ist durch

$$\delta \hat{W} = f \cdot \hat{W} \int_0^\beta d\beta' [\hat{X}(\beta') - \langle \hat{X} \rangle] \quad (269)$$

wobei

$$\hat{X}(\beta') = e^{\beta' \hat{H}_0} \hat{X} e^{-\beta' \hat{H}_0} \quad (270)$$

gesetzt wurde. Durch Vergleich liest man ab:

$$\chi^s = \int_0^\beta d\beta' \text{Sp} \{ \hat{W} [\hat{X}(\beta') - \langle \hat{X} \rangle] [\hat{X} - \langle \hat{X} \rangle] \} \quad (271)$$

In der Basis der Eigenfunktionen des Hamiltonoperators, $\{|n\rangle\}$:

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (272)$$

ergibt sich folgende Darstellung:

$$\chi^s = - \sum_{n,m} \frac{W_n - W_m}{E_n - E_m} |\langle n | \hat{X} - \langle \hat{X} \rangle | m \rangle|^2 \quad (273)$$

wobei $W_n = Z^{-1} \exp(-\beta E_n)$ gesetzt wurde. Wir merken an, dass es sich bei den Zuständen $\{|n\rangle\}$ um *Vielteilchenzustände* handelt, das heißt n steht repräsentativ für $\sim 10^{23}$ Quantenzahlen. Zu beachten ist außerdem, dass der Term mit $n = m$ in der Doppelsumme über eine Hauptwertvorschrift zu erklären ist.

[d] *Erhaltene Größen*. Im Fall $[\hat{H}_0, \hat{X}] = 0$ ergibt sich ein einfaches Resultat:

$$\chi^s = \beta \langle [\hat{X} - \langle \hat{X} \rangle]^2 \rangle, \quad \beta = (k_B T)^{-1} \quad (274)$$

das heißt die statische Antwort der Größe und ihre Fluktuationen sind über “ $k_B T$ ” miteinander verknüpft. Das gleiche Resultat gilt im klassischen Grenzfall, in dem der Operatorcharakter keine Rolle spielt, was wir bereits mehrmals (Kapitel I + II) gesehen haben. Im Allgemeinen kann man sagen, dass dieser Zusammenhang gültig ist für hohe Temperaturen derart, dass

$$k_B T \gg \hbar/\tau \quad (275)$$

wobei τ eine charakteristische Relaxationszeit der Größe X ist. Wir merken an, dass sich der klassische Grenzfall formal als $\hbar \rightarrow 0$ darstellt.

[e] Viele physikalische Größen. Die Verallgemeinerung zu mehreren physikalischen Größen $\{\hat{X}_i\}$ ergibt sich aus

$$\hat{X} f \rightarrow \sum_i \hat{X}_i f_i \quad (276)$$

Die Suszeptibilitätsmatrix, definiert über die lineare Beziehung

$$\langle \delta \hat{X}_i \rangle = \sum_j \chi_{ij}^s f_j + \dots \quad (277)$$

ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} \chi_{ij}^s &= -(\partial^2 F^f / \partial f_i \partial f_j)_{f=0} \\ &= \int_0^\beta d\beta' \text{Sp} \{ \hat{W} [\hat{X}_i(\beta') - \langle \hat{X}_i \rangle] [\hat{X}_j - \langle \hat{X}_j \rangle] \} \end{aligned} \quad (278)$$

Sie ist reell, symmetrisch und positiv definit, was sich aus der Darstellung in den Eigenfunktionen von \hat{H} ergibt. Insbesondere letztere Bedingung, die die Stabilität des Systems ausdrückt, ergibt sich unter Beachtung der Tatsache

$$(W_n - W_m)/(E_n - E_m) < 0 \quad (279)$$

für alle n, m . Mit dieser Ungleichung folgt sofort: $\sum_{i,j} u_i \chi_{ij}^s u_j > 0$ für beliebige $\{u_i\}$. Vergleich mit den Resultaten aus § 9 führt zu folgender Identifizierung im *klassischen Grenzfall*:

$$B_{ij} \equiv \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \right)_0 \leftrightarrow -((\boldsymbol{\chi}^s)^{-1})_{ij}/T, \quad (280)$$

da $\langle \delta \hat{X}_i \delta \hat{X}_j \rangle = -k_B (\mathbf{B}^{-1})_{ij}$. Somit ist ein erster Schritt zur Berechnung der phänomenologisch eingeführten Größen durchgeführt.

§ 13. Dynamische Suszeptibilität

[a] Wir untersuchen jetzt die Antwort eines Systems auf eine zeitabhängige Störung⁹ von der Form

$$\hat{V}(t) = -\hat{X} f(t) \quad (281)$$

⁹Siehe Schmid, § 48.

das heißt der gesamte Hamiltonoperator, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, hängt explizit von der Zeit ab. Wir nehmen an, dass die Störung vor langen Zeiten null war, $f(-\infty) = 0$, und dass das System sich im thermodynamischen Gleichgewicht befand. Als Anfangszustand wählen wir speziell den kanonischen Zustand. Der Erwartungswert des Operators \hat{X} ist dann zeitabhängig und in linearer Näherung gegeben durch

$$\langle \hat{X} \rangle_t = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t, t') f(t') \quad (282)$$

wobei $\chi(t, t')$ die *dynamische Suszeptibilität* ist (wir nehmen zur Vereinfachung an: $\langle \hat{X} \rangle_{t=-\infty} = 0$). Um die Suszeptibilität zu bestimmen, ist es bequem, mit dem *Heisenberg-Bild* zu arbeiten. Zunächst im *Schrödinger-Bild* ist

$$\langle \hat{X} \rangle_t = \text{Sp}[\hat{X} \hat{W}(t)] \quad (283)$$

wobei der Zustandsoperator gemäß der Gleichung

$$i\hbar \partial_t \hat{W}(t) = [\hat{H}(t), \hat{W}(t)] \quad (284)$$

von der Zeit abhängt; dies folgt sofort aus der Darstellung von \hat{W} als Summe von Projektionsoperatoren $|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ und der Zeitabhängigkeit von $|\psi_i\rangle$ gemäß der Schrödingergleichung. Die Gleichung für $\hat{W}(t)$ lässt sich formal lösen durch Einführen eines *Zeitentwicklungsoperators* $\hat{U}(t)$:

$$\hat{W}(t) = \hat{U}(t) \hat{W}(0) \hat{U}^\dagger(t) \quad (285)$$

welcher der Gleichung

$$i\hbar \partial_t \hat{U}(t) = \hat{H}(t) \hat{U}(t) \quad (286)$$

unter der Anfangsbedingung $\hat{U}(0) = \hat{1}$ genügt. Für $f \equiv 0$ gilt

$$\hat{U}_0(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \cdot t\right) \quad (287)$$

Auf jeden Fall können wir auch schreiben

$$\langle \hat{X} \rangle_t = \text{Sp}[\hat{X}_H(t) \hat{W}(0)] \quad (288)$$

wobei

$$\hat{X}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{X} \hat{U}(t) \quad (289)$$

der Operator \hat{X} im Heisenberg-Bild ist.

[b] Störungstheorie. Im Grenzfall $f \equiv 0$ ist $\hat{U} = \hat{U}_0$; daher setzen wir an

$$\hat{U}(t) = \hat{U}_0(t) \hat{S}(t) \quad (290)$$

und finden nach Integration der Bewegungsgleichung für \hat{S} wie üblich die Integralgleichung

$$\hat{S}(t) = 1 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' f(t') \hat{X}_{H_0}(t') \hat{S}(t') \quad (291)$$

die sich durch Iteration lösen lässt. Insbesondere für $f \rightarrow 0$ können wir $\hat{S} = \hat{1}$ setzen auf der rechten Seite, und erhalten

$$\hat{X}_H(t) = \hat{X}_{H_0}(t) + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [\hat{X}_{H_0}(t), \hat{X}_{H_0}(t')] f(t') + \dots \quad (292)$$

Nach Mittelung mit dem kanonischen Zustandsoperator folgt offensichtlich die gesuchte lineare Beziehung, und wir identifizieren die Suszeptibilität

$$\chi(t, t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [\hat{X}_{H_0}(t), \hat{X}_{H_0}(t')] \rangle \quad (293)$$

wobei der Mittelwert mit dem ungestörten Zustandsoperator, $\exp(-\beta \hat{H}_0)/Z$, zu nehmen ist. Die eckige Klammer $[\cdot, \cdot]$ ist der Kommutator; daher können wir in dieser Relation $\hat{X}_{H_0}(t)$ auch durch $\hat{X}_{H_0}(t) - \langle \hat{X} \rangle$ ersetzen (und genauso für $t \rightarrow t'$). Die *Kausalität* der Antwort drückt sich aus im Auftreten der Θ -Funktion: Natürlich kann die Antwort zu einem Zeitpunkt t nur vom Feld zu früheren Zeit $t' < t$ abhängen.

[c] Mit Hilfe der Eigenfunktionen von \hat{H}_0 , $\hat{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle$, ergibt sich folgende Darstellung:

$$\chi(t, t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \sum_{n,m} W_n |\langle n | \hat{X} - \langle \hat{X} \rangle | m \rangle|^2 \cdot \left[e^{i\omega_{nm}(t-t')} - e^{-i\omega_{nm}(t-t')} \right] \quad (294)$$

wobei wir $\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m$ eingeführt haben. Der zweite Term lässt sich auch umschreiben durch die Substitution $n \leftrightarrow m$. Wie zu erwarten hängt $\chi(t, t')$ nur von der Zeitdifferenz $(t - t')$ ab, so dass die Fourierdarstellung von Vorteil ist. Dabei müssen wir die Fouriertransformation der Θ -Funktion wie folgt erklären:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\bar{t} e^{i\omega\bar{t}} [\Theta(\bar{t}) e^{\pm i\omega_{nm}\bar{t}}] = \frac{i}{\omega \pm \omega_{nm} + i\delta} \quad (295)$$

mit $\delta \rightarrow 0$ ($\delta > 0$), was dem Hinzufügen eines kleinen positiven Imaginärteils zu ω entspricht. Damit folgt

$$\chi(\omega) = - \sum_{n,m} \frac{W_n - W_m}{E_n - E_m + \hbar(\omega + i\delta)} |\langle n | \hat{X} - \langle \hat{X} \rangle | m \rangle|^2 \quad (296)$$

Wir weisen darauf hin, dass $\chi(\omega)$ einen Real- und einen Imaginärteil hat, $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$, gemäß der Relation

$$\frac{1}{x - i\delta} = \frac{P}{x} + i\pi\delta(x) \quad (297)$$

Dabei ist P (=principal value) der Hauptwert, der nach Einsetzen dieser Relation in ein Integral zu nehmen ist. Außerdem gilt, wegen $\chi(t - t') = \chi^*(t - t')$:

$$\chi'(\omega) = \chi'(-\omega) \quad , \quad \chi''(\omega) = -\chi''(-\omega) \quad (298)$$

das heißt der Realteil ist gerade und der Imaginärteil ist ungerade in ω . Speziell ergibt sich

$$\chi'(\omega) = - \sum_{n,m} P \frac{W_n - W_m}{E_n - E_m + \hbar\omega} |\langle n | \hat{X} - \langle \hat{X} \rangle | m \rangle|^2 \quad (299)$$

und

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,m} W_n |\langle n | \hat{X} - \langle \hat{X} \rangle | m \rangle|^2 \{ \delta(\omega + \omega_{nm}) - \delta(\omega - \omega_{nm}) \} \quad (300)$$

Unter Ausnutzung der zweiten Delta-Funktion in $\chi''(\omega)$, und der Relation

$$W_n/W_m = \exp[-\beta(E_n - E_m)] \quad (301)$$

folgt weiterhin:

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} [1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}] \sum_{n,m} W_n |\langle n | \dots | m \rangle|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}) \quad (302)$$

Insbesondere erkennen wir daraus, dass $\omega\chi''(\omega) \geq 0$ gilt.

[d] *Statische vs. dynamische Suszeptibilität.* Wir vergleichen $\chi(\omega)$ und χ^s in der expliziten Darstellung durch die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators. Die Ausdrücke sind “ähnlich” und unterscheiden sich in der Energienennern,

$$E_n - E_m \leftrightarrow E_n - E_m + \hbar(\omega + i\delta) \quad (303)$$

was zunächst den Schluss $\chi^s = \chi(\omega = 0)$ nahelegt. Zu beachten ist aber, dass strenggenommen in $\chi(\omega = 0)$ die Terme mit $n = m$ *nicht* auftreten; wenn diese “keine besondere Rolle spielen”, gilt in der Tat

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \chi'(\omega) = \chi^s \quad (304)$$

Zu beachten ist auch, dass aus obiger Formel $\chi''(\omega = 0) = 0$ folgt (oder zu folgen scheint) – jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen, wie der Geschwindigkeitsresponse eines freien Teilchens zeigt.

Ein *grundlegender Unterschied* besteht zwischen statischer und dynamischer Suszeptibilität, wenn \hat{X} eine *erhaltene Größe* ist. In diesen Fall haben wir gefunden, dass $\chi^s = \beta \langle (\hat{X} - \langle \hat{X} \rangle)^2 \rangle$ ist; andererseits folgt aus der Darstellung in der Zeit, $\chi(t - t')$, dass die dynamische Suszeptibilität identisch verschwindet:

$$\text{erhaltene Größe} \quad \leftrightarrow \quad \chi(\omega) \equiv 0 \quad (305)$$

Somit führen strikte Erhaltung und beliebig schwache Verletzung der Erhaltung einer Größe zu völlig verschiedenen Ergebnissen. Als Beispiel sei hier der Dichte-Response eines Systems erwähnt; dieser lässt sich nach Wellenvektoren \mathbf{q} zerlegen. Dann ist die Dichte für $\mathbf{q} = 0$ eine erhaltene Größe (nämlich gleich der Gesamtteilchenzahl), während die Dichte für $|\mathbf{q}| \neq 0$ nicht erhalten ist. Die Suszeptibilität, $\chi(\mathbf{q}, \omega)$, zeigt bei $|\mathbf{q}| = \omega = 0$ ein Verhalten, was sehr empfindlich von der Reihenfolge der Grenzübergänge, $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow 0$, abhängt (siehe § 16).

[e] Analytische Fortsetzung. Ausgehend von der Darstellung in Eigenfunktionen setzen wir

$$\omega + i\delta \rightarrow z = \omega + i\eta, \quad \eta \neq 0 \quad (306)$$

und erhalten

$$\tilde{\chi}(z) = - \sum_{n,m} \frac{W_n - W_m}{E_n - E_m + \hbar z} |\langle n | \hat{X} - \langle \hat{X} \rangle | m \rangle|^2 \quad (307)$$

Diese Größe ist eine analytische Funktion von z in der oberen und der unteren Halbebene, mit Ausnahme der reellen Achse. Speziell gilt

$$\tilde{\chi}(z = \omega + i\delta) = \chi(\omega) \quad (308)$$

so dass man $\tilde{\chi}(z)$ als analytische Fortsetzung von $\chi(\omega)$ in der oberen Halbebene bezeichnet. Außerdem folgt noch

$$\tilde{\chi}(z) = [\tilde{\chi}(z^*)]^* \quad (309)$$

und speziell

$$\tilde{\chi}(z = \omega + i\delta) - \tilde{\chi}(z = \omega - i\delta) = 2i\chi''(\omega) \quad (310)$$

das heißt der Sprung von $\tilde{\chi}(z)$ über die reelle Achse hängt direkt mit dem Imaginärteil der Suszeptibilität zusammen.

[f] Mehrere physikalische Größen und Zeitumkehr. Analog zum statischen Fall ist die dynamische Suszeptibilitätsmatrix definiert über die Relation

$$\langle \hat{X}_i \rangle_t = \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{ij}(t, t') f_j(t') + \dots \quad (311)$$

Es ergibt sich

$$\chi_{ij}(t, t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [\hat{X}_i(t), \hat{X}_j(t')] \rangle \quad (312)$$

wobei der Index “ H_0 ” zur Vereinfachung weggelassen wurde. Für die Fouriertransformierte gilt wie vorher

$$\chi'_{ij}(\omega) = \chi'_{ij}(-\omega), \quad \chi''_{ij}(\omega) = -\chi''_{ij}(-\omega) \quad (313)$$

das heißt $\chi_{ij}^*(\omega) = \chi_{ij}(-\omega)$ (als Fouriertransformierte der reellen Funktion $\chi_{ij}(t - t')$), und zum Beispiel:

$$-i\hbar[\chi_{ij}(\omega) - \chi_{ji}(-\omega)] = 2\pi[1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}] \times \sum_{n,m} W_n \langle n | \hat{X}_i - \langle \hat{X}_i \rangle | m \rangle \langle m | \hat{X}_j - \langle \hat{X}_j \rangle | n \rangle \delta(\omega + \omega_{nm}) \quad (314)$$

in Analogie zur obigen Beziehung für $\chi''(\omega)$. Diese Matrix ist positiv definit für $\omega > 0$, das heißt der Zustand ist stabil (siehe folgender Paragraph, § 14).

Grundsätzlich lassen sich die physikalischen Größen $\{\hat{X}_i\}$ so wählen, dass sie unter Zeitumkehr¹⁰ höchstens das Vorzeichen ändern. Zum Beispiel ist die Stromdichte, die als Summe über Impulsoperatoren dargestellt wird, ungerade unter Zeitumkehr. Andererseits ist häufig der Hamiltonoperator des ungestörten Systems, \hat{H}_0 , und auch seine einzelnen Teile wie kinetische und potentielle Energie gerade unter Zeitumkehr. In der Koordinatendarstellung gilt folgende Korrespondenz:

¹⁰Siehe Schmid, § 51.

gerade unter Zeitumkehr \leftrightarrow reeller Operator

ungerade unter Zeitumkehr \leftrightarrow rein imaginärer Operator

Es sei nun wieder ϵ_i definiert derart, dass unter Zeitumkehr

$$\hat{X}_i \rightarrow \epsilon_i \hat{X}_i \quad (315)$$

Unter der Voraussetzung, dass \hat{H}_0 reell ist, können wir die Wellenfunktionen in der Ortsdarstellung reell wählen, und finden folgende wichtige Beziehung:

$$\langle n | \hat{X}_i | m \rangle^* = \epsilon_i \langle n | \hat{X}_i | m \rangle \quad (316)$$

Natürlich sind \hat{H}_0 und $\{\hat{X}_i\}$ hermitesche Operatoren, so dass auf jeden Fall gilt:

$$\langle n | \hat{X}_i | m \rangle^* = \langle m | \hat{X}_i | n \rangle. \quad (317)$$

Unter Verwendung des expliziten Ausdrucks (wir setzen $\langle \hat{X}_i \rangle = 0$ zur Erleichterung der Schreibarbeit):

$$\chi_{ij}(\omega) = - \sum_{n,m} (W_n - W_m) \frac{\langle n | \hat{X}_i | m \rangle \langle m | \hat{X}_j | n \rangle}{E_n - E_m + \hbar(\omega + i\delta)} \quad (318)$$

ergibt sich unter Verwendung obiger Relation für die Matrixelemente folgendes Resultat:

$$\chi_{ij}(\omega) = \epsilon_i \epsilon_j \chi_{ji}(\omega) \quad (319)$$

Diese Beziehungen stellen eine *Verallgemeinerung der Onsager'schen Relationen* dar. Wie in § 10 diskutiert, sind die Relationen für geladene Teilchen in einem Magnetfeld (\mathbf{H}) und für rotierende Systeme ($\mathbf{\Omega}$) zu verallgemeinern. Es bleiben aber gewisse Relationen zwischen den Eigenzuständen bestehen, mit dem Resultat

$$\chi_{ij}(\omega; \mathbf{H}, \mathbf{\Omega}) = \epsilon_i \epsilon_j \chi_{ji}(\omega, -\mathbf{H}, -\mathbf{\Omega}) \quad (320)$$

Insbesondere lässt sich jetzt die Matrix der Transportkoeffizienten (siehe §§ 8–10) aus der Kenntnis von $\chi_{ij}(\omega)$ berechnen. Wir setzen voraus, dass sich die Größen klassisch verhalten; dann gilt

$$\chi_{ij}(\omega = 0) = \chi_{ij}^s = -(\mathbf{B}^{-1})_{ij}/T \quad (321)$$

Der Faktor “ T ” tritt auf, da wir hier in der Energiedarstellung arbeiten. Weiterhin erinnern wir an die Relation

$$\partial_t \langle \delta \hat{X}_i \rangle = \sum_j L_{ij} \mathcal{F}_j \quad (322)$$

wobei in Anwesenheit eines externen Feldes (f_j) zu setzen ist (für kleine Auslenkungen):

$$\mathcal{F}_j = \sum_k B_{jk} \langle \delta \hat{X}_k \rangle + f_j/T \quad (323)$$

Damit ergibt sich nach Fouriertransformation:

$$\left[-i\omega - (\mathbf{L}\mathbf{B}) \right] \delta \mathbf{X} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{f}/T \quad (324)$$

oder

$$\left[-i\omega T \mathbf{L}^{-1} + (\boldsymbol{\chi}^s)^{-1} \right] \delta \mathbf{X} = \mathbf{f} \quad (325)$$

im Vergleich zu $\boldsymbol{\chi}^{-1}(\omega) \delta \mathbf{X} = \mathbf{f}$, wobei wir eine offensichtliche Vektornotation benutzt haben. Durch Vergleich finden wir

$$\mathbf{L}^{-1} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\boldsymbol{\chi}^{-1}(\omega) - \boldsymbol{\chi}^{-1}(0) \right] / (-i\omega T) \quad (326)$$

wobei Entwickelbarkeit von $\boldsymbol{\chi}^{-1}(\omega)$ vorausgesetzt ist. Das Inverse der Suszeptibilitätsmatrix hat im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie $\boldsymbol{\chi}(\omega)$, so dass folgt: \mathbf{L}^{-1} (und damit auch \mathbf{L}) ist eine reelle, positiv definite Matrix, und die Onsager-Relationen in ihrer speziellen Form ergeben sich zu

$$L_{ij}(\mathbf{H}, \boldsymbol{\Omega}) = \epsilon_i \epsilon_j L_{ji}(-\mathbf{H}, -\boldsymbol{\Omega}) \quad (327)$$

Wir halten fest, dass sich die phänomenologischen Konzepte mit Hilfe der mikroskopischen Theorie bestätigen lassen.

§ 14. Kausalität, Stabilität, Fluktuation und Dissipation

[a] *Kausalität.* Wir gehen aus von der allgemeinen Aussage

$$\chi(t - t') = 0 \quad \text{für} \quad t < t' \quad (328)$$

und untersuchen, welche Konsequenzen sich daraus ziehen lassen. Dabei ist es *nicht* notwendig, auf die explizite Form der Suszeptibilität zurückzugreifen. Für die Fouriertransformierte ergibt sich

$$\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi(t) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi(t) \quad (329)$$

An dieser Relation erkennen wir, dass wir $\chi(z)$ für z in der oberen Halbebene definieren können über

$$\chi(z) = \int_0^{\infty} dt e^{izt} \chi(t), \quad z = \omega + i\eta \quad (330)$$

da der Faktor $\exp(-\eta t)$ wegen $\eta > 0$ nur die Konvergenz des Integrals verbessern kann. Sofort folgt übrigens auch $\chi'(\omega) = \chi'(-\omega)$, $\chi''(\omega) = -\chi''(-\omega)$, und

$$[\chi(z)]^* = \chi(-z^*) \quad (331)$$

so dass $\chi(z)$ reell ist für $z = i\eta$. Wir halten fest: $\chi(z)$ ist eine analytische Funktion in der oberen Halbebene, und stimmt mit $\chi(\omega)$ für $z \rightarrow \omega + i\delta$, $\delta \rightarrow 0$, überein.

[b] *Kramers-Kronig-Relationen.* Unter Ausnutzung des Residuensatzes folgt

$$\chi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{C}} dz' \frac{\chi(z')}{z' - z} \quad (332)$$

wobei z ein Punkt der oberen Halbebene ist und \mathcal{C} ein Weg, der z im mathematisch positiven Sinn umschließt. Wir verformen \mathcal{C} derart, dass die Integration entlang der reellen Achse und

über den unendlich fernen Halbkreis verläuft. Unter der Voraussetzung, dass $\chi(z)$ bei $z = 0$ keinen Pol hat, und da der Halbkreis nichts beiträgt (wir nehmen an: $\chi(z) \rightarrow 0$ für $|z| \rightarrow \infty$; andernfalls müsste $\chi(\infty)$ zuerst subtrahiert werden), ergibt sich

$$\chi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi(\omega')}{\omega' - z} \quad (333)$$

und speziell für $z = \omega + i\delta$:

$$\chi(\omega) = \frac{1}{2\pi i} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} + \frac{1}{2} \chi(\omega) \quad (334)$$

Mit $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ ergeben sich die bekannten Kramers-Kronig-Relationen:

$$\chi'(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega - \omega'} ; \quad \chi''(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi'(\omega')}{\omega - \omega'} \quad (335)$$

Somit sind, als Konsequenz der Kausalität, Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität miteinander verknüpft. Unter der Annahme, dass $\chi'(\omega)$ bei $\omega = 0$ stetig ist, ergibt sich insbesondere

$$\chi'(0) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\chi''(\omega)}{\omega} \quad (336)$$

das heißt $\chi'(0) > 0$ wenn $\chi''(\omega) > 0$ für $\omega > 0$ (siehe unten). Wir erinnern daran, dass $\chi'(0) = \chi^s$ für nichterhaltene Größen.

Ein weitere analytische Fortsetzung $\tilde{\chi}(z)$ lässt sich wie folgt angeben:

$$\tilde{\chi}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - z} \quad (337)$$

Wieder ist $\tilde{\chi}(z = \omega + i\delta) = \chi(\omega)$, und damit stimmt $\tilde{\chi}(z)$ mit $\chi(z)$ in der ganzen oberen Halbebene überein. Die Funktion $\tilde{\chi}(z)$ hatten wir bereits in § 13 eingeführt; zu beachten ist, dass $\chi(z)$ in der *unteren Halbebene* keine analytische Funktion ist, sondern im Allgemeinen wesentliche Singularitäten hat. Für z in der oberen Halbebene können wir \sim weglassen, und erhalten folgende Beziehung:

$$\chi(\omega + i\eta) = -\frac{1}{\pi} \int d\omega' \frac{(\omega - \omega')\chi''(\omega') - i\eta\chi''(\omega')}{(\omega - \omega')^2 + \eta^2} \quad (338)$$

Offensichtlich ist $\chi(i\eta)$ reell, und eine monoton fallende Funktion von η (betrachte zum Beispiel $\partial_\eta \chi(i\eta)$), vorausgesetzt $\omega\chi''(\omega) > 0$. Wir betonen, dass $\chi(z)$ in der oberen Halbebene keine Nullstellen und keine Pole hat; letzteres hängt mit der Stabilität des Systems zusammen, da andernfalls eine infinitesimale Störung exponentiell anwachsen würde.

[c] *Stabilität.* Eine Störung durch ein externes Feld bewirkt eine Änderung der Energie des Systems, die sich wie folgt berechnen lässt. Wir betrachten

$$E(t) = \langle \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \rangle_t \quad (339)$$

und bilden $dE(t)/dt$; beim Differenzieren bleibt nur der Term mit der expliziten Zeitableitung, $\sim \dot{f}(t)$, übrig:

$$\begin{aligned}\frac{dE(t)}{dt} &= \left\langle \frac{\partial \hat{V}(t)}{\partial t} \right\rangle_t = -\dot{f}(t) \langle \hat{X} \rangle_t \\ &= -\dot{f} \langle \hat{X} \rangle - \int_{-\infty}^{\infty} dt' \dot{f}(t) \chi(t, t') f(t')\end{aligned}\quad (340)$$

Unter der Annahme $f(-\infty) = f(\infty) = 0$ ist die gesamte Änderung der Energie quadratisch im externen Feld, und gegeben durch

$$\begin{aligned}\Delta E &= - \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' \dot{f}(t) \chi(t-t') f(t') \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega \chi''(\omega) |f(\omega)|^2\end{aligned}\quad (341)$$

Hier lesen wir ab: Die Forderung, dass die gesamte aus dem Feld aufgenommene Energie (= dissipierte Energie) positiv ist für beliebige Felder $f(t)$ bzw. $f(\omega)$, führt zur Bedingung

$$\omega \chi''(\omega) > 0 \quad (342)$$

Wir sehen also, dass $\chi''(\omega)$ direkt mit der Energiedissipation zusammenhängt. Es versteht sich, dass unser Resultat aus § 13 im Einklang mit dieser Bedingung ist, die nichts anderes als die Stabilität des Gleichgewichtszustands ausdrückt.

Die Verallgemeinerung zu vielen Größen $\{\hat{X}_i\}$ führt zu folgendem Resultat:

$$\Delta E = \sum_{j,k} \int \frac{d\omega}{2\pi} \left(\frac{-i\omega}{2} \right) f_k^*(\omega) [\chi_{kj}(\omega) - \chi_{jk}^*(\omega)] f_j(\omega) \quad (343)$$

das heißt $\Delta E > 0$ führt zu der Forderung

$$-i\omega[\chi - \chi^+] = \text{positiv definit} \quad (344)$$

Dies hatten wir (§ 13[f]) explizit bestätigt.

[d] Fluktuationen vs. Dissipation. Zur Vereinfachung setzen wir wieder $\langle \hat{X} \rangle = 0$, und beginnen mit einer formalen Betrachtung folgender Größen:

$$\Phi_{\pm}(t, t') = \frac{1}{2} \langle \hat{X}(t) \hat{X}(t') \pm \hat{X}(t') \hat{X}(t) \rangle \quad (345)$$

wobei $\hat{X}(t)$ der Heisenberg-Operator bezüglich \hat{H}_0 ist, und der kanonische Erwartungswert gemeint ist. Natürlich hängt $\Phi_{\pm}(t, t')$ nur von der Zeitdifferenz ab, und es ist klar, dass Φ_+ ein Maß für die zeitlichen Korrelationen ist. Wir merken an, dass es sinnvoll ist, im quantenmechanischen Fall die symmetrisierte Größe zu betrachten. In der Basis der Eigenfunktionen von \hat{H}_0 ergibt sich direkt (hier tritt keine Stufenfunktion auf!):

$$\Phi_{\pm}(\omega) = \pi \left[1 \pm e^{-\hbar\omega/k_B T} \right] \sum_{n,m} W_n |\langle n | \hat{X} | m \rangle|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}) \quad (346)$$

und wir finden sofort

$$\Phi_+(\omega) = \Phi_-(\omega) \cdot \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \quad (347)$$

Dies ist das berühmte *Fluktuations-Dissipations-Theorem*, das formal den Kommutator und den Antikommutator, genauer deren Erwartungswerte im kanonischen Zustand, verknüpft.

Um den Zusammenhang mit der Suszeptibilität zu vervollständigen, können wir den expliziten Ausdruck für $\chi''(\omega)$ betrachten, und finden $\Phi_-(\omega) = \hbar\chi''(\omega)$ und damit

$$\Phi_+(\omega) = \hbar\chi''(\omega) \cdot \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \quad (348)$$

Andererseits können wir auch ausgehen von

$$\chi(t-t') = \frac{2i}{\hbar} \Theta(t-t') \Phi_-(t-t') \quad (349)$$

woraus die angegebene Relation unter Verwendung der Fourierdarstellung der Stufenfunktion ebenfalls leicht folgt.

Für die gleichzeitigen (statischen) Fluktuationen ergibt sich somit

$$\langle \hat{X}^2 \rangle = \Phi_+(t, t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \Phi_+(\omega) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\chi''(\omega) \cdot \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \quad (350)$$

und speziell im klassischen Grenzfall, $\hbar\omega \ll k_B T$,

$$\langle \hat{X}^2 \rangle = k_B T \int \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi''(\omega)}{\omega} = k_B T \chi'(0) \quad (351)$$

Im klassischen Grenzfall ergibt sich also wieder das bekannte Resultat ($\chi'(0) = \chi^s$; im letzten Schritt wurde die Kramers-Kronig-Relation benutzt).

In der Verallgemeinerung zu vielen physikalischen Größen betrachten wir

$$\Phi_{\pm}^{ij}(t, t') = \frac{1}{2} \langle \hat{X}_i(t) \hat{X}_j(t') \pm \hat{X}_j(t') \hat{X}_i(t) \rangle \quad (352)$$

und finden

$$\Phi_+(\omega) = \hbar \left(-\frac{i}{2} \right) [\chi(\omega) - \chi^+(\omega)] \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \quad (353)$$

Wir hatten bereits gesehen, dass $-i[\chi - \chi^+]$ eine positiv definite Matrix ist (für $\omega > 0$); somit drückt sich die Stabilität des Gleichgewichtszustands einerseits aus dadurch, dass die dissipierte Energie positiv ist, andererseits dadurch, dass die Fluktuationmatrix positiv ist. Das Fluktuations-Dissipations-Theorem stellt den engen Zusammenhang zwischen Fluktuationen und Dissipation allgemein klar.

[e] Ein wichtiger Fall ist natürlich, dass der Index “*i*” sich auf den Ort bezieht. Dann schreibt man

$$\hat{V}(t) = - \int d^3 r \hat{X}(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}, t) \quad (354)$$

und definiert die Suszeptibilitätsmatrix über

$$\langle \hat{X}(\mathbf{r}) \rangle_t = \langle \hat{X}(\mathbf{r}) \rangle_{-\infty} + \int dt' d^3r' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') f(\mathbf{r}', t') + \dots \quad (355)$$

Nur für translationsinvariante Systeme ist die Situation einfach, denn dann gilt:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') = \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; t - t') \quad (356)$$

so dass sich die Fourierdarstellung $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ anbietet. In dieser Darstellung ist die Suszeptibilitätsmatrix diagonal, und alle hergeleiteten Relationen gelten für jeden Wert des Wellenvektors \mathbf{q} .

§ 15. Summenregeln

[a] Unter einer Summenregel versteht man die Tatsache, dass sich unter Umständen ein exakter Ausdruck für Integrale von der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^n \chi''(\omega) \quad (357)$$

herleiten lässt (dies ist klar für gerade n). Dazu gehen wir zurück zur Größe

$$\Phi_-(t, t') = \frac{1}{2} \langle [\hat{X}(t), \hat{X}(t')] \rangle \quad (358)$$

Wir bilden die n -te Ableitung nach t unter mehrmaliger Verwendung von

$$\dot{\hat{X}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{X}, \hat{H}_0] \quad (359)$$

und setzen schließlich $t = t'$:

$$\left[\partial_t^n \Phi_-(t, t') \right]_{t=t'} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^n \cdot \langle [\dots [\hat{X}, \hat{H}_0] \dots, \hat{H}_0], \hat{X}] \rangle \quad (360)$$

wobei der ineinander geschachtelte Kommutator n -mal auftritt. Die Größe auf der rechten Seite ist zeitunabhängig und kann daher mit Hilfe der *Gleichgewichtsstatistik* berechnet werden, obwohl Aussagen über die Existenz des Erwartungswerts allgemein vermutlich problematisch sind. Die linke Seite ist natürlich im Wesentlichen die gesuchte Größe, und wir finden:

$$i^n \left[\partial_t^n \Phi_- \right]_{t=t'} = \hbar \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \omega^n \chi''(\omega) \quad (n \text{ ungerade!}) \quad (361)$$

[b] Beispiel. Wir betrachten ein einzelnes Teilchen in einem Potential, zur Vereinfachung in einer Dimension, an das ein räumlich konstantes, zeitabhängiges Feld angreift:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{x}); \quad \hat{V}(t) = -\hat{x}f(t) \quad (362)$$

Für $n = 1$ ergibt sich $[\partial_t \Phi_-]_{t=t'} = \langle [\dot{\hat{x}}, \hat{x}] \rangle / 2 = -i\hbar/2m$, und damit

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega \chi''(\omega) = \pi/2m \quad (363)$$

das heißt diese Größe ist allein durch die Masse des Teilchens bestimmt. Insbesondere muss $\chi''(\omega)$ genügend rasch abfallen für $\omega \rightarrow \infty$, um die Existenz des Integrals zu garantieren.

Obiges Resultat lässt sich leicht umrechnen in eine Summenregel für die Leitfähigkeit. Dazu betrachten wir ein geladenes Teilchen, so dass $f \rightarrow -eE$ zu setzen ist; $(-e)$ ist die Ladung, und E das elektrische Feld. Dann ergibt sich für die Geschwindigkeit

$$\langle \hat{v} \rangle_\omega = -i\omega \langle \hat{x} \rangle_\omega = -i\omega \chi(\omega) \cdot [-eE(\omega)] \quad (364)$$

Multiplizieren wir jetzt noch die Gleichung mit $(-en_0)$, wobei n_0 die Dichte der Ladungsträger ist, so steht auf der linken Seite die Stromdichte:

$$\langle j \rangle_\omega = -i\omega \chi(\omega) n_0 e^2 \cdot E(\omega) \quad (365)$$

woraus wir die Leitfähigkeit, $\sigma(\omega) = -i\omega \chi(\omega) n_0 e^2$, ablesen; speziell gilt: $\sigma'(\omega) = \omega \chi''(\omega) n_0 e^2$, und wir finden mit obiger Beziehung

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \sigma'(\omega) = \frac{n_0 e^2}{m} \quad (366)$$

Diese Relation ist als *Oszillator-Stärken-Summenregel* bekannt.

[c] Asymptotisches Verhalten von $\chi(\omega)$. Zur Bestimmung des Verhaltens von $\chi(\omega)$ für $\omega \rightarrow \infty$ gehen wir aus von

$$\chi(\omega) = \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\hat{X}(t), \hat{X}(0)] \rangle \quad (367)$$

und entwickeln für $t \rightarrow 0$ wie folgt

$$\hat{X}(t) \simeq \hat{X}(0) + t \cdot \dot{\hat{X}}(0) + \dots \quad (368)$$

Es ergibt sich

$$\chi(\omega) \simeq \frac{i}{\hbar} \langle [\dot{\hat{X}}, \hat{X}] \rangle \int_0^\infty dt \cdot t e^{i\omega t} \quad (369)$$

Durch Verformung des Integrationsweges in der komplexen t -Ebene, $t \rightarrow t(1 + i\delta \operatorname{sgn} \omega)$, ergibt sich schließlich

$$\chi(\omega) \simeq -\frac{i}{\hbar \omega^2} \langle [\dot{\hat{X}}, \hat{X}] \rangle \quad (370)$$

Das Ergebnis ist gerade in ω ; damit haben wir das asymptotische Verhalten von $\chi'(\omega)$ gefunden. Andererseits können wir auch ausgehen von der Kramers-Kronig-Relation in der Form

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= -\frac{2}{\pi} P \int_{-\infty}^\infty d\omega' \frac{\omega' \chi''(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} \\ &\rightarrow -\frac{4}{\pi \omega^2} \int_0^\infty d\omega' \cdot \omega' \chi''(\omega') \end{aligned} \quad (371)$$

im Einklang mit obigem Resultat. Unter der Voraussetzung der Existenz des Integrals bzw. des Erwartungswerts $\langle [\dot{\hat{X}}, \hat{X}] \rangle$ ergibt sich $\chi'(\omega) \sim \omega^{-2}$ für $\omega \rightarrow \infty$.

[d] *f*-Summenregel. Als weiteres (X, f) -Paar betrachten wir die Kombination Dichte \leftrightarrow Potential. Wie bereits erwähnt, ist dann $\hat{V}(t)$ gegeben durch folgenden Ausdruck:

$$\hat{V}(t) = - \int d^3r \hat{n}(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}, t) \quad (372)$$

wobei

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}_j) \quad (373)$$

den Dichteoperator bezeichnet; die Summe läuft über alle Teilchen des Systems. Wir setzen Translationsinvarianz voraus und betrachten

$$\Phi_-(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \frac{1}{2} \langle [\hat{n}(\mathbf{r}, t), \hat{n}(\mathbf{r}', t')] \rangle \quad (374)$$

und davon die erste Ableitung nach t . Zur Berechnung der Zeitableitung setzen wir \hat{H}_0 als Summe von kinetischer Energie, potentieller Energie und Wechselwirkung an. Dann folgt

$$\partial_t \hat{n}(\mathbf{r}, t) = (i\hbar)^{-1} [\hat{n}(\mathbf{r}, t), \hat{H}_0] = (i\hbar)^{-1} [\hat{n}(\mathbf{r}, t), \hat{H}_{\text{kin}}] \quad (375)$$

Unter Verwendung der üblichen Regeln erhalten wir die Kontinuitätsgleichung in Operatorform:

$$\partial_t \hat{n}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (376)$$

mit

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) = (2m)^{-1} \sum_j \left[\hat{\mathbf{p}}_j(t) \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}_j(t)) + \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}_j(t)) \hat{\mathbf{p}}_j(t) \right] \quad (377)$$

was gerade die in Ort und Impuls symmetrisierte Form des klassischen Ausdrucks ist. Unter Benutzung der Kontinuitätsgleichung folgt zuerst

$$[\partial_t \Phi_-]_{t=t'} = -\frac{1}{2} \nabla \cdot \langle [\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{n}(\mathbf{r}')] \rangle \quad (378)$$

und mit

$$[\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{n}(\mathbf{r}')] = \frac{i\hbar}{m} \nabla' \cdot \{ \hat{n}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \} \quad (379)$$

schließlich

$$[\partial_t \Phi_-]_{t=t'} = -\frac{i\hbar}{2m} \nabla \cdot \nabla' \cdot \{ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle \} \quad (380)$$

wobei $\nabla = \partial/\partial\mathbf{r}$ und $\nabla' = \partial/\partial\mathbf{r}'$ gesetzt wurde. Der Gleichgewichtserwartungswert von $\hat{n}(\mathbf{r})$ ist konstant und gleich der mittlere Dichte n_0 . Nach Fouriertransformation, $\mathbf{r} - \mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{q}$, erhalten wir

$$[\partial_t \Phi_-(\mathbf{q}, t - t')]_{t=t'} = -i\hbar n_0 q^2 / 2m \quad (381)$$

und damit die bekannte *f*-Summenregel:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \omega \chi''(\mathbf{q}, \omega) = \frac{n_0}{m} q^2 \quad (382)$$

Diese Relation gilt für alle \mathbf{q} ; wir merken noch an, dass derartige Summenregeln gelegentlich zu einer Überprüfung der Güte approximativer Berechnungen der Suszeptibilität verwendet werden bzw. Hinweise zur Verbesserung der Approximation geben können.

§ 16. Lineare Antwort einfacher Metalle

[a] Ein Metall kann man sich vorstellen als ein Plasma aus Elektronen und Ionen, bei dem aber die Ionen durch Gitterkräfte festgehalten werden. Die festgehaltenen Ionen bauen ein periodisches Potential auf, welches zur Bildung von Energiebändern führt. Damit zusammenhängende Probleme wollen wir aber nicht betrachten, sondern wir denken uns die Ionen verschmiert zu einem räumlich konstanten Ladungshintergrund. Die positive Raumladung dient nur dazu, die Ladungsneutralität des Gesamtsystems zu gewährleisten.

Somit sind nur die Elektronen zu betrachten, und wir gehen aus von einem Hamiltonoperator von der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{kin}} + \hat{H}_{\text{int}} + \hat{V}(t) \quad (383)$$

wobei \hat{H}_{kin} die kinetische Energie angibt, \hat{H}_{int} die Wechselwirkung zwischen den Elektronen, und $\hat{V}(t)$ das externe Potential. Es gilt

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' : \hat{n}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{n}(\mathbf{r}') : \quad (384)$$

mit $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ bzw. $V(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/q^2$, wobei $\hat{n}(\mathbf{r})$ der Dichteoperator ist, und das Symbol $: \dots :$ die Normalordnung bezeichnet. Wir denken uns den Dichteoperator ausgedrückt durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren; dann heißt Normalordnung, dass alle Erzeugungsoperatoren links von den Vernichtungsoperatoren zu stehen kommen. Ferner ist

$$\hat{V}(t) = \int d^3r \hat{\rho}(\mathbf{r}) \phi_x(\mathbf{r}, t) \quad (385)$$

mit $\hat{\rho} = -e\hat{n}$ als Ladungsdichteoperator, und ϕ_x als externem Feld. Offensichtlich ist $\hat{V}(t)$, bis auf das Vorzeichen, vom normalen Typ; wir definieren noch $\delta\hat{\rho} = \hat{\rho} - \rho_0$, $\rho_0 = -en_0$, und die Suszeptibilität über die Relation

$$\langle \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_t = - \int d^3r' dt' \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \phi_x(\mathbf{r}', t') \quad (386)$$

wobei Translationsinvarianz vorausgesetzt ist. Nach den üblichen Regeln ist sofort abzulesen:

$$\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [\delta\hat{\rho}(\mathbf{r}, t), \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}', t')] \rangle_{\text{ex}} \quad (387)$$

Hier haben wir den Index “ex” = exakt angefügt, um folgende Tatsache zu betonen: Der Mittelwert in obiger Relation ist mit dem *Zustandsoperator des wechselwirkenden (“exakten”) Systems* zu nehmen, das heißt sowohl die Energieniveaus als auch die Matrixelemente sind für das wechselwirkende System zu bestimmen! Dies ist eine kaum mögliche Aufgabe, und wir greifen auf die Approximation des “mittleren Feldes” (MFA) zurück, die auch unter dem Namen *Hartree-Fock* oder *Random-Phase* Näherung bekannt ist.

[b] MFA. Wegen der langen Reichweite der Coulomb-Kräfte stellen wir uns vor, dass ein herausgegriffenes Elektron näherungsweise das *mittlere Feld aller übrigen Elektronen* spürt. Formal schreiben wir

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_t + [\hat{n}(\mathbf{r}) - \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_t] \quad (388)$$

wobei $\langle \rangle_t$ der Mittelwert mit dem vollen (zeitabhängigen) Zustandsoperator bedeutet, und betrachten jetzt den Term in der eckigen Klammer als kleine Größe. Eingesetzt in \hat{H}_{int} wird [...] ² weggelassen, und konsequenterweise der Mittelwert auch mit dem approximativen Hamiltonoperator ausgerechnet. Ein anderer — präziserer — Standpunkt ist der folgende: Abgesehen von unwichtigen Termen ersetzen wir

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H}^{\text{mf}} = \hat{H}_{\text{kin}} + \hat{H}_{\text{int}}^{\text{mf}} + \hat{V}(t) \quad (389)$$

mit

$$\hat{H}_{\text{int}}^{\text{mf}} = \int d^3r \hat{\rho}(\mathbf{r}) \phi_{\text{int}}(\mathbf{r}, t) \quad (390)$$

und bestimmen $\phi_{\text{int}}(\mathbf{r}, t)$ derart, dass die *freie Energie minimal* wird. Im Rahmen des gewählten Ansatzes ergibt sich als “beste” Näherung

$$\phi_{\text{int}}(\mathbf{r}, t) = \int d^3r' \frac{\langle \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle^{\text{mf}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (391)$$

wobei der Erwartungswert mit dem Zustandsoperator des approximierten Systems zu nehmen ist. ϕ_{int} kann man, im Gegensatz zu ϕ_x , als *internes Feld* bezeichnen. Zu beachten ist noch, dass wir wegen der Ladungsneutralität $\hat{\rho}$ durch $\delta \hat{\rho}$ ersetzen konnten. Speziell folgt sofort

$$-\nabla^2 \phi_{\text{int}}(\mathbf{r}, t) = 4\pi \langle \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^{\text{mf}} \quad (392)$$

was wir als die erste Maxwell-Gleichung erkennen. Somit erhalten wir schließlich

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{kin}} + \int d^3r \hat{\rho}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, t) \quad (393)$$

wobei $\phi(\mathbf{r}, t) \equiv \phi_{\text{int}}(\mathbf{r}, t) + \phi_x(\mathbf{r}, t)$ als totales Feld bezeichnet wird.

Wir halten fest: In der Näherung des mittleren Feldes lässt sich die lineare Antwort eines wechselwirkenden Elektronengases zurückführen auf die Berechnung der Antwort eines *freien* Elektronengases auf das *totale* Feld; letzteres lässt sich schließlich mit Hilfe der Maxwell-Gleichung durch das *externe* Feld ausdrücken.

[c] Dielektrische Funktion. Wir beleuchten zunächst genauer den Zusammenhang zwischen externem, internem und totalem Feld im Rahmen der MFA. Der Einfachheit halber arbeiten wir in der Fourierdarstellung, und setzen an:

$$\langle \delta \hat{\rho} \rangle_{\mathbf{q}, \omega}^{\text{mf}} = -\chi_0(\mathbf{q}, \omega) \phi(\mathbf{q}, \omega) \quad (394)$$

wobei χ_0 die Suszeptibilität des freien Elektronengases ist. Dann ergibt sich zunächst

$$\phi_{\text{int}}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{4\pi\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{q^2} \phi(\mathbf{q}, \omega) \quad (395)$$

und nach einfacher Algebra

$$\phi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{q^2}{q^2 + 4\pi\chi_0(\mathbf{q}, \omega)} \phi_x(\mathbf{q}, \omega) \quad (396)$$

Üblicherweise definiert man das totale elektrische Feld über $\mathbf{E} \equiv -\nabla\phi$; die dielektrische Verschiebung $\mathbf{D} \equiv -\nabla\phi_x$; und weiterhin die *dielektrische Funktion* $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ über $\mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon(\mathbf{q}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$. Durch Vergleich folgt¹¹

$$[\epsilon(\mathbf{q}, \omega)]^{\text{mf}} = 1 + \frac{4\pi\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{q^2} \quad (397)$$

Im Gegensatz zu dieser Näherung ist die *exakte Relation* zu sehen:

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} = 1 - \frac{4\pi\chi(\mathbf{q}, \omega)}{q^2} \quad (398)$$

so dass sich die MFA als gewisse Näherung für die exakte Suszeptibilität darstellen lässt. Wir finden unter Unterdrückung der Argumente (\mathbf{q}, ω) :

$$\chi^{\text{mf}} = \chi_0 / [1 + \frac{4\pi}{q^2}\chi_0] \quad (399)$$

[d] Leitfähigkeit. Wir stellen nochmals die exakte und die mittlere Feld Relation nebeneinander:

$$\langle \delta\hat{\rho} \rangle = -\chi \cdot \phi_x \quad ; \quad \langle \delta\hat{\rho} \rangle^{\text{mf}} = -\chi_0 \cdot \phi \quad (400)$$

Im Gegensatz dazu definieren wir die *Leitfähigkeit* in beiden Fällen gleich, und insbesondere nicht über den linearen Zusammenhang zwischen Strom und externem, sondern zwischen Strom und totalem Feld:

$$\langle \hat{\mathbf{j}} \rangle = \sigma \cdot (-i\mathbf{q}\phi) \quad ; \quad \langle \hat{\mathbf{j}} \rangle^{\text{mf}} = \sigma_{\text{mf}} \cdot (-i\mathbf{q}\phi) \quad (401)$$

wobei σ_{mf} die Leitfähigkeit des nicht-wechselwirkenden Elektronengases bezeichnet. Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung, $\omega\langle \delta\hat{\rho} \rangle = \mathbf{q} \cdot \langle \hat{\mathbf{j}} \rangle$ ergeben sich folgende Relationen:

$$\sigma = \frac{-i\omega}{q^2}\chi\epsilon = \frac{-i\omega}{q^2} \frac{\chi}{1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi} = \frac{-i\omega}{4\pi}(\epsilon - 1) \quad (402)$$

sowie $\omega\chi = iq^2\sigma/\epsilon$ und $\omega\chi_0 = iq^2\sigma_{\text{mf}}$. Zu beachten ist, dass in der letzteren Relation ϵ^{mf} nicht auftritt. Weiter folgt (unter anderem):

$$\omega\chi = iq^2\sigma / \left[1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega}\right] \quad (403)$$

Jedoch ergibt sich in beiden Fällen eine analoge Beziehung zwischen Dielektrizitätsfunktion und Leitfähigkeit:

$$\epsilon = 1 + 4\pi i\sigma/\omega \quad ; \quad \epsilon^{\text{mf}} = 1 + 4\pi i\sigma_{\text{mf}}/\omega \quad (404)$$

Hier ist die erste Relation exakt und gilt für das wechselwirkende System, während die zweite Relation eine Näherung (die MFA) darstellt.

¹¹Eigentlich ist ϵ ein Tensor; wir setzen jedoch räumliche Isotropie voraus. Außerdem sind magnetische Phänomene weggelassen: Daher hat $\langle \hat{\mathbf{j}} \rangle(\mathbf{q}, \omega)$ nur eine longitudinale Komponente, und die verschiedenen Größen lassen sich leicht ineinander umrechnen.

[e] Statische Suszeptibilität.¹² Die Berechnung der Suszeptibilität eines freien Elektronensystems lässt sich mit verschiedenen Methoden durchführen, etwa mit Hilfe quantenmechanischer Störungstheorie (es ist nur ein Ein-Teilchen-Problem zu diskutieren!) oder mit der Methode der “zweiten Quantisierung”, bei der die Dichte durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausgedrückt wird. Zu beachten ist, dass Elektronen Fermionen sind (Pauli-Prinzip!), und dass aufgrund des Spins ein Faktor 2 zu berücksichtigen ist. Wir geben nur das Resultat an:

$$\chi_0^s(\mathbf{q}) = -\frac{2e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f(\epsilon_{p+}) - f(\epsilon_{p-})}{\epsilon_{p+} - \epsilon_{p-}} \quad (405)$$

Hier ist Ω das Volumen,

$$\epsilon_{p+} = (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}/2)^2/2m \quad ; \quad \epsilon_{p-} = (\mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}/2)^2/2m \quad (406)$$

und $f(\epsilon)$ die Fermi-Funktion:

$$f(\epsilon) = \left[\exp \frac{\epsilon - \mu}{k_B T} + 1 \right]^{-1} \quad (407)$$

Außerdem tritt das chemische Potential μ auf. Wir weisen darauf hin, dass die Berechnung nur im *großkanonischen Ensemble* einfach durchzuführen ist; dieses haben wir benutzt.

Bei der Auswertung obiger Formel können wir uns, bei typischen Metallen, auf den Grenzfall tiefer Temperaturen beschränken. Dann ist

$$\mu \simeq \epsilon_F \equiv \frac{p_F^2}{2m} \equiv \frac{p_F v_F}{2} \quad ; \quad n_0 = k_F^3/3\pi^2 \quad (408)$$

Hier bezeichnet man ϵ_F , $p_F = \hbar k_F$ und v_F als Fermienergie, Fermiimpuls und Fermigeschwindigkeit. Außerdem ist eine typische Größenordnung:

$$T_F = \epsilon_F/k_B \simeq 10^4 \dots 10^5 K \quad (409)$$

so dass die Annahme $T \ll T_F$ auch bei Zimmertemperatur sehr gut erfüllt ist. Eine wichtige Größe ist noch die Zustandsdichte “an der Fermikante”, $\mathcal{N}(\epsilon_F)$, die gegeben ist durch

$$\mathcal{N}(\epsilon_F) \equiv \left[\frac{p^2}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{d\epsilon_p}{dp} \right)^{-1} \right]_{p=p_F} = \frac{p_F^2}{2\pi^2 \hbar^3 v_F} = \frac{3n_0}{4\epsilon_F} \quad (410)$$

Zu beachten ist, dass im Grenzfall $T \rightarrow 0$ gilt:

$$f(\epsilon) \rightarrow \Theta(\epsilon_F - \epsilon) \quad (411)$$

Zuerst untersuchen wir den langwelligigen Grenzfall, $q \ll k_F$, und schreiben

$$\chi_0^s(0) = -2e^2 \int dE \mathcal{N}(\epsilon) \left(\frac{\Delta f}{\Delta \epsilon} \right) \simeq 2e^2 \mathcal{N}(\epsilon_F) \quad (412)$$

da $\partial f / \partial \epsilon \simeq -\delta(\epsilon_F - \epsilon)$ zu setzen ist. Wir definieren

$$q_{\text{TF}}^2 = 8\pi e^2 \mathcal{N}(\epsilon_F) \quad , \quad \lambda_{\text{TF}}^2 = q_{\text{TF}}^{-2} \quad (413)$$

¹²Literatur: Ashcroft-Mermin, Kap. 17.

und erkennen aus der Relation

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{q^2}{q^2 + q_{\text{TF}}^2} \phi_x(\mathbf{q}), \quad (414)$$

dass die Größe λ_{TF} (TF = Thomas-Fermi) die Rolle einer Abschirmlänge spielt. Zum Beispiel ergibt sich im Ortsraum für eine Testladung, e^* :

$$\phi_x = \frac{e^*}{r} \rightarrow \phi = \frac{e^*}{r} e^{-r/\lambda_{\text{TF}}} \quad (415)$$

Entsprechend wird der Grenzfall $q \ll k_F$ als *Thomas-Fermi-Näherung* bezeichnet. λ_{TF} ist typisch von der Größenordnung einer Gitterkonstanten, das heißt $q_{\text{TF}} \sim k_F$.

Weiterhin findet man ($T = 0$) folgenden Ausdruck für die Suszeptibilität (Lindhard-Funktion):

$$\chi_0^s(\mathbf{q}) = 2e^2 \mathcal{N}(\epsilon_F) \left[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right], \quad x = |\mathbf{q}|/2k_F \quad (416)$$

Bemerkenswert ist die (logarithmische) Singularität in der Ableitung von χ_0^s bei $x = 1$,

$$\frac{\partial}{\partial x} \chi_0^s \approx 2e^2 \mathcal{N}(\epsilon_F) \left[\frac{\ln |1-x|}{2} + \dots \right], \quad x \approx 1 \quad (417)$$

die mit der Schärfe der Fermikante zusammenhängt. Als Konsequenz findet man, dass das abgeschirmte Potential einer Testladung für große Abstände *nicht korrekt* durch das Yukawa-Potential der Thomas-Fermi Näherung wiedergegeben wird, sondern von der Form

$$\phi \sim \frac{1}{r^3} \cos(2k_F r) \quad (418)$$

ist. Je nach dem Zusammenhang werden diese Oszillationen als *Friedel-* oder *Ruderman-Kittel-*Oszillationen bezeichnet. Das quasi-singuläre Verhalten bei $q = 2k_F$ beeinflusst weiterhin die effektive Wechselwirkung zwischen den Ionen, und ist oft als ‘‘Dip’’ in der Phonon-Dispersion sichtbar (*Kohn-Anomalie*).

Die diskutierten Phänomene werden verstärkt bei eindimensionalen oder quasi-eindimensionalen Metallen. In einer Dimension findet man

$$d = 1 : \quad \chi_0^s(q) = 2e^2 \mathcal{N}(\epsilon_F) \frac{1}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \quad (419)$$

wobei allerdings die *eindimensionale* Zustandsdichte (pro Volumen und Spin), $\mathcal{N}(\epsilon_F) = (\pi \hbar v_F)^{-1}$ ($= k_F/2\pi\epsilon_F$), einzusetzen ist. Wir erkennen eine (logarithmische) Singularität in χ_0^s , das heißt $\chi_0^s = \infty$ für $|q| = 2k_F$, was zu einer Instabilität des Elektronensystems und zur Bildung einer *Ladungsdichtewelle* führt. Durch eine entsprechende Verzerrung des Ionengitters wird der neue Zustand stabilisiert (*Peierls-Übergang*).

[f] Dynamische Suszeptibilität. Entsprechend ergibt sich die dynamische Suszeptibilität zu

$$\chi_0(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{2e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f(\epsilon_{p+}) - f(\epsilon_{p-})}{\epsilon_{p+} - \epsilon_{p-} - \hbar(\omega + i\delta)} \quad (420)$$

Den Imaginärteil von χ_0 schreiben wir in etwas anderer Form:

$$\chi_0''(\mathbf{q}, \omega) = -2\pi e^2 \Omega^{-1} \sum_{\mathbf{p}} [f(\epsilon_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{q}}) - f(\epsilon_{\mathbf{p}})] \delta(\epsilon_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{p}} - \hbar\omega) \quad (421)$$

und lesen die δ -Funktion als folgenden Prozess:

$$\hbar\omega \rightarrow \epsilon_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{q}} + (-\epsilon_{\mathbf{p}}) \quad ; \quad \hbar\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + (-\mathbf{p}) \quad (422)$$

Somit können wir die zur Dissipation beitragenden Prozesse als Erzeugung eines Teilchens (außerhalb der Fermi-Kugel) und eines Lochs (innerhalb der Fermi-Kugel) betrachten. Es sei zum Beispiel $\omega > 0$; dann folgt aus

$$\hbar\omega = \hbar\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}/m + \hbar^2 q^2/2m \quad (423)$$

dass für festes $|\mathbf{q}|$ keine Absorption möglich ist für große Frequenzen,

$$\omega > v_F q + \hbar^2 q^2/2m \quad (424)$$

Andererseits, für $q > 2k_F$, ist keine Absorption möglich für $\omega < \hbar^2 q^2/2m - v_F q$. Somit lassen sich sofort die Bereiche in der $\omega - q$ -Ebene angeben, in denen χ_0'' identisch null ist.

Sowohl χ_0' als auch χ_0'' lassen sich explizit berechnen. Im Bereich $0 < \omega < v_F q - \hbar^2 q^2/2m$ ergibt sich der Imaginärteil zu

$$\chi_0''(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\pi e^2 \mathcal{N}(\epsilon_F) \omega}{v_F q} \quad (425)$$

und daraus (im Rahmen der MFA)

$$\epsilon''(\mathbf{q}, \omega) = 2\pi^2 \omega q_{\text{TF}}^2 / v_F q^3 \quad (426)$$

Als weiteres Beispiel seien die *Plasma-Schwingungen* erwähnt. Dazu betrachten wir $q \rightarrow 0$ für festes ω , so dass $\chi_0'' \equiv 0$ ist; wir finden für den Realteil:

$$q \rightarrow 0 : \quad \chi_0'(\mathbf{q}, \omega) = -q^2 \omega_p^2 / 4\pi \omega^2 \quad (427)$$

und

$$\epsilon'(0, \omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2 \quad (428)$$

Hier haben wir die Plasma-Frequenz ω_p eingeführt, die gegeben ist durch

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{m} = \frac{1}{3} v_F^2 q_{\text{TF}}^2 \quad (429)$$

Offensichtlich beschreibt das Resultat eine ungedämpfte Schwingung des Elektronensystems als Ganzem relativ zum festen (positiven) Ladungshintergrund.

IV Kinetische Theorie

Die Kinetische Theorie, ursprünglich von *L. Boltzmann* vor über hundert Jahren (1872) für klassische verdünnte Gase eingeführt, stellt eine weit verbreitete Methode zur Beschreibung von Transportvorgängen in verschiedenen Systemen dar. Zwar enthält die Herleitung der Boltzmann-Gleichung aus der mikroskopischen Theorie schwer zu überprüfende Näherungen, jedoch erscheint das Resultat anschaulich und plausibel. Vorauszusetzen ist auf jeden Fall, dass sich die Atome oder die Moleküle oder die elementaren Anregungen des Systems im Wesentlichen “frei” bewegen und nur gelegentlich Stoßprozesse erfahren. Aufgrund des Pauli-Prinzips trifft dies zum Beispiel auch auf die Elektronen in einem Metall oder Halbleiter und die elementaren Anregungen in flüssigem $^3\text{Helium}$ zu (hier allerdings nur für tiefe Temperaturen, $T \lesssim 100\text{mK}$). Die Prinzipien der Kinetischen Theorie werden in §§ 17–19 am Beispiel verdünnter Gase erläutert; dann verwenden wir die Theorie zur Beschreibung von Transportvorgängen in Metallen, wo Streuung an Störstellen und Phononen eine wichtige Rolle spielt.

§ 17. Boltzmann-Gleichung für verdünnte Gase

[a] *Verteilungsfunktion.* In der klassischen kinetischen Gastheorie¹³ betrachtet man ein Gas aus N Teilchen (deren innere Struktur wird nicht berücksichtigt) in einem Volumen V , wobei die Temperatur so hoch und die Dichte so gering angenommen wird, dass gilt:

$$\lambda_T \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{1/2} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad (430)$$

das heißt die thermische *deBroglie*-Wellenlänge λ_T ist klein gegen den mittleren Abstand der Teilchen. Dann können wir jedem Teilchen einen festen Ort und Impuls zuordnen; die zentrale Größe ist die Verteilungsfunktion

$$f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) \quad (431)$$

definiert derart, dass

$$f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) \cdot \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \cdot d^3 r \quad (432)$$

die Zahl der Teilchen mit Impuls \mathbf{p} am Ort \mathbf{r} und zum Zeitpunkt t im Volumenelement ($d\mathbf{p}d\mathbf{r}$) des sechsdimensionalen (Einteilchen-)Phasenraums angibt. Zur Vereinfachung der Schreibarbeit setzen wir im Folgenden:

$$d\mathbf{p} \equiv \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}; \quad d\mathbf{r} = d^3 r \quad (433)$$

Durch Integration über den Impuls, nach Multiplikation mit $(1, \mathbf{p}/m, p^2/2m)$, ergeben sich dann folgenden Größen:

$$\begin{aligned} \text{Teilchendichte :} & \quad n(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) \\ \text{Stromdichte :} & \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

¹³Literatur: Huang, Bd. I, Kap. 3; Kubo, Kap. 2.8; Lifschitz & Pitaevskii, §§ 1–5.

$$\text{Energiedichte :} \quad e(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{p} \frac{p^2}{2m} f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) \quad (434)$$

Wir erwarten, dass f im thermischen Gleichgewicht (und ohne stationäres externes Feld) durch die bekannte *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung gegeben ist.

$$\text{Gleichgewicht :} \quad f \rightarrow f_0 = \exp\left(-\frac{p^2/2m - \mu}{k_B T}\right) \quad (435)$$

Dann ist natürlich $\mathbf{j} = 0$, und wir finden die bekannten Resultate ($\beta = 1/k_B T$):

$$n_0 = \lambda_T^{-3} e^{\beta\mu} ; \quad e_0 = n_0 \cdot 3k_B T/2 \quad (436)$$

[b] Bewegungsgleichung. Im Allgemeinen (in Anwesenheit orts- und zeitabhängiger Felder) ist die Verteilungsfunktion auch eine Funktion von \mathbf{r} und t . Die Bewegungsgleichung für f , die Boltzmann-Gleichung, ergibt sich aus folgender Überlegung: Wir setzen die zeitliche Änderung an als Summe eines Drift-, eines Feld- und eines Stoß-Terms (auch Stoßoperator genannt), das heißt

$$\partial_t f = (\partial_t f)_{\text{Drift}} + (\partial_t f)_{\text{Feld}} + (I)_{\text{Stoß}} \quad (437)$$

(i) Drift. Wir betrachten ein kleines Zeitintervall δt ; dann gilt aufgrund der Bewegung der Teilchen:

$$f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t + \delta t) = f\left(\mathbf{p}; \mathbf{r} - \frac{\mathbf{p}}{m} \delta t, t\right) \quad (438)$$

und nach Taylor-Entwicklung nach δt folgt

$$(\partial_t f)_{\text{Drift}} = -\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \quad (439)$$

(ii) Feld. In Anwesenheit eines Feldes gilt analog

$$f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t + \delta t) = f(\mathbf{p} - \mathbf{F} \delta t; \mathbf{r}, t) \quad (440)$$

und damit

$$(\partial_t f)_{\text{Feld}} = -\mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \quad (441)$$

Die Kombination

$$D_t f \equiv \partial_t f + \left(\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right) f \quad (442)$$

wird auch als *substantielle Ableitung* bezeichnet und gibt die Änderung von f für einen Beobachter an, der sich im Phasenraum mitbewegt gemäß den klassischen Bewegungsgleichungen

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H_0}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}}{m} ; \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H_0}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{F} \quad (443)$$

wobei $H_0(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ der Einteilchen-Anteil der Hamiltonfunktion ist. Mit Hilfe der Poisson-Klammer lässt sich also schreiben:

$$D_t f = \partial_t f + \{H_0, f\} \quad (444)$$

Für nichtwechselwirkende Teilchen gilt: $D_t f = 0$.

(iii) Stöße. Der Einfluss der Wechselwirkung, die wir uns als gelegentliche Stöße vorstellen (wir denken ja an verdünnte Gase), wird in I berücksichtigt. Unter der Annahme des *molekularen Chaos*, das heißt die Geschwindigkeit eines Teilchens und sein Ort seien unkorreliert (wir kommen darauf zurück), ist der Stoßoperator wieder ein (nichtlineares) Funktional der Verteilungsfunktion. [Die Herleitung des Stoßoperators stellt den “schweren” Teil der Herleitung der Boltzmann-Gleichung dar.] Wir halten fest: Die Boltzmann-Gleichung hat folgende Gestalt:

$$\partial_t f + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I[f] \quad (445)$$

[c] Der Stoßoperator. Bei hinreichender Verdünnung können wir uns auf Zweier-Stöße beschränken. Wir betrachten zwei Teilchen mit Ausgangsimpulsen \mathbf{p} und \mathbf{p}_1 , die aneinander stoßen und ihre Impulse zu \mathbf{p}_2 und \mathbf{p}_3 ändern. Aus Impuls- und Energieerhaltung folgt

$$\begin{aligned} \mathbf{p} + \mathbf{p}_1 &= \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 \\ \epsilon(\mathbf{p}) + \epsilon(\mathbf{p}_1) &= \epsilon(\mathbf{p}_2) + \epsilon(\mathbf{p}_3) \end{aligned} \quad (446)$$

mit $\epsilon(\mathbf{p}) = p^2/2m$ im betrachteten Fall; siehe Fig. 17.1.

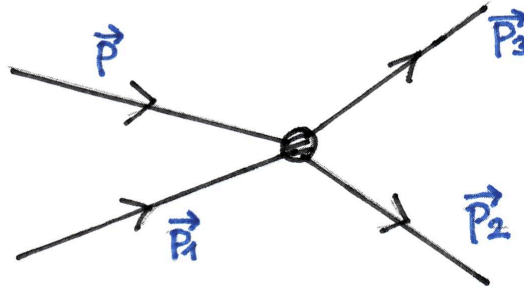


Fig. 17.1

Weiterhin ist klar, dass Prozesse von der Form

$$\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3 \quad (447)$$

zu einer Erniedrigung von $f(\mathbf{p})$ führen (wir unterdrücken für einen Moment die Variablen \mathbf{r}, t), und Prozesse von der Form

$$\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3 \rightarrow \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \quad (448)$$

zu einer Erhöhung von $f(\mathbf{p})$ führen. Natürlich ist $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3$ beliebig (abgesehen von den Erhaltungssätzen) und zu integrieren. Somit können wir ansetzen:

$$I[f] = - \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_3 \left[W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) f(\mathbf{p}) f(\mathbf{p}_1) - W(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) f(\mathbf{p}_2) f(\mathbf{p}_3) \right] \quad (449)$$

wobei alle Verteilungsfunktionen auch das Argument \mathbf{r}, t haben. Offensichtlich ist $W(\dots)$ eine Übergangsrate für den jeweiligen Prozess; außerdem ist der erste Prozess $\sim f(\mathbf{p})f(\mathbf{p}_1)$,

welches die gemeinsame Dichte der Teilchen mit Impulsen \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 angibt, und analog der zweite Prozess $\sim f(\mathbf{p}_2)f(\mathbf{p}_3)$. Bei einer Herleitung des Stoßterms aus der *Liouville-Gleichung* findet man, dass genauer

$$f(\mathbf{p})f(\mathbf{p}_1) \rightarrow f_2(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \quad (450)$$

zu setzen ist, wobei $f_2(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$ eine Zwei-Teilchen-Verteilungsfunktion ist: Ein-Teilchen- und Zwei-Teilchen-Verteilungsfunktion lassen sich im Prinzip aus der Zustandsfunktion

$$\rho(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) \quad (451)$$

durch Integration über $N-1$ bzw. $N-2$ Variablen gewinnen. Zwar können wir uns vorstellen, dass vor einem Stoß, als Anfangszustand, gilt: $f_2 = f \cdot f$, jedoch wird dies *nach einem Stoß* genau genommen nicht mehr der Fall sein. Hier kommt die Annahme des molekularen Chaos zum Tragen: Auch nach dem Stoß sei wieder $f_2 = f \cdot f$! Die obige Form des Stoßoperators ist der bekannte *Stoßzahlansatz* von Boltzmann, dessen Gültigkeit nur sehr schwierig (man könnte fast sagen: überhaupt nicht) zu beweisen ist.

Aus der mikroskopischen Reversibilität der Bewegungsgleichungen folgt

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) = W(-\mathbf{p}_2, -\mathbf{p}_3; -\mathbf{p}, -\mathbf{p}_1) \quad (452)$$

und bei räumlicher Inversionssymmetrie des Wechselwirkungspotential zwischen den Teilchen damit

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) = W(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \quad (453)$$

was wir im Folgenden voraussetzen wollen. Außerdem, wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen, gilt

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) = W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3), \quad \text{usw.} \quad (454)$$

Zu beachten ist, dass in W die Erhaltungssätze in Form von δ -Funktionen auftreten.

[d] Wirkungsquerschnitt. Häufig findet man den Stoßoperator in einer Form, in der der Wirkungsquerschnitt mit der Übergangswahrscheinlichkeit W in Verbindung gebracht ist. Zur Berücksichtigung der Impulserhaltung schreiben wir zunächst

$$\mathbf{p}_2 = \mathbf{P}' + \frac{1}{2}\mathbf{q} ; \quad \mathbf{p}_3 = \mathbf{P}' - \frac{1}{2}\mathbf{q} \quad (455)$$

das heißt $\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 = \mathbf{q}$, und setzen W wie folgt an:

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) = (2\pi\hbar)^6 \cdot \phi \cdot \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3) \delta(\epsilon_p + \epsilon_{p_1} - \epsilon_{p_2} - \epsilon_{p_3}) \quad (456)$$

wobei unter Verwendung der Impulserhaltung gilt:

$$\epsilon_p + \epsilon_{p_1} - \epsilon_{p_2} - \epsilon_{p_3} = \frac{1}{4m} [(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1)^2 - q^2] \quad (457)$$

Somit erhalten wir in einem ersten Schritt

$$\int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_3 W = \frac{4m}{8} \int d^3q \cdot \phi \cdot \delta(q^2 - (\mathbf{p} - \mathbf{p}_1)^2) \quad (458)$$

wobei $\mathbf{p}_2 = (\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 + \mathbf{q})/2$, $\mathbf{p}_3 = (\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{q})/2$ in den Verteilungsfunktionen eingesetzt werden muss. Der Stoßoperator hat dann die Form

$$I[f] = \int \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} d^3 q \cdot \frac{m}{2} \phi \cdot \delta(q^2 - (\mathbf{p} - \mathbf{p}_1)^2) \cdot [f_2 f_3 - f f_1] \quad (459)$$

wobei $f_1 \equiv f(\mathbf{p}_1)$, etc. gesetzt wurde. Somit ist Energieerhaltung natürlich äquivalent zur Bedingung $|\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3| = |\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|$. Schließlich setzen wir

$$\Omega = \text{Raumwinkel zwischen } (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}) \quad \text{und} \quad (\mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_2) \quad (460)$$

und führen die $|\mathbf{q}|$ -Integration durch mit dem Resultat

$$I[f] = \int \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} d\Omega \cdot \frac{m^2}{4} \phi \cdot \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} \cdot [f_2 f_3 - f f_1] \quad (461)$$

Zusammenfassend haben wir somit folgende Korrespondenz:

$$\int d\Omega \cdot \frac{m^2}{4} \phi \cdot \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} = \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_3 W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) \quad (462)$$

Offensichtlich ist $|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|/m$ der Betrag der Differenz der Geschwindigkeiten der stoßenden Teilchen im Schwerpunktsystem, und wir können somit

$$\frac{m^2}{4} \phi \equiv \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (463)$$

als differentiellen Wirkungsquerschnitt identifizieren. Zu beachten ist, dass ϕ eine Funktion von Ω und $(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1)^2$ ist, wobei letzteres proportional zur Energie im Schwerpunktsystem ist. Der differentielle Wirkungsquerschnitt lässt sich mit Hilfe quantenmechanischer Streutheorie berechnen, wodurch die Verbindung zur grundlegenden mikroskopischen Theorie hergestellt wird. Zum Beispiel ergibt sich in *Born'scher* Näherung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} |V(\mathbf{k})|^2 \quad (464)$$

wobei $\mu = m/2$ die reduzierte Masse bezeichnet, $\hbar\mathbf{k} = (\mathbf{p} - \mathbf{p}_1) - (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3)$, und

$$V(\mathbf{k}) = \int d^3 r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \quad (465)$$

die Fouriertransformierte des Wechselwirkungspotentials $V(\mathbf{r})$ ist.

[e] *Irreversibilität.* Wir definieren die Entropiedichte und die Entropiestromdichte über die Relationen

$$s(\mathbf{r}, t) = -k_B \int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) \ln[f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t)/e] \quad (466)$$

$$\mathbf{j}^s(\mathbf{r}, t) = -k_B \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot f \ln[f/e] \quad (467)$$

und bilden dann

$$\int d\mathbf{p} D_t \{f \ln[f/e]\} \quad (468)$$

unter Verwendung der Boltzmann-Gleichung $D_t f = I$. Unter der Voraussetzung, dass f genügend rasch verschwindet für $|\mathbf{p}| \rightarrow \infty$, und unter Berücksichtigung der Teilchenzahlerhaltung (siehe auch § 18):

$$\int d\mathbf{p} I[f] = 0 \quad (469)$$

ergibt sich

$$\partial_t s + \nabla \cdot \mathbf{j}^s = (\partial_t s)_{\text{irr}} \quad (470)$$

wobei der irreversible Beitrag mit dem Stoßoperator zusammenhängt:

$$\begin{aligned} (\partial_t s)_{\text{irr}} &= -k_B \int d\mathbf{p} I[f] \cdot \ln f \\ &= \frac{1}{4} k_B \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_3 W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) [f f_1 - f_2 f_3] \ln \frac{f f_1}{f_2 f_3} \end{aligned} \quad (471)$$

wobei unter Verwendung der Eigenschaften von W mehrmals die Integrationsvariablen vertauscht wurden. Natürlich ist W – als Übergangswahrscheinlichkeit – positiv, und der Rest des Integranden ist positiv wegen der Ungleichung

$$(x - y) \ln(x/y) > 0 \quad (472)$$

für $x \neq y$. Somit haben wir gezeigt:

$$(\partial_t s)_{\text{irr}} \geq 0 \quad (473)$$

das heißt die Entropie ist zeitlich konstant oder nimmt zu:

$$\partial_t S = \int d\mathbf{r} (\partial_t s)_{\text{irr}} \geq 0 \quad (474)$$

Somit schließen wir, dass sich, ohne zeitabhängige Felder, ein gegebener Anfangszustand unter Zunahme der Entropie dem Gleichgewichtszustand annähert; dieser ist stationär, und gegeben durch

$$(\partial_t s)_{\text{irr}} = 0 \leftrightarrow f f_1 = f_2 f_3 \leftrightarrow I[f] = 0 \quad (475)$$

bzw.

$$\ln f + \ln f_1 = \ln f_2 + \ln f_3 \quad (476)$$

Eine derartige Größe heißt Invariante des Stoßes, so dass $\ln f$ eine Linearkombination der erhaltenen Größen ist:

$$\ln f = a + \mathbf{b} \cdot \mathbf{p} + c p^2 \quad (477)$$

mit beliebigen a, \mathbf{b}, c . Die geeignete Parametrisierung ist natürlich

$$f_0 = n_0 \lambda_T^3 \exp \left[-\frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{v})^2}{2mk_B T} \right] \quad (478)$$

wobei im Anschluss an [a] n_0, T und die mittlere Geschwindigkeit \mathbf{v} eingeführt wurde. Somit haben wir die Gleichgewichtslösung als Eigenfunktion des Stoßoperators mit Eigenwert null identifiziert. Alle anderen Eigenfunktionen haben einen Eigenwert kleiner null. Obiges Resultat ist auch als “ H -Theorem” bekannt, da Boltzmann die Größe $H = -S/k_B$ betrachtete ($dH/dt \leq 0$).

Im übrigen ergibt sich die Gleichgewichtsentropie zu ($e = 2.718\dots$)

$$\begin{aligned}
S_0 &= -k_B V \int d\mathbf{p} f_0 \ln [f_0/e] \\
&= -k_B V \left[n_0 \ln \left(\frac{n_0 \lambda_T^3}{e} \right) - \frac{e_0}{k_B T} \right] \\
&= k_B N \left[\frac{3}{2} - \ln \left(\frac{n_0 \lambda_T^3}{e} \right) \right]
\end{aligned} \tag{479}$$

$$\rightarrow TS_0 = E_0 - F_0 \tag{480}$$

Dies ist das übliche Resultat (natürlich unabhängig von der Geschwindigkeit \mathbf{v}).

§ 18. Erhaltungssätze

[a] Bei der Konstruktion des Stoßoperators hatten wir darauf hingewiesen, dass bei einem Stoßprozess Energie und Impuls und trivialerweise Teilchenzahl erhaltene Größen sind. Dies führt zur folgenden wichtigen Eigenschaften des Stoßoperators. Es sein $\varphi(\mathbf{p})$ eine Funktion des Impuls; dann betrachten wir¹⁴

$$\int d\mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}) I[f] = \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_3 \varphi(\mathbf{p}) W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) [f_2 f_3 - f f_1] \tag{481}$$

mit der Notation des vorherigen Paragraphen. In einem ersten Schritt ersetzen wir $\mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}_1$ unter Verwendung von $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \dots) = W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p} \dots)$ und erhalten in symmetrisierter Form

$$\dots = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p} \dots d\mathbf{p}_3 [\varphi(\mathbf{p}) + \varphi(\mathbf{p}_1)] W(\dots) [f_2 f_3 - f f_1] \tag{482}$$

und schließlich, nach der Ersetzung $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \leftrightarrow (\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)$:

$$\dots = \frac{1}{4} \int d\mathbf{p} \dots d\mathbf{p}_3 [\varphi(\mathbf{p}) + \varphi(\mathbf{p}_1) - \varphi(\mathbf{p}_2) - \varphi(\mathbf{p}_3)] W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) [f_2 f_3 - f f_1] \tag{483}$$

Unter Berücksichtigung der Erhaltungssätze ergibt sich somit:

$$\int d\mathbf{p} \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ \mathbf{p} \\ p^2 \end{array} \right\} I[f] = 0 \tag{484}$$

Die analoge Beziehung, $I[\exp(\varphi)] = 0$ für $\varphi = 1, \mathbf{p}, p^2$ hatten wir bereits in § 17 angedeutet.

[b] Unter Verwendung des Resultats aus [a] multiplizieren wir jetzt die Boltzmann-Gleichung

$$\partial_t f + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I[f] \tag{485}$$

mit 1, \mathbf{p}/m , $p^2/2m$ und integrieren über alle Impulse. Es ergeben sich die Erhaltungssätze in differentieller Form:

¹⁴Literatur: Lifschitz & Pitaevskii, §§ 4-5; Huang, Bd. I, Kap 5.

Teilchenzahlerhaltung:

$$\partial_t n + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (486)$$

Energieerhaltung:

$$\partial_t e + \nabla \cdot \mathbf{j}^e = \mathbf{j} \cdot \mathbf{F} \quad (487)$$

wobei der Energiestrom

$$\mathbf{j}^e = \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{p^2}{2m} f \quad (488)$$

eingeführt wurde. Somit ist die pro Zeiteinheit und Volumen erzeugte (= dissipierte) Energie gerade gegeben durch $\mathbf{j} \cdot \mathbf{F}$.

Impulserhaltung:¹⁵

$$\partial_t j_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_\beta} \Pi^{\alpha\beta} = n F_\alpha / m \quad (489)$$

wobei der Impulsstromdichtetensor $\Pi_{\alpha\beta}$ definiert ist als ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$)

$$\Pi^{\alpha\beta} = \int d\mathbf{p} \frac{p_\alpha p_\beta}{m^2} f \quad (490)$$

Bei der Herleitung dieser Relationen haben wir gelegentlich partiell bezüglich des Impulses integriert und Beiträge von $|\mathbf{p}| \rightarrow \infty$ weggelassen.

[c] Wir bestimmen die eingeführten Größen im Gleichgewicht, das heißt unter Verwendung der Gleichgewichtsverteilungsfunktion

$$f_0 = n \lambda_T^3 \exp \left[- \frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{v})^2}{2mk_B T} \right] \quad (491)$$

Hier ist als Vorfaktor die Größe “ n ” und nicht “ n_0 ” gewählt, um zu gewährleisten, dass $\int d\mathbf{p} f_0$ die korrekte lokale Dichte des Systems reproduziert. [Im Moment ist dies nicht sehr wichtig.] Offensichtlich ergibt sich $\mathbf{j}_0 = n\mathbf{v}$ und für die Energiedichte:

$$e_0 = \epsilon_0 + n \cdot \frac{1}{2} m v^2 \quad (492)$$

wobei zur genauen Unterscheidung die “innere” Energie $\epsilon_0 = 3nk_B T/2$ eingeführt wurde. Weiterhin folgt für die Energiestromdichte

$$\mathbf{j}_0^e = \mathbf{v}[e_0 + P] \quad (493)$$

und für den Impulsstromdichtetensor¹⁶

$$m \cdot \Pi_0^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} P + mn \cdot v_\alpha v_\beta \quad (494)$$

wobei der Druck, $P = nk_B T$, identifiziert wurde. Setzen wir diese Resultate ein in die Impulserhaltungsgleichung und verwenden noch die Teilchenzahlerhaltung, so ergibt sich die bekannte *Euler’sche Gleichung* der Hydrodynamik idealer Flüssigkeiten:

$$[\partial_t + (\mathbf{v} \cdot \nabla)] \mathbf{v} = - \frac{1}{mn} \nabla P + \frac{1}{m} \mathbf{F} \quad (495)$$

¹⁵Wir verwenden hier und im Folgenden die Einstein’sche Summenkonvention.

¹⁶Dieser wird häufig ohne den Faktor m definiert.

Beachtenswert ist hier der nichtlineare Term, $\sim (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}$; seine Wichtigkeit wird durch die *Reynold'sche* Zahl charakterisiert. Schließlich erinnern wir noch an die Entropiedichte, die gegeben ist durch (ausgedrückt durch das chemische Potential)

$$s_0 = k_B n \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right] \quad (496)$$

und die Entropiestromdichte, die sich zu

$$\mathbf{j}_0^s = s_0 \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{T} \left[\mathbf{j}_0^e - \left(\mu + \frac{mv^2}{2} \right) \mathbf{j}_0 \right] \quad (497)$$

ergibt.

[d] Nichtgleichgewichtszustände. Wir betrachten jetzt eine – zunächst – beliebige Verteilungsfunktion $f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t)$ und stellen uns vor, dass wir aus dieser Funktion die Größen

$$n(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), e(\mathbf{r}, t) \quad (498)$$

berechnen und gemäß der Relation $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t)\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ die Geschwindigkeit $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ definieren. Außerdem führen wir eine orts- und zeitabhängige Temperatur $T(\mathbf{r}, t)$ ein derart, dass

$$e(\mathbf{r}, t) = \frac{3}{2} n(\mathbf{r}, t) k_B T(\mathbf{r}, t) + \frac{m}{2} n(\mathbf{r}, t) v(\mathbf{r}, t)^2 \quad (499)$$

Mit Hilfe der so bestimmten Größen n, \mathbf{v}, T definieren wir jetzt

$$f_0(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) = n \lambda_T^3 \exp \left[- \frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{v})^2}{2mk_B T} \right] \quad (500)$$

mit der folgenden Konsequenz:

$$\int d\mathbf{p} \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ \mathbf{p} \\ p^2 \end{array} \right\} [f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) - f_0(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t)] = 0 \quad (501)$$

In den übrigen Größen – Energiestromdichte und Impulsstromdichtetensor – setzen wir analog

$$f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) = f_0(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) + [f(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) - f_0(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t)] \quad (502)$$

Die mit f_0 zusammenhängenden Anteile in \mathbf{j}^e und $\mathbf{\Pi}$ nennen wir reversibel; sie sind durch die oben berechneten Ausdrücke gegeben:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_R^e &= \mathbf{v}[e + P] \\ \mathbf{\Pi}_R^{\alpha\beta} &= \frac{1}{m} [P\delta_{\alpha\beta} + mnv_\alpha v_\beta] \end{aligned} \quad (503)$$

wobei $P = P(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t)k_B T(\mathbf{r}, t)$ zu setzen ist. Die restlichen Beiträge, die mit der Abweichung der Verteilungsfunktion von der lokalen Gleichgewichtsfunktion zusammenhängen, nennen wir dissipativ und schreiben:

$$\mathbf{j}^e = \mathbf{j}_R^e + \mathbf{j}_D^e \quad ; \quad \mathbf{\Pi} = \mathbf{\Pi}_R + \mathbf{\Pi}_D \quad (504)$$

Natürlich ist diese Aufspaltung – lokales Gleichgewicht (reversibel) plus Rest (dissipativ) – besonders erfolgversprechend in Situationen, in denen $(f - f_0)$ als kleine Korrektur betrachtet werden kann. Dies wird der Fall sein für kleine externe Felder und langsame räumliche und zeitliche Variationen; diese werden zum Beispiel in der Hydrodynamik (§ 19) betrachtet. Wir schließen dieses Kapitel mit drei Bemerkungen.

- (i) Manchmal ist es bequem, anstelle der Dichte mit dem chemischen Potential zu arbeiten, gemäß der Relation ($T = T(\mathbf{r}, t)$)

$$n(\mathbf{r}, t)\lambda_T^3 = \exp \frac{\mu(\mathbf{r}, t)}{k_B T} \quad (505)$$

- (ii) Weiterhin bemerken wir, dass sich die Entropie und deren Strom *nicht* exakt durch f_0 ausdrücken lassen aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit von f .
- (iii) Die Erhaltungssätze haben wir zwar aus der Boltzmann-Gleichung hergeleitet; es ist aber klar, dass ihre Gültigkeit nicht auf den Gültigkeitsbereich der kinetischen Gastheorie beschränkt ist – die Erhaltungssätze gelten auch für dichte Gase. Andererseits sind zum Beispiel für Elektronen in Metallen deren Impuls und Energie *keine* erhaltenen Größen, da die Elektronen im allgemeinen mit Störstellen und Phononen wechselwirken.

§ 19. Hydrodynamik mit Viskosität

[a] Zusammenfassung. Wie im vorigen Paragraphen setzen wir $f = f_0 + (f - f_0)$ und definieren f_0 wie angegeben. Die Erhaltungssätze haben dann folgende Form:

$$\begin{aligned} \partial_t n + \nabla \cdot \mathbf{j} &= 0 ; \quad \mathbf{j} = n \cdot \mathbf{v} \\ \partial_t e + \nabla \cdot \mathbf{j}^e &= \mathbf{j} \cdot \mathbf{F} \\ \partial_t j_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_\beta} \Pi^{\alpha\beta} &= n \mathbf{F}_\alpha / m \end{aligned} \quad (506)$$

mit $e = \epsilon + mnv^2/2$ und

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^e &= \mathbf{j}_R^e + \mathbf{j}_D^e ; \quad \mathbf{j}_R^e = \mathbf{v}(e + P) \\ \mathbf{\Pi} &= \mathbf{\Pi}_R + \mathbf{\Pi}_D ; \quad \Pi_R^{\alpha\beta} = \frac{1}{m} [P\delta_{\alpha\beta} + mnv_\alpha v_\beta] \end{aligned} \quad (507)$$

Unter bestimmten Voraussetzungen können wir die dissipativen Anteile vernachlässigen. Dann ist der Zustand des Gases bzw. der Flüssigkeit durch Angabe der Geschwindigkeit $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, der Dichte $n(\mathbf{r}, t)$ und zum Beispiel des Druckes $P(\mathbf{r}, t)$ vollständig festgelegt, wobei die übrigen thermodynamischen Größen aus n und P über die Zustandsgleichung der Substanz bestimmt sind. Die Zustandsgleichung plus die obigen Erhaltungssätze (mit $\mathbf{j}_D^e = 0$ und $\mathbf{\Pi}_D = 0$) stellen einen vollständigen Satz von Gleichungen dar, die mit bestimmten Randbedingungen für die Geschwindigkeit zu lösen sind. Wir wollen uns im Folgenden auf Zustände nahe dem Gleichgewicht beschränken, das heißt $f - f_0 \ll f_0$ annehmen; zuerst werden wir die *Form* der dissipativen Anteile mit Hilfe der Prinzipien der Thermodynamik irreversibler

Prozesse bestimmen (siehe Kap. II), und dann die Transportkoeffizienten durch Lösen der *linearisierten Boltzmann-Gleichung berechnen*. Zunächst noch ein Beispiel.¹⁷

[b] *Schallausbreitung*. Wir betrachten Dichteschwankungen in einem unendlichen System und nehmen an, dass die Abweichungen der Größen vom räumlich konstanten Gleichgewichtswert und auch die Geschwindigkeit als kleine Größen betrachtet werden können. Unter Vernachlässigung der dissipativen Beiträge erhalten wir die *linearisierten* Gleichungen

$$\begin{aligned}\partial_t n + n \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0 \\ n \partial_t \mathbf{v} + \nabla P / m &= n \mathbf{F} / m\end{aligned}\quad (508)$$

wobei n , wenn es mit einer kleinen Größe multipliziert wird, gleich dem Gleichgewichtswert gesetzt werden kann. Wir nehmen die Divergenz der zweiten Gleichung und die Zeitableitung der ersten und subtrahieren die Gleichungen voneinander, mit folgendem Resultat:

$$\nabla^2 P - m \partial_t^2 n = n \nabla \cdot \mathbf{F} \quad (509)$$

Um schließlich einen Zusammenhang zwischen dP und dn herzustellen, bemerken wir, dass eine Schallwelle (und auch jede andere Bewegung) in einer idealen Flüssigkeit ein adiabatischer Vorgang ist. Somit gilt

$$\nabla P = \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_S \cdot \nabla n \quad (510)$$

wobei $\kappa_S = n^{-1}(\partial n / \partial P)_S$ gleich der adiabatischen Kompressibilität ist. Damit erhalten wir

$$[-\partial_t^2 + c^2 \nabla^2] n = \frac{n}{m} \nabla \cdot \mathbf{F} \quad (511)$$

wobei natürlich

$$c = (mn\kappa_S)^{-1/2} \quad (512)$$

als Schallgeschwindigkeit zu bezeichnen ist. Für ideale Gase folgt sofort:

$$c^2 = \frac{5}{3} \frac{k_B T}{m} \quad (513)$$

mit Hilfe der Relation

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_S = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T \quad (514)$$

Das heißt, die Schallgeschwindigkeit ist proportional zur thermischen Geschwindigkeit. Unter Benutzung der Kontinuitätsgleichung und nach Fouriertransformation folgt weiterhin:

$$\mathbf{v}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i\omega \mathbf{F}(\mathbf{q}, \omega) / m}{\omega^2 - c^2 q^2} \quad (515)$$

Es ist zu erwarten, dass Dissipation (“Viskosität”) zu einer Verbreiterung der Antwort bei $\omega = \pm cq$ führt.

[c] *Entropieproduktion*. Zu einer Diskussion der dissipativen Beiträge müssen wir uns über die “Ströme” und “Kräfte” im Sinne von Kap. II klar werden; als Richtschnur verwenden wir

¹⁷Literatur: Huang, Bd. I, Kap. 5.3.

die Entropieproduktion. Für Situationen nahe dem lokalen Gleichgewicht gehen wir aus von der thermodynamischen Relation $Tds = d\epsilon - \mu dn$ und berechnen

$$\partial_t s = \frac{1}{T}(\partial_t \epsilon - \mu \partial_t n) \quad (516)$$

unter Verwendung der Erhaltungssätze. In einem ersten Schritt erhalten wir

$$\dot{s} = [\dot{\epsilon} - \partial_t(\frac{m}{2}nv^2) - \mu\dot{n}]/T \quad (517)$$

und drücken dann die Zeitableitungen mit Hilfe der Erhaltungssätze durch räumliche Gradienten aus. Sofort ergibt sich

$$T\dot{s} = \dot{\epsilon} + (\mu + \frac{m}{2}v^2)\nabla \cdot \mathbf{j} + mn\mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}} \quad (518)$$

in welches wir unter Benutzung von $\partial_t(n\mathbf{v}) = n\dot{\mathbf{v}} - \mathbf{v}(\nabla \cdot \mathbf{j})$ und $\mathbf{j}^e = \mathbf{j}_R^e + \mathbf{j}_D^e$, $\mathbf{\Pi} = \mathbf{\Pi}_R + \mathbf{\Pi}_D$ die Energie- und Impulserhaltungsgleichung einsetzen. Wir benutzen noch die *Gibbs-Duhem* Relation (wir haben alle Größen auf das Volumen bezogen!):

$$nd\mu = dP - sdT \quad (519)$$

und die Beziehung

$$s\mathbf{v} = \left[\mathbf{j}_R^e - (\mu + \frac{m}{2}v^2)\mathbf{j} \right] / T \quad (520)$$

mit folgendem Resultat (nach mehrfacher Anwendung der Kettenregel der Differentiation):

$$\partial_t s + \nabla \cdot (s\mathbf{v}) = -\frac{\nabla \cdot \mathbf{j}_D^e}{T} + \frac{mv_\alpha}{T} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \Pi_D^{\alpha\beta} \quad (521)$$

Schließlich definieren wir noch den *Wärmestrom* als

$$(\mathbf{j}^q)_\alpha = (\mathbf{j}_D^e)_\alpha - mv_\beta \Pi_D^{\alpha\beta} \quad (522)$$

und erhalten die Gleichung der Entropieproduktion:

$$\partial_t s + \nabla \cdot \left(s\mathbf{v} + \frac{\mathbf{j}^q}{T} \right) = \frac{\Sigma}{T} \quad (523)$$

mit

$$\frac{\Sigma}{T} = \frac{1}{T} \mathbf{j}^q \cdot (-\nabla T) + \Pi_D^{\alpha\beta} \cdot \left(-\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \right) \quad (524)$$

Somit gibt Σ/T , über das ganze Volumen integriert, die gesamte pro Zeiteinheit produzierte Entropie an; diese muss bilinear in “Strömen” und “Kräften” sein, so dass wir zum Beispiel

$$-\nabla T \quad ; \quad -\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \quad (525)$$

als Kräfte und \mathbf{j}^q/T und $\Pi_D^{\alpha\beta}$ (dividiert durch T) als Ströme interpretieren können. Die Kräfte sind die räumlichen Ableitungen der Temperatur – ein Vektor – und der Geschwindigkeit –

ein Tensor; bei letzterem ist es bequem, die Spur und die symmetrische spurlose Kombination zu betrachten:

$$(\nabla \cdot \mathbf{v})\delta_{\alpha\beta} \ ; \ \Lambda_{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}(\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (526)$$

Ein antisymmetrischer Anteil darf in der Tat nicht auftreten, da bei einer gleichförmigen Rotation des Systems keine Dissipation auftreten kann.

[d] Viskosität und Wärmeleitfähigkeit. Entsprechend den Prinzipien von Kap. II können wir die Ströme als linear in den Kräften ansetzen. Wir schreiben daher (der Faktor m ist Konvention):

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^q &= -\kappa \nabla T \\ m\Pi_D^{\alpha\beta} &= -\eta\Lambda_{\alpha\beta} - \zeta\delta_{\alpha\beta}(\nabla \cdot \mathbf{v}) \end{aligned} \quad (527)$$

wobei es wegen der Isotropie des Systems keine Mischung zwischen den Termen geben kann. κ heißt *Wärmeleitfähigkeit*, und η und ζ *Zähigkeitskoeffizienten* oder Viskositäten; aus der Bedingung der Positivität der Entropieproduktion folgt: $\kappa, \eta, \zeta > 0$. Setzen wir obige Beziehungen in die Erhaltungssätze ein, so erhalten wir die Gleichungen für eine zähe (viskose) Flüssigkeit.

Als Beispiel betrachten wir wieder die Beschleunigungsgleichung:

$$mn[\partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}] = -\nabla P + n\mathbf{F} + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \left(\zeta + \frac{1}{3}\eta\right) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (528)$$

und zwar speziell in linearer Näherung (siehe [b]):

$$mn\partial_t \mathbf{v} - \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \left(\zeta + \frac{1}{3}\eta\right) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) = -\nabla P + n\mathbf{F} \quad (529)$$

An dieser Gleichung erkennen wir, dass eine Aufspaltung der Geschwindigkeit in einen longitudinalen und einen transversalen Anteil sinnvoll ist:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}^L + \mathbf{v}^T \ ; \ \nabla \cdot \mathbf{v}^T = 0 \ , \ \nabla \times \mathbf{v}^L = 0 \quad (530)$$

wobei wir $\nabla \times \mathbf{F} = 0$ voraussetzen. Damit ergibt sich für den transversalen Anteil eine einfache Diffusionsgleichung:

$$(\partial_t - D^T \nabla^2)\mathbf{v}^T = 0 \ , \ D^T = \eta/mn \quad (531)$$

und für den longitudinalen Anteil:

$$mn[\partial_t - D^L \nabla^2]\mathbf{v}^L = -\nabla P + n\mathbf{F} \quad (532)$$

wobei $D^L = (\zeta + 4\eta/3)/mn$ und D^T longitudinale and transversale Diffusionskonstante genannt werden.

In der gleichen Näherung ist die Gleichung der Energieerhaltung von der einfachen Form

$$\partial_t \epsilon + (\epsilon + P)\nabla \cdot \mathbf{v} - \kappa \nabla^2 T = 0 \quad (533)$$

Hier tritt nur der longitudinale Anteil von \mathbf{v} auf; außerdem konnte zum Beispiel

$$\nabla \cdot [\mathbf{v}(\epsilon + P)] \simeq (\epsilon + P)\nabla \cdot \mathbf{v}$$

und $\nabla(\kappa\nabla T) \simeq \kappa\nabla^2 T$ gesetzt werden. Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung erhalten wir somit die folgenden zwei Gleichungen:

$$\begin{aligned} \partial_t \epsilon - \frac{\epsilon + P}{n} \partial_t n - \kappa \nabla^2 T &= 0 \\ \nabla^2 P - m(\partial_t - D^L \nabla^2) \partial_t n &= n \nabla \cdot \mathbf{F} \end{aligned} \quad (534)$$

Diese Gleichungen, zusammen mit den üblichen thermodynamischen Relationen, bestimmen die Schallausbreitung und die Wärmeleitung in einer zähen Flüssigkeit. Unter Benutzung von $Ts = \epsilon + P - \mu n$ und $Tds = d\epsilon - \mu dn$ (wir arbeiten bei festem Volumen!) folgt

$$Tnd\left(\frac{s}{n}\right) = d\epsilon - \frac{\epsilon + P}{n} dn \quad (535)$$

und damit wird die erste Gleichung zu

$$Tn\partial_t\left(\frac{s}{n}\right) - \kappa\nabla^2 T = 0 \quad (536)$$

Beachten Sie, dass (s/n) die Entropie pro Teilchen ist; diese Größe ist zeitlich konstant in idealen Flüssigkeiten. Für $\kappa = 0$ folgt sofort, dass, wenn wir die Dämpfung als klein voraussetzen, die Responsefunktion einen Pol hat bei

$$\omega = \pm c|\mathbf{q}| - \frac{i}{2}q^2\gamma \quad (537)$$

mit $\gamma = D^L = (\zeta + 4\eta/3)/mn$; im Allgemeinen ergibt sich

$$\gamma = \frac{1}{mn} \left[\left(\zeta + \frac{4\eta}{3} \right) + \kappa \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) \right] \quad (538)$$

wobei c_v und c_p die spezifischen Wärmen pro Teilchen sind. Die Schallgeschwindigkeit ist durch den angegebenen Ausdruck gegeben (siehe [b]).

[e] Linearisierte Boltzmann-Gleichung.¹⁸ Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit und der Viskositäten für ein verdünntes Gas müssen wir die Korrektur zur lokalen Gleichgewichtsverteilung, $\delta f = f - f_0$, bestimmen und daraus die dissipativen Anteile des Energiestroms und des Impulsstromdichtetensors berechnen. Es ist nicht notwendig, das externe Feld zu betrachten; dann ist die Boltzmann-Gleichung gegeben durch

$$\left[\partial_t + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] f = I[f] \quad (539)$$

in welche wir $f = f_0(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) + \delta f$ einsetzen. Wegen $I[f_0] = 0$ tritt auf der rechten Seite als führender Term ein *linearer* Operator auf: $I[f] \simeq \mathcal{L}[\delta f]$, wobei Terme $\sim (\delta f)^2$ vernachlässigt wurden. Auf der linken Seite ist der führende Term gegeben durch

$$\left[\partial_t + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] f_0 \quad (540)$$

¹⁸Literatur: Lifschitz & Pitaevskii, §§ 6–8.

Somit ist es konsistent, δf aus der *linearisierten Boltzmann-Gleichung*

$$\left[\partial_t + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] f_0 = \mathcal{L}[\delta f] \quad (541)$$

zu berechnen. Also finden wir, dass sich δf als kleine Korrektur zu f_0 ergibt unter der Voraussetzung, dass die Ableitungen von f_0 als kleine Größen betrachtet werden können. Das so berechnete δf stellt den ersten Korrekturterm zur lokalen Gleichgewichtsverteilung im Rahmen einer Entwicklung nach Gradienten dar.

Die Inhomogenität (= linke Seite) in obiger Gleichung ergibt sich zunächst unter Verwendung von $f_0 = n\lambda_T^3 \exp[-\beta\epsilon(\mathbf{p} - m\mathbf{v})]$ und für $\mathbf{v} = 0$ nach der Differentiation zu

$$D_t f_0 = f_0 \cdot \left[\frac{D_t n}{n} + \left(\frac{\epsilon_p}{k_B T} - \frac{3}{2} \right) \frac{D_t T}{T} + \frac{\mathbf{p}}{k_B T} D_t \mathbf{v} \right] \quad (542)$$

Außerdem können wir die Gleichungen nullter Ordnung (siehe [d]), das heißt ohne dissipative Terme, und die Beziehungen für ideale Gase verwenden, mit dem Resultat

$$\begin{aligned} D_t n &= -n \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{p} \cdot \nabla n / m \\ D_t T &= -\frac{2}{3} T \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{p} \cdot \nabla T / m \\ D_t \mathbf{v} &= -\frac{1}{mn} \nabla P + (\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{v} / m \end{aligned} \quad (543)$$

Schließlich finden wir

$$\begin{aligned} D_t f_0 &= f_0 \cdot \left\{ \left[\frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{5}{2} \right] \left(\frac{\mathbf{p} \cdot \nabla T}{mT} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2mk_B T} \left[p_\alpha p_\beta - \frac{p^2}{3} \delta_{\alpha\beta} \right] (\nabla_\beta v_\alpha + \nabla_\alpha v_\beta) \right\} \end{aligned} \quad (544)$$

mit $\nabla_\alpha = \partial/\partial x_\alpha$, etc., und Summation über α, β impliziert. Offensichtlich ergibt sich

$$\int d\mathbf{p} (1, \mathbf{p}, p^2) [D_t f_0] = 0 \quad (545)$$

was ganz allgemein (das heißt auch für den vollen Ausdruck mit $\mathbf{v} \neq 0$) durch die Konstruktion gewährleistet ist. Wir erkennen, dass die Inhomogenität die gewünschten Terme enthält. Eine allgemeine Schlussfolgerung lässt sich sofort ziehen: Wir schreiben (siehe [c])

$$\nabla_\beta v_\alpha + \nabla_\alpha v_\beta = \Lambda_{\alpha\beta} + \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (546)$$

und erkennen folgende Identität:

$$\sum_{\alpha, \beta} \left[p_\alpha p_\beta - \frac{1}{3} p^2 \delta_{\alpha\beta} \right] \delta_{\alpha\beta} = 0 \quad (547)$$

Somit folgt, dass $(\nabla \cdot \mathbf{v})$ nicht in der Inhomogenität auftritt – nur die spurlose kombination $\Lambda_{\alpha\beta}$ – und daher folgt: $\zeta = 0$ für ein verdünntes (monoatomares) Gas!

Der *linearisierte Stoßoperator* $\mathcal{L}[\delta f]$ ergibt sich aus dem allgemeinen Ausdruck (siehe § 17) unter Benutzung von

$$\delta(f f_1 - f_2 f_3) = f_1 \delta f - [f_3 \delta f_2 + f_2 \delta f_3 - f \delta f_1] \quad (548)$$

Nach Einsetzen erkennen wir, dass $\mathcal{L}[\delta f]$ ein im allgemeinen sehr komplizierter Integraloperator ist, dessen Eigenfunktionen (außer den mit den Erhaltungssätzen verknüpften, die den Eigenwert null haben) nur in sehr speziellen Fällen analytisch zu bestimmen sind. Verschiedene Näherungsmethoden, zum Beispiel Variationsverfahren, lassen sich erfolgreich anwenden.

Zu einer qualitativen Diskussion genügt es, den Beitrag in der eckigen Klammer zu vernachlässigen; dann ist $\mathcal{L}[\delta f]$ von der folgenden Form:

$$\mathcal{L}[\delta f] \simeq -\delta f / \tau_p \quad (549)$$

Hier bezeichnet τ_p die *Relaxationszeit*, das heißt die charakteristische Zeit für Anhäherung an das Gleichgewicht. Als Abschätzung betrachten wir den Beitrag $\sim f_1 \delta f$, und finden

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_3 W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) f_0(\mathbf{p}_1) \\ &= \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \cdot \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} f_0(\mathbf{p}_1) \\ &= \int d\mathbf{p}_1 \cdot \sigma_{\text{tot}} \cdot \frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|}{m} f_0(\mathbf{p}_1) \end{aligned} \quad (550)$$

wobei σ_{tot} der totale (von der Energie im Schwerpunktsystem abhängende) Wirkungsquerschnitt ist. Näherungsweise ist $\sigma_{\text{tot}} \simeq \pi a^2$, wobei a der Durchmesser eines Atoms ist; dann finden wir für $\mathbf{p} = 0$ das folgende Resultat:

$$\frac{1}{\tau} \simeq n \bar{v} \sigma_{\text{tot}} \quad , \quad \bar{v} = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (551)$$

wobei \bar{v} die mittlere thermische Geschwindigkeit ist. Somit gilt (bei fester Dichte) $\tau \simeq T^{-1/2}$, das heißt die Stoßzeit nimmt zu mit fallender Temperatur. Wir benutzen im Folgenden

$$\mathcal{L}[\delta f] = -\delta f / \tau \quad (552)$$

und setzen τ unabhängig von \mathbf{p} an.

[f] η und κ für verdünnte Gase. Im Rahmen der Relaxationszeitnäherung ist δf gegeben durch

$$\delta f = -\tau \cdot f_0 \left\{ \left[\frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{5}{2} \right] \left(\frac{\mathbf{p} \cdot \nabla T}{mT} \right) + \left[\frac{p_\alpha p_\beta - p^2 \delta_{\alpha\beta}/3}{2mk_B T} \right] \Lambda_{\alpha\beta} \right\} \quad (553)$$

Dann berechnen wir, unter Ausnutzung der verschiedenen Symmetrie der zwei Terme, den Energiestrom und den Impulsstromdichtetensor wie folgt:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_D^e &= -\tau \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{p^2}{2m} \cdot f_0 \left[\frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{5}{2} \right] \left(\frac{\mathbf{p} \cdot \nabla T}{mT} \right) \\ m\Pi_D^{\gamma\delta} &= -\tau \int d\mathbf{p} \frac{p_\gamma p_\delta}{m} \cdot f_0 \left[\frac{p_\alpha p_\beta - p^2 \delta_{\alpha\beta}/3}{2mk_B T} \right] \Lambda_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (554)$$

woraus mit $\mathbf{j}_D^e = -\kappa \nabla T$ und $m\mathbf{\Pi} = -\eta \mathbf{\Lambda}$ die Wärmeleitfähigkeit und die Viskosität leicht abzulesen sind. Wir geben nur die Größenordnung an:

$$\begin{aligned}\kappa &\sim k_B n \bar{v}^2 \tau \sim \frac{k_B \bar{v}}{\sigma_{\text{tot}}} \sim T^{1/2} \\ \eta &\sim k_B T n \tau \sim m n \bar{v}^2 \tau \sim T^{1/2}\end{aligned}\quad (555)$$

Offensichtlich ist $\kappa/k_B \sim \eta/m$ und $D^L \sim D^T \sim \eta/mn \sim \bar{v}^2 \tau$. Die Temperatur- bzw. Energiediffusionskonstante, $\sim \kappa/k_B n$, ist von der gleichen Größenordnung. Wir merken noch an, dass man τ als mittlere Zeit zwischen zwei Stößen betrachten kann. Entsprechend ist

$$\ell = \bar{v} \tau = (n \sigma_{\text{tot}})^{-1} \quad (556)$$

der mittlere zwischen zwei Stößen zurückgelegte Weg, das heißt die *mittlere freie Weglänge*. Als typische Werte ergeben sich für Wasserstoff unter Normalbedingungen ($P = 1$ atm, $T = 273$ K, $n \simeq 3 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$) und mit $\sigma_{\text{tot}} \sim 10^{-15} \text{cm}^2$:

$$\ell \sim 10^{-5} \text{cm} ; \quad \tau \sim 10^{-10} \text{sec} \quad (557)$$

und $\bar{v} \sim 10^5$ cm/sec. Die Diffusionskonstanten sind dann ~ 1 cm²/sec.

§ 20. Kinetische Theorie einfacher Metall; Leitfähigkeit

[a] *Vorbemerkungen.*¹⁹ Wie schon in Kap. III diskutiert, stellen wir uns ein Metall aus (zunächst) festgehaltenen Ionen und frei beweglichen Elektronen aufgebaut vor. Die Ionen bilden ein regelmäßiges Gitter, so dass ein derartiges System nur eine diskrete Translationsymmetrie besitzt: Der Hamiltonoperator der Elektronen vertauscht mit dem Operator, der Translationen um eine Gitterkonstante beschreibt. Als Konsequenz lassen sich die Wellenfunktionen mit einem Wellenvektor \mathbf{k} klassifizieren. Die Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung bilden Energiebänder, die durch mehr oder weniger große Energielücken (am Zonenrand) getrennt sind.

Für die folgende Betrachtung – die quasiklassische Theorie der Elektronen – ist es zweckmäßig, die sogenannte *Wannier-Darstellung* zu betrachten. In dieser kann man sich die Elektronen als räumlich lokalisierte Wellenpakete (Ausdehnung: einige Gitterkonstanten) mit einem (mittleren) Wellenvektor \mathbf{k} vorstellen. Dann ist die Geschwindigkeit (= Gruppengeschwindigkeit) gegeben durch

$$\mathbf{v}_k = \partial \epsilon_k / \partial \mathbf{k} \quad (558)$$

wobei ϵ_k der Energie-Wellenvektor Zusammenhang für ein bestimmtes Band ist. Insbesondere geht die Geschwindigkeit nach null für \mathbf{k} am Rand der Brillouin-Zone. Legen wir jetzt ein (zum Beispiel zeitlich konstantes) elektrisches Feld an, so gilt in quasiklassischer Näherung

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \mathbf{E} \quad (559)$$

das heißt \mathbf{k} nimmt linear in der Zeit zu, bis der Zonenrand erreicht ist: Dann wird der Wellenvektor “schlagartig” um einen reziproken Gittervektor geändert (*Umklapp-Prozess*),

¹⁹Literatur zu §§ 20–23: Ashcroft & Mermin, Kap. 1, 12 + 13; Ziman, Kap. 6 + 7; Taylor, Kap. 4, 5, 7.

was zu einer Umkehrung der Geschwindigkeit und damit zu einer Oszillation des Ortes des Elektrons führt (*Bloch-Oszillationen*). Bei größeren Felder spielt auch eine Rolle, dass ein Elektron durch das Gap in ein anderes Energieband tunneln kann (*Zener-Tunneln*).

Bei einfachen Metallen sind die beschriebenen Effekte aber nicht sehr wichtig, und sie sollen hier *nicht* diskutiert werden. Vielmehr kommen ganz wesentliche Effekte von der Streuung an Störstellen und Phononen, die in diesem und dem folgenden Paragraphen beschrieben werden.

[b] *Drude-Theorie der Leitfähigkeit*. Entsprechend den Vorbemerkungen stellen wir uns die Elektronen als freie Teilchen vor, und betrachten den Einfluss von Störstellen und Phononen in einem einfachen Bild. Für die Geschwindigkeit eines Elektrons setzen wir zunächst folgende Gleichung an:

$$m\left[\dot{\mathbf{v}} + \frac{1}{\tau}\mathbf{v}\right] = -e\mathbf{E} \quad (560)$$

wobei $(-e)$ die Ladung ist; diese Gleichung ist analog zur Bewegungsgleichung eines Brown'schen Teilchens, wobei τ die charakteristische Relaxationszeit bezeichnet. Mit

$$\mathbf{j}_{\text{el}} = -en\mathbf{v} = \sigma\mathbf{E} \quad (561)$$

folgt sofort nach Fouriertransformation:

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2 n \tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (562)$$

für die frequenzabhängige Leitfähigkeit. Dies ist die bekannte Drude-Formel. Es ist zu beachten, dass τ ganz pauschal den Einfluss der Stoßprozesse beschreibt. Etwas genauer heißt dieses τ auch Transportstoßzeit oder Impulsrelaxationszeit, und wir werden es im Folgenden τ_{tr} nennen.

[c] *Transportgleichung*. Der Einfachheit halber setzen wir immer $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$; die Boltzmann-Gleichung ist von der üblichen Form:

$$\left[\partial_t + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right] f = I[f] \quad (563)$$

mit $\mathbf{F} = -e[\mathbf{E} + \mathbf{p} \times \mathbf{B}/mc]$, falls ein Magnetfeld vorhanden ist, wobei $I[f]$ als Summe mehrere Terme anzusetzen ist:

$$I[f] = I_{\text{st}}[f] + I_{\text{ph}}[f] + I_{\text{ee}}[f] \quad (564)$$

mit I_{st} : Streuung an Störstellen; I_{ph} : an Phononen; I_{ee} : Elektron-Elektron-Stöße. Wir beschränken uns hier auf den Störstellenbeitrag. Der typische Prozess hat die in Fig. 20.1 dargestellte Form.

Dabei muss der Anfangszustand besetzt und der Endzustand leer sein; daher gilt

$$I_{\text{st}}[f] = - \int d\mathbf{p}' \left[Q(\mathbf{p}, \mathbf{p}') f(\mathbf{p})(1 - f(\mathbf{p}')) - Q(\mathbf{p}', \mathbf{p}) f(\mathbf{p}')(1 - f(\mathbf{p})) \right] \quad (565)$$

wobei der zweite Term den umgekehrten Prozess beschreibt. Es gilt $Q(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = Q(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ wegen mikroskopischer Reversibilität. Außerdem – die Störstellen sind durch ein *statisches*



Fig. 20.1

Potential beschrieben – ist die Streuung elastisch, das heißt im einfachsten Fall ist $Q = 0$ für $|\mathbf{p}| \neq |\mathbf{p}'|$; und wir wollen weiterhin zunächst annehmen, dass die Streuung *isotrop* ist, das heißt Q hängt nicht vom Winkel zwischen \mathbf{p} und \mathbf{p}' ab. Zuerst ergibt sich

$$I_{\text{st}}[f] = - \int d\mathbf{p}' Q(\mathbf{p}, \mathbf{p}') [f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p}')] \quad (566)$$

und für isotrope Streuung kann das Winkelintegral über die Richtung von \mathbf{p}' durchgezogen werden:

$$I_{\text{st}}[f] = -\frac{1}{\tau} [f(\mathbf{p}) - \langle f(\mathbf{p}) \rangle] \quad (567)$$

wobei $\langle \dots \rangle$ den Winkelmittelwert bedeutet. Außerdem ist per Definition

$$\frac{1}{\tau} = \int d\mathbf{p}' Q(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \quad (568)$$

welches von $|\mathbf{p}|$ abhängen kann. Wir merken noch an, dass in einem typischen Metall der isotrope Grenzfall mäßig gut erfüllt ist. Die Argumente \mathbf{r}, t in der Verteilungsfunktion haben wir wie üblich unterdrückt.

[d] *Gleichgewichtsverteilung.* Vorher hatten wir (siehe § 17) die Gleichgewichtsverteilung als Eigenfunktion des Stoßoperators mit Eigenwert null identifiziert. Jetzt erkennen wir jedoch, dass gilt:

$$I_{\text{st}}[f] = 0 \leftrightarrow f = \text{irgendeine Funktion von } \epsilon(\mathbf{p}) \quad (569)$$

Somit führt Störstellenstreuung allein *nicht* zum thermischen Gleichgewicht, nämlich $f_0 =$ Fermi-Funktion! Obige Aussage, dass eine beliebige Funktion der Energie eine Lösung der Transportgleichung (für $\mathbf{E} = 0$) ist, gilt übrigens auch in Anwesenheit eines konstanten Magnetfeldes. Konsequenz: Für die Einstellung des thermischen Gleichgewichts sind Elektron-Phonon und Elektron-Elektron Stöße wesentlich. Trotzdem hat die angegebene Gleichung – auch ohne I_{ph} und I_{ee} – eine vernünftige Lösung, solange man sich auf den Bereich linear im externen (elektrischen) Feld beschränkt, und von der Fermi-Verteilung ausgeht. Wir setzen an:

$$f = f_0 + \delta f, \quad f_0 = [e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1]^{-1} \quad (570)$$

und finden sofort:

$$I_{\text{st}}[f_0 + \delta f] = -\frac{1}{\tau} [\delta f - \langle \delta f \rangle] \quad (571)$$

Im folgenden wird δf als kleine Größe – linear im externen Feld – betrachtet. Dies ist im Gegensatz zur Diskussion in § 19, wo Impulserhaltung die Einführung einer lokalen Geschwindigkeit notwendig machte. Als Konsequenz erhielten wir interessante *nichtlineare* Gleichung; die Kleinheit von δf war dabei durch die Annahme langsamer räumlicher und zeitlicher Variation gewährleistet. Im Gegensatz dazu beschränken wir uns hier auf den *linearen* Fall, und müssen *keine* (einschneidenden) Annahmen über ω und \mathbf{q} machen (zum Beispiel kann $\omega\tau > 1$ sein).

[e] *Lineare Antwort – räumlich konstantes Feld.* Wir setzen

$$\mathbf{F} = -\frac{e}{mc}\mathbf{p} \times \mathbf{B} - e\mathbf{E} \quad (572)$$

und betrachten den ersten Term als Größe nullter, und das elektrische Feld als Größe erster Ordnung ($\delta f \sim \mathbf{E}$). Dann gilt in linearer Näherung

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{e}{mc}(\mathbf{p} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] \delta f + \frac{1}{\tau}[\delta f - \langle \delta f \rangle] = e\mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} \quad (573)$$

Wegen

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \quad (574)$$

liegt folgender Ansatz nahe:

$$\delta f = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \quad (575)$$

welches $\langle \delta f \rangle = 0$ erfüllt; \mathbf{A} ist zu bestimmen. Nach Einsetzen ergibt sich

$$\left[\left(-i\omega + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{A} - (\mathbf{B} \times \mathbf{A}) \right] = e \frac{\mathbf{E}}{m} \quad (576)$$

Andererseits identifizieren wir den elektrischen Strom (Faktor 2 wegen Spin):

$$\mathbf{j}_{\text{el}} = -2e \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} \delta f = \frac{2ep_F^2}{3m} \mathcal{N}(\epsilon_F) \mathbf{A} \quad (577)$$

im Grenzfall tiefer Temperaturen ($k_B T \ll \epsilon_F$). Mit $\sigma_0 = ne^2\tau/m = 2e^2\mathcal{N}(\epsilon_F)D$, wobei $D = v_F\ell/3$ die Diffusionskonstante, und $\ell = v_F\tau$ die freie Weglänge bezeichnet, ergibt sich

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma_0} \left[(1 - i\omega\tau)\mathbf{j}_{\text{el}} - \frac{e\tau}{mc}(\mathbf{B} \times \mathbf{j}_{\text{el}}) \right] \quad (578)$$

Somit ist über die Definition $\mathbf{E} = \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{j}_{\text{el}}$ die Matrix des spezifischen Widerstands, $\boldsymbol{\rho}$, leicht anzugeben, und dann folgt $\boldsymbol{\sigma} = (\boldsymbol{\rho})^{-1}$. Wir erkennen die Drude-Formel für $\mathbf{B} = 0$. Im Allgemeinen heißen diese Größen Magneto-Widerstand bzw. Magneto-Leitfähigkeit. Zum Beispiel sei $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. Dann findet man

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \sigma_0^{-1} & R \cdot B & 0 \\ -R \cdot B & \sigma_0^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0^{-1} \end{pmatrix} \quad (579)$$

wobei $R = (enc)^{-1}$ als *Hall-Konstante* bezeichnet wird. Alle diese Resultate lassen sich auch aus der einfachen Überlegung, siehe [b], herleiten.

[f] *Diffusion*. Nach Fouriertransformation $(\mathbf{r}, t) \rightarrow (\mathbf{q}, \omega)$ finden wir (für $\mathbf{B} = 0$):

$$\left[-i\omega + \frac{1}{\tau} + i\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}}{m} \right] \delta f - \frac{1}{\tau} \langle \delta f \rangle = - \left(\mathbf{F} \cdot \frac{\mathbf{p}}{m} \right) f'_0 \quad (580)$$

mit $f'_0 = \partial f_0 / \partial \epsilon$. Diese Gleichung lässt sich “auflösen” nach δf :

$$\delta f = - \frac{\tau(\mathbf{F} \cdot \mathbf{p})f'_0/m - \langle \delta f \rangle}{-i\omega\tau + 1 + i\tau\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}/m} \quad (581)$$

Dann nehmen wir den Winkelmittelwert; es treten Integrale von folgendem Typ auf:

$$I_n(q, \omega) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} dx \frac{x^n}{-i\omega\tau + 1 + iqv_F\tau x} \quad (582)$$

wobei $|\mathbf{p}|/m = v_F$ gesetzt wurde (es ist noch über ϵ_p zu integrieren, welches $|\mathbf{p}| = p_F$ “festnagelt” bei tiefen Temperaturen). Zum Beispiel folgt

$$I_0(q, \omega) = \frac{1}{qv_F\tau} \operatorname{arctg} \frac{qv_F\tau}{1 - i\omega\tau} \quad (583)$$

Als Resultat erhält man:

$$\langle \delta f \rangle = \frac{I_1(q, \omega)}{1 - I_0(q, \omega)} \tau v_F \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{F}}{q} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \quad (584)$$

und damit für die Teilchendichte:

$$\delta n = 2 \int d\mathbf{p} \delta f = 2\mathcal{N}(\epsilon_F) \frac{I_1}{1 - I_0} \tau v_F \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{F}}{q} \quad (585)$$

Der elektrische Strom ergibt sich aus der Kontinuitätsgleichung, $\dot{n} + \nabla \cdot \mathbf{j}_{\text{el}} / (-e) = 0$.

Wir betrachten jetzt folgenden Grenzfall:

$$q\ell \ll 1 \quad ; \quad \omega\tau \ll 1 \quad (586)$$

das heißt $\omega, v_F q \ll \tau^{-1}$ (typischer Wert: $\tau \sim 10^{-11}$ sec). Dann können wir I_0 und I_1 entwickeln, wobei in $1 - I_0$ wegen teilweiser Kompensation Vorsicht geboten ist. Wir erhalten folgenden Ausdruck:

$$\delta n = - \frac{n\tau/m}{-i\omega + Dq^2} (i\mathbf{q} \cdot \mathbf{F}) \quad (587)$$

mit $D = v_F\ell/3$, welches wir unschwer als Diffusionsgleichung identifizieren:

$$\left[\partial_t - D\nabla^2 \right] \delta n = -n \frac{\tau}{m} \nabla \cdot \mathbf{F} \quad (588)$$

Zwar haben wir nur in linearer Näherung gearbeitet, jedoch stellt die allgemeine Form dieser Gleichung:

$$\dot{n} + \nabla \cdot \left[\frac{\tau}{m} \mathbf{F} - D\nabla \right] n = 0 \quad (589)$$

die Verbindung zu Kap. I dieser Vorlesung her. Mit $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$ folgt außerdem für die Leitfähigkeit:

$$\sigma(q, \omega) = \sigma_0 \frac{-i\omega}{-i\omega + Dq^2}, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (590)$$

Wie schon erwähnt (siehe Kap. III) hängt der Grenzwert $q \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 0$ empfindlich von der Reihenfolge ab.

[g] *Transportstoßzeit.* Offensichtlich gilt $\tau_{tr} = \tau$ (siehe [b]) *nur für isotrope Streuung.* Im räumlich konstanten Fall (Isotropie des Raumes!) kann eine Anisotropie in der Störstellenstreuung leicht eingeschlossen werden. Wir betrachten den allgemeinen Stoßoperator:

$$I_{st}[f] = - \int d\mathbf{p}' Q(\mathbf{p}, \mathbf{p}') [f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p}')] \quad (591)$$

Als Nebenbemerkung weisen wir nochmals darauf hin, dass τ^{-1} im Prinzip von der Energie abhängt. Ist diese Abhängigkeit schwach, so können wir, da das Ergebnis mit $\partial f_0 / \partial \epsilon$ multipliziert wird, $\epsilon_p = \epsilon_F$ setzen, was wir implizit immer getan haben.

Analog zur Überlegung im Zusammenhang mit Teilchen-Teilchen Stößen setzen wir

$$Q(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \tilde{Q}(|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|) \delta(\epsilon_p - \epsilon_{p'}) / \mathcal{N}(\epsilon_p) \quad (592)$$

wobei \tilde{Q} insbesondere eine Funktion des Streuwinkels θ sein kann; wegen $|\mathbf{p}| = |\mathbf{p}'|$ gilt

$$|\mathbf{p} - \mathbf{p}'| = 2p \cdot \sin(\theta/2) \quad (593)$$

Außerdem hängt \tilde{Q} direkt mit dem differentiellen Wirkungsquerschnitt (siehe auch § 22) zusammen:

$$\tilde{Q} = 4\pi n_{st} v_F \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (594)$$

wobei n_{st} die Dichte der Störstellen ist. Damit ergibt sich

$$\frac{1}{\tau} = \int d\mathbf{p}' Q(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = n_{st} v_F \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = n_{st} v_F \sigma_{tot} \quad (595)$$

Die Boltzmann-Gleichung lautet in linearisierter Form ($\mathbf{q} = 0$):

$$\left[-i\omega + \frac{1}{\tau} \right] \delta f(\mathbf{p}) - \int \frac{d\Omega_{p'}}{4\pi} \tilde{Q}(\theta) \delta f(\mathbf{p}') = -\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}}{m} f'_0 \quad (596)$$

wobei δf auch von ω abhängt. Wegen der Isotropie des Raumes ist folgender einfacher Ansatz hinreichend:

$$\delta f(\mathbf{p}) = a(p) \mathbf{p} \cdot \mathbf{F} / m \quad (597)$$

wobei a nur eine Funktion von $|\mathbf{p}|$ ist. Mit diesem Ansatz berechnen wir

$$\int \frac{d\Omega_{p'}}{4\pi} \tilde{Q}(|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|) a(p') \frac{\mathbf{p}' \cdot \mathbf{F}}{m} = a(p) \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}}{m} \int \frac{d\Omega_{p'}}{4\pi} \tilde{Q} \cdot \cos\theta \equiv a(p) \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}}{m} \frac{1}{\tau} \langle\langle \cos\theta \rangle\rangle \quad (598)$$

wobei die letzte Relation die Größe $\langle\langle \cos\theta \rangle\rangle$ definiert. In einem Zwischenschritt ist es bequem, die z-Achse parallel zu \mathbf{p} zu wählen. Somit erhalten wir schließlich

$$\left[-i\omega + \frac{1}{\tau_{tr}} \right] \delta f = -\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}}{m} f'_0 \quad (599)$$

Diese Gleichung ist von der gleichen Form wie bei isotroper Streuung, mit dem Unterschied $\tau \rightarrow \tau_{\text{tr}}$. Es folgt

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau_{\text{tr}}}{m} [1 - i\omega\tau_{\text{tr}}]^{-1} \quad (600)$$

mit

$$\frac{1}{\tau_{\text{tr}}} = \frac{1}{\tau} [1 - \langle\langle \cos\theta \rangle\rangle] \quad (601)$$

Dieses Ergebnis drückt aus, dass Ereignisse mit Vorwärtsstreuung ($|\theta| \ll 1$) weniger effektiv zur Relaxation des Impulses beitragen (siehe auch § 22).

§ 21. Thermoelektrische Eigenschaften

[a] Wir erinnern zuerst an die Phänomenologie der Transportkoeffizienten bei einem System, bestehend aus zwei Untersystemen, zwischen denen Energie und Teilchen ausgetauscht werden können. Dann hatten wir J_N, J_E als “Ströme”, und $\mathcal{F}_N, \mathcal{F}_E$ als “Kräfte” eingeführt, mit

$$\mathcal{F}_N = -\Delta(\mu/T) \quad , \quad \mathcal{F}_E = +\Delta(1/T) \quad (602)$$

und

$$\begin{pmatrix} J_N \\ J_E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{F}_N \\ \mathcal{F}_E \end{pmatrix} \quad (603)$$

Hier gilt $L_{12} = L_{21}$ (aufgrund der Onsager’schen Relationen). Nach einer einfachen Transformation erhielten wir $-\Delta\mu$ und $-\Delta T$ als “neue” Kräfte, und J_N und J_Q/T , wobei $J_Q = J_E - \mu J_N$ als Wärmestrom bezeichnet wurde, als “neue” Ströme. Entsprechend betrachten wir jetzt in der differentiellen Form

$$\mathbf{E} = \nabla\mu/e \quad ; \quad -\nabla T \quad (604)$$

als Kräfte, und \mathbf{j}_{el} und \mathbf{j}^q/T als Ströme, wobei

$$\mathbf{j}^q = \mathbf{j}^e - \mu \cdot \mathbf{j}_{\text{el}}/(-e) \quad (605)$$

zu setzen ist. Unter Ausnutzung der Onsager-Relation finden wir

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{\text{el}} &= \sigma \mathbf{E} - \sigma S \cdot (-\nabla T) \\ \mathbf{j}^q &= -\sigma S T \mathbf{E} - \kappa \nabla T \end{aligned} \quad (606)$$

wobei phänomenologisch die Leitfähigkeit, σ , die Wärmeleitfähigkeit, κ , und die Thermospannung, S , eingeführt wurde. Letztere Identifizierung ergibt sich für $\mathbf{j}_{\text{el}} = 0$; dann folgt

$$\mathbf{E} = S(-\nabla T) \quad (607)$$

und nach räumlicher Integration ($\mathbf{E} = -\nabla\phi$):

$$\Delta\phi = S \cdot \Delta T \quad (608)$$

Somit können wir S bestimmen, indem wir den Wärmestrom bei einem angelegten elektrischen Feld berechnen. [Die Leitfähigkeit wurde in § 20 diskutiert: $\sigma = ne^2\tau/m$ bei isotroper Streuung (und für $\mathbf{q} = 0, \omega \rightarrow 0$).]

[b] *Thermospannung*. Wir greifen auf das Resultat von § 20[f] zurück, und setzen $\omega = 0, \mathbf{q} = 0$:

$$\delta f = -\tau \frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{p}}{m} f'_0 + \langle \delta f \rangle, \quad \mathbf{F} = -e\mathbf{E} \quad (609)$$

Sofort folgt: $\langle \delta f \rangle = 0$, und wir berechnen den Wärmestrom:

$$\mathbf{j}^q = 2 \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right) \delta f \quad (610)$$

Nach Winkelmittelung und $\int d\mathbf{p} \rightarrow \int d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon)$ ergibt sich

$$\mathbf{j}^q = \frac{\mathbf{E}}{e} \int_0^\infty d\epsilon \sigma(\epsilon) \cdot (\epsilon - \mu) f'_0(\epsilon) \quad (611)$$

wobei $\sigma(\epsilon) = 4\mathcal{N}(\epsilon)\epsilon\tau e^2/3m$ die Leitfähigkeit bei der Energie $\epsilon (= p^2/2m)$ bezeichnet. Wir erinnern daran, dass τ auch eine Funktion von ϵ ist (im Allgemeinen). Wir verfahren wie bei der üblichen Tieftemperaturentwicklung ($k_B T \ll \mu$): $-f'_0$ ist maximal bei $\epsilon = \mu$, die Breite ist $\sim k_B T$, und f'_0 ist eine gerade Funktion von $(\epsilon - \mu)$. Daher entwickeln wir $\sigma(\epsilon)$ gemäß

$$\sigma(\epsilon) = \sigma(\mu) + \frac{\partial \sigma}{\partial \mu}(\epsilon - \mu) + \dots \quad (612)$$

und erkennen, dass der erste Term nicht zu \mathbf{j}^q beiträgt. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^q &= -\frac{\mathbf{E}}{e} \frac{\partial \sigma(\mu)}{\partial \mu} \int_{-\infty}^\infty d\epsilon (\epsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \\ &= -\frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3e} \cdot \frac{\partial \sigma(\mu)}{\partial \mu} \cdot \mathbf{E} \end{aligned} \quad (613)$$

Durch Vergleich erhalten wir die Thermospannung:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\partial}{\partial \mu} [\ln \sigma(\mu)] \quad (614)$$

Nach der Differentiation können wir natürlich $\mu \rightarrow \epsilon_F$ setzen.

Für eine energieunabhängige Stoßzeit ist $\sigma(\epsilon) \sim \epsilon^{3/2}$, und wir finden $\partial \sigma / \partial \mu = 3\sigma / 2\mu$ und damit das einfache Resultat:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{2e\mu} = \frac{c_{el}/n}{e} \quad (615)$$

wobei c_{el} die spezifische Wärme pro Volumen bezeichnet. Also lässt sich – für diesen speziellen Fall – die Thermospannung durch thermodynamische Größen ausdrücken, da die Stoßzeit herausgefallen ist. Zwar ist dieser einfache Ausdruck gut genug für eine Abschätzung der Größenordnung, jedoch ist zu betonen, dass die Thermospannung keine Gleichgewichts-, sondern eine *Transportgröße* ist.

[c] *Wärmeleitfähigkeit*. Die Onsager-symmetrische Relation, $\mathbf{j}_{el} \sim -\nabla T$, und die Wärmeleitfähigkeit können wir wie folgt erhalten. Wir setzen $\mathbf{E} = 0$ zur Vereinfachung, und betrachten wieder die linearisierte Transportgleichung im stationären Fall, aber unter Berücksichtigung des Gradienten:

$$\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{1}{\tau} [\delta f - \langle \delta f \rangle] \quad (616)$$

wobei wir annehmen, dass f_0 über $T = T(\mathbf{r})$ vom Ort abhängt. Somit gilt

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} = -f'_0 \cdot (\epsilon - \mu) \frac{\nabla T}{T} \quad (617)$$

Offensichtlich ist wieder $\langle \delta f \rangle = 0$, und wir erhalten

$$\delta f = \tau \cdot (\epsilon - \mu) f'_0 \cdot \frac{\mathbf{p} \cdot \nabla T}{mT} \quad (618)$$

Mit dieser Verteilungsfunktion ist der elektrische Strom und der Wärmestrom zu berechnen. Für ersteren ergibt sich, wie zu erwarten:

$$\mathbf{j}_{\text{el}} = -\sigma S \cdot (-\nabla T) \quad (619)$$

und für den Wärmestrom:

$$\mathbf{j}^q = 2 \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} (\epsilon_p - \mu)^2 \frac{\mathbf{p} \cdot \nabla T}{mT} \tau f'_0 \quad (620)$$

Im Gegensatz zur Berechnung der Thermospannung können wir hier, nach Winkelmitelung, $\int d\mathbf{p} \simeq \mathcal{N}(\epsilon_F) \int d\epsilon$ setzen; daher folgt im nächsten Schritt

$$\mathbf{j}^q = -\frac{2\tau p_F^2}{3m^2} \mathcal{N}(\epsilon_F) \frac{\nabla T}{T} \int d\epsilon (\epsilon - \mu)^2 f'_0 \quad (621)$$

und schließlich ($D = v_F^2 \tau / 3$):

$$\kappa = D \cdot 2\mathcal{N}(\epsilon_F) \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} = D \cdot c_{\text{el}} \quad (622)$$

Wegen $\sigma = 2e^2 \mathcal{N}(\epsilon_F) D$ ergibt sich

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2} \quad (623)$$

das heißt das Verhältnis κ/σ ist linear in der Temperatur (*Wiedemann-Franz-Gesetz*).

Wir weisen noch auf einen wichtigen Unterschied in der Nichtgleichgewichts-Verteilung hin, die von einem elektrischen Feld im Vergleich zu einem Temperaturgradienten erzeugt wird. Ein \mathbf{E} -Feld führt zu einem δf , das *ungerade* in \mathbf{p} und *gerade* in $(\epsilon - \mu)$ ist; daher erhält man als wichtigsten Beitrag (natürlich) einen elektrischen Strom, und nur unter Berücksichtigung der Energieabhängigkeit der Leitfähigkeit einen (kleinen) Wärmestrom. Im Gegensatz dazu führt ein Temperaturgradient zu einem δf , das *ungerade* in \mathbf{p} und *ungerade* in $(\epsilon - \mu)$ ist; daher erhält man (ebenso natürlich) zunächst einen Wärmestrom, und erst bei genauerer Betrachtung einen elektrischen Strom. Schematisch ergibt sich das in Fig. 21.1 dargestellte Bild.

Außerdem lassen sich die Resultate noch auf folgende Art schreiben:

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E} : \quad \delta f = -\tau \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}}{m} f'_0 \quad (624)$$

$$\implies f_0(\mathbf{p}) + \delta f = f_0(\mathbf{p} - \tau \mathbf{F}) \quad (625)$$

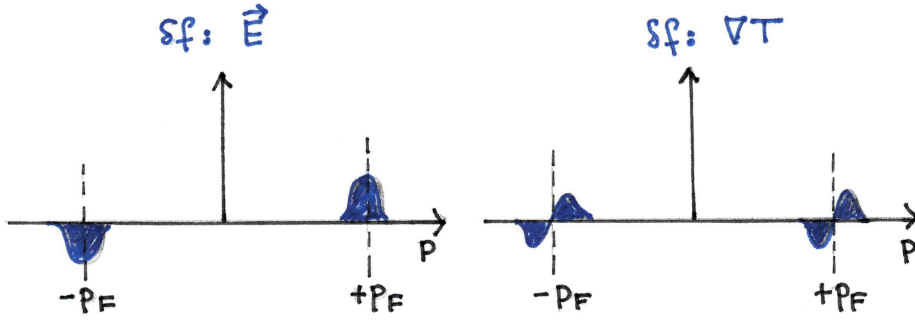


Fig. 21.1

Dies entspricht einer Verschiebung der Fermikugel im Impulsraum um $\tau \mathbf{F}$. Andererseits gilt auch

$$\nabla T : \quad \delta f = -\tau \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}_{\text{th}}}{m} f'_0 \quad (626)$$

wobei wir \mathbf{F}_{th} , die “thermische Kraft”, gemäß der Relation

$$\mathbf{F}_{\text{th}} = -\frac{\epsilon_p - \mu}{T} \nabla T = -(\epsilon_p - \mu) \nabla \ln T \quad (627)$$

definiert haben.

§ 22. Quantenmechanische Übergangsraten

[a] Wir hatten bereits darauf hingewiesen, dass die im Stoßoperator auftretenden Übergangsraten eng mit dem differentiellen Wirkungsquerschnitt verknüpft sind. Zum Beispiel gilt für die Streuung von Elektronen an Störstellen:

$$Q(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \frac{4\pi n_{\text{st}} v_F}{\mathcal{N}(\epsilon_F)} \frac{d\sigma}{d\Omega} \delta(\epsilon_p - \epsilon_{p'}) \quad (628)$$

wobei im Vorfaktor, das heißt an unkritischen Stellen, $|\mathbf{p}| = p_F$ gesetzt wurde. [Beachten Sie: $4\pi v_F / \mathcal{N}(\epsilon_F) = (2\pi\hbar)^3 / m^2$.] Der differentielle Wirkungsquerschnitt lässt sich mit Hilfe der Quantenmechanik für ein gegebenes Störstellenpotential, $u(\mathbf{r})$, berechnen; zum Beispiel ergibt sich in Born’scher Näherung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int d^3r e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (629)$$

mit $\hbar \mathbf{k} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$. Im vorliegenden Fall ist die reduzierte Masse, μ , gleich der Elektronenmasse, m .

[b] *Goldene Regel*. Die Übergangsraten, $Q(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$, lässt sich störungstheoretisch auch direkt mit Hilfe der “goldenen Regel” der Quantenmechanik bestimmen. Diese gibt die Übergangsraten für einen Übergang $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ ($i = \text{initial}$, $f = \text{final}$) an:

$$P(i \rightarrow f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{U} | i \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i) \quad (630)$$

wobei \hat{U} die Störung bezeichnet. Für Störstellen ist

$$U(\mathbf{r}) = \sum_j u(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (631)$$

wobei $\{\mathbf{r}_j\}$ die zufällig verteilten Orte der N_{st} Störstellen sind. Zur genauen Abzählung der Zustände arbeiten wir mit einem endlichen Volumen, V , und betrachten zuerst eine Störstelle. Mit

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = V^{-1/2} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar} \quad (632)$$

und $|i\rangle = |\mathbf{p}\rangle, |f\rangle = |\mathbf{p}'\rangle$ ergibt sich

$$P(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = \frac{2\pi}{\hbar} V^{-2} |u(\mathbf{k})|^2 \delta(\epsilon_p - \epsilon_{p'}) \quad (633)$$

wobei $\hbar\mathbf{k} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$ wie oben eingeführt. Unter Vernachlässigung von Interferenzeffekten zwischen verschiedenen Störstellen ist dieses Ergebnis noch mit der Zahl der Störstellen zu multiplizieren, und wir finden ($n_{\text{st}} = N_{\text{st}}/V$)

$$V \cdot P(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = \frac{2\pi}{\hbar} n_{\text{st}} |u(\mathbf{k})|^2 \delta(\epsilon_p - \epsilon_{p'}) \quad (634)$$

Somit ist die Relaxationsrate für einen gegebenen Anfangszustand \mathbf{p} gegeben durch

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{\mathbf{p}'} P(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = \int d\mathbf{p}' V \cdot P(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') \quad (635)$$

mit dem Ergebnis, dass $V \cdot P(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = Q(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ zu identifizieren ist, in Übereinstimmung mit den Resultaten aus [a]. Ähnliche Überlegungen lassen sich für Teilchen-Teilchen-Stöße anstellen.

[c] *Phononen*. Zu einer Diskussion der Phononen und der Elektron-Phonon- Wechselwirkung müssen wir die Annahme fallen lassen, dass die Ionen unbeweglich sind. Es seien $\{\mathbf{R}_j\}$ die (zeitabhängigen) Koordinaten der Ionen, und $\{\mathbf{R}_j^0\}$ ihre Ruhelage. Wir entwickeln die Wechselwirkungsenergie der Ionen in zweiter Ordnung in $\mathbf{x}_j = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_j^0$, mit dem Resultat (unter Einschluss der kinetischen Energie):

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} M \sum_j \dot{\mathbf{x}}_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \mathcal{K}_{ij}^{\alpha\beta} x_i^\alpha x_j^\beta \quad (636)$$

wobei $\mathcal{K}_{ij}^{\alpha\beta} = \mathcal{K}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0)$ mit der zweiten Ableitung der Wechselwirkung zusammenhängt ($\alpha, \beta = x, y, z$). Die Masse eines Ions ist M , seine Ladung $Z \cdot e$, und die Ionendichte nennen wir n_i . Nach Diagonalisierung zeigt sich, dass sich die Phononen nach dem Wellenvektor, \mathbf{q} , und dem Polarisationsvektor²⁰ $\mathbf{s}(\mathbf{q})$, klassifizieren lassen. Die Eigenfrequenzen nennen wir $\omega_{\mathbf{q},\mathbf{s}}$; für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{s}$ sprechen wir von *longitudinalen*, für $\mathbf{q} \cdot \mathbf{s} = 0$ von *transversalen* Moden. Bei mehreren Atomen pro Einheitszelle kann das Phonon-Spektrum recht kompliziert werden, und wir beschränken uns im Folgenden auf longitudinale Phononen.

²⁰ \mathbf{s} ist ein Einheitsvektor, $|\mathbf{s}| = 1$.

Die Frequenz der longitudinalen Phononen kann man mit einer einfachen Überlegung abschätzen. Wir nehmen zunächst an, dass wir nur das reine ionische System vorliegen haben. Dann ist die Schwingungsfrequenz gleich der ionischen Plasmafrequenz:

$$\Omega_p^2 = \frac{4\pi n_i}{M} (Ze)^2 \quad (637)$$

Nehmen wir jetzt die Elektronen hinzu, führt dies zu einer Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen, das heißt die Frequenz wird reduziert gemäß

$$\omega_q^2 \simeq \Omega_p^2 \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} \simeq \Omega_p^2 \frac{q^2}{q^2 + 4\pi\chi_0(\mathbf{q})} \quad (638)$$

und speziell für $q \rightarrow 0$ haben wir $\chi_0 = 2e^2\mathcal{N}(\epsilon_F)$. Damit folgt, im langwelligen Grenzfall:

$$\omega_q^2 = c_\ell^2 q^2, \quad c_\ell^2 = \frac{\Omega_p^2}{8\pi e^2 \mathcal{N}(\epsilon_F)} \quad (639)$$

Berücksichtigen wir noch $n_i = n/Z$, wobei n die Dichte der Elektronen bezeichnet, so finden wir schließlich

$$c_\ell^2 = \frac{m}{ZM} \cdot \frac{v_F^2}{3} \quad (640)$$

das heißt die Schallgeschwindigkeit ist um einen Faktor $(m/M)^{1/2}$ kleiner als die Fermigeschwindigkeit.

Der Hamiltonoperator des freien Phononensystems ist gegeben durch

$$\hat{H}_0^{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_q (\hat{a}_{\mathbf{q}}^+ \hat{a}_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}) \quad (641)$$

wobei $\hat{a}_{\mathbf{q}}^+, \hat{a}_{\mathbf{q}}$ die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für ein Phonon mit Wellenvektor \mathbf{q} bezeichnen. Es gilt

$$[\hat{a}_{\mathbf{q}}, \hat{a}_{\mathbf{q}}^+] = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \quad (642)$$

und, entsprechend wie beim einfachen harmonischen Oszillator, für die Matrixelemente:

$$\langle \tilde{n}_{\mathbf{q}} | \hat{a}_{\mathbf{q}}^+ | n_{\mathbf{q}} \rangle = (n_{\mathbf{q}} + 1)^{1/2} \quad (643)$$

für $\tilde{n}_{\mathbf{q}} = n_{\mathbf{q}} + 1$ und null sonst, und

$$\langle \tilde{n}_{\mathbf{q}} | \hat{a}_{\mathbf{q}} | n_{\mathbf{q}} \rangle = (n_{\mathbf{q}})^{1/2} \quad (644)$$

für $\tilde{n}_{\mathbf{q}} = n_{\mathbf{q}} - 1$ und null sonst. Dabei bezeichnet $n_{\mathbf{q}}$ (und $\tilde{n}_{\mathbf{q}}$) die Besetzungszahl des ‘‘Oszillators’’ mit Wellenvektor \mathbf{q} ; im Gegensatz zur Fermi-Statistik gilt für Bose-Systeme $n_{\mathbf{q}} = 0, 1, 2, \dots$. Der Erwartungswert der Besetzungszahl im kanonischen Zustand ergibt sich sofort zu

$$N_0(\mathbf{q}) \equiv \langle \hat{a}_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} \rangle = \left[\exp \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} - 1 \right]^{-1} \quad (645)$$

Diese Größe heißt *Bose-* bzw. *Bose-Einstein-Funktion*.

[d] *Elektron-Phonon-Streuung*.²¹ Nach diesen Vorbemerkungen können wir jetzt die Übergangsrates für *Elektron-Phonon-Stöße* berechnen, unter Benutzung der goldenen Regel. Es sei $\mathcal{U}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Elektron am Ort \mathbf{r} und dem Ion am Ort \mathbf{R}_j . Dann betrachten wir

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{int}} &= \sum_j [\mathcal{U}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) - \mathcal{U}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^0)] \\ &\simeq - \sum_j (\mathbf{x}_j \cdot \nabla) \mathcal{U}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^0)\end{aligned}\quad (646)$$

und entwickeln nach ebenen Wellen gemäß

$$\begin{aligned}\mathcal{U}(\mathbf{r}) &= V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{U}(\mathbf{q}) \\ \mathbf{x}_j &= N_i^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j^0} \mathbf{x}_{\mathbf{q}}\end{aligned}\quad (647)$$

Unter Vernachlässigung von Umklapp-Prozessen ergibt sich dann

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{N_i^{1/2}}{V} \sum_{\mathbf{q}} i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{q}} \mathcal{U}(\mathbf{q}) r m e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\quad (648)$$

Im nächsten Schritt drücken wir die Auslenkung durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren aus:

$$\mathbf{x}_{\mathbf{q}} = \mathbf{s}(\mathbf{q}) \left(\frac{\hbar}{2M\omega_q} \right)^{1/2} [\hat{a}_{-\mathbf{q}}^+ + \hat{a}_{\mathbf{q}}]\quad (649)$$

wobei $\mathbf{s} = \mathbf{q}/q$ für longitudinale Phononen zu setzen ist (die wir nur betrachten). Somit finden wir folgendes Resultat:

$$\hat{H}_{\text{int}} = V^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} \mathcal{M}_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} [\hat{a}_{-\mathbf{q}}^+ + \hat{a}_{\mathbf{q}}]\quad (650)$$

mit $\mathcal{M}_q = -i(n_i \hbar q^2 / 2M\omega_q)^{1/2} \cdot \mathcal{U}(\mathbf{q})$; $n_i = N_i/V$.

Ausgehend von \hat{H}_{int} berechnen wir jetzt die Übergangsrates $P(i \rightarrow f)$ mit Hilfe der goldenen Regel. Als erstes erkennen wir, dass die Impulserhaltung von der folgenden Form ist:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' - \hbar\mathbf{q}\quad (651)$$

was wir als $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'$ unter Erzeugung eines Phonons mit Wellenvektor $-\mathbf{q}$ oder Vernichtung eines Phonons mit $+\mathbf{q}$ lesen können. Dies sind die elementaren Prozesse bei der Streuung von Elektronen an Phononen; wir finden folgende Übergangsrates (abgesehen von dem Faktor V^{-2} ; vergleiche [b]):

$$\begin{aligned}\text{Emission :} & \quad \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{M}_q|^2 \frac{\delta_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\hbar\mathbf{q}}}{V} \delta(\epsilon_p - \epsilon_{p'} - \hbar\omega_q) \cdot (1 + N_{-\mathbf{q}}) \\ \text{Absorption :} & \quad \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{M}_q|^2 \frac{\delta_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\hbar\mathbf{q}}}{V} \delta(\epsilon_p - \epsilon_{p'} + \hbar\omega_q) \cdot N_{\mathbf{q}}\end{aligned}\quad (652)$$

²¹Literatur: Taylor, Kap. 7.

wobei $N_{\mathbf{q}}$ die (mittlere) Besetzungszahl des Phonon-Zustandes \mathbf{q} bezeichnet. Beachten Sie das Auftreten von $(1 + N_{-\mathbf{q}})$ bei der Emission (“spontane Emission”) im Vergleich zu $N_{\mathbf{q}}$ bei der Absorption. Wegen

$$V\delta_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\hbar\mathbf{q}} \rightarrow (2\pi\hbar)^3\delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\hbar\mathbf{q}) \quad (653)$$

definieren wir noch:

$$W(\mathbf{p}; \mathbf{p}', \mathbf{q}) = (2\pi\hbar)^3 \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{M}_q|^2 \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}'-\hbar\mathbf{q}) \delta(\epsilon_p - \epsilon_{p'} - \hbar\omega_q) \quad (654)$$

und können schließlich den Stoßoperator hinschreiben (es ist noch über \mathbf{p}' und \mathbf{q} zu summieren, und der umgekehrte Prozess abzuziehen; der Faktor V^{-2} fällt weg bei Übergang zur Integration):

$$I_{\text{ph}}[f, N] = - \int \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \cdot \mathcal{X} \quad (655)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{X} = & W(\mathbf{p}; \mathbf{p}', \mathbf{q}) \left[f_{\mathbf{p}}(1 - f_{\mathbf{p}'}) (1 + N_{\mathbf{q}}) - f_{\mathbf{p}'}(1 - f_{\mathbf{p}}) N_{\mathbf{q}} \right] \\ & + W(\mathbf{p}'; \mathbf{p}, \mathbf{q}) \left[f_{\mathbf{p}}(1 - f_{\mathbf{p}'}) N_{\mathbf{q}} - f_{\mathbf{p}'}(1 - f_{\mathbf{p}}) (1 + N_{\mathbf{q}}) \right] \end{aligned} \quad (656)$$

wobei die verschiedenen Terme leicht mit den diskutierten Prozessen identifiziert werden können:

$$\begin{aligned} \text{Emission :} & \quad (N_{\mathbf{q}} + 1) \cdot \left[+ (\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') - (\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) \right] \\ \text{Absorption :} & \quad N_{\mathbf{q}} \cdot \left[+ (\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') - (\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) \right] \end{aligned} \quad (657)$$

Analog lässt sich der Phonen-Elektron-Stoßoperator, der in der Transportgleichung für die Verteilungsfunktion der Phonen, $N(\mathbf{q}; \mathbf{r}, t)$, auftritt, konstruieren. Bei guter thermischer Kopplung des betrachteten Metalls an die Umgebung (das heißt zum Beispiel an den Kryostaten) können wir jedoch annehmen, dass sich die Phonen im Gleichgewicht befinden. Dann ist im obigen Ausdruck $N(\mathbf{q})$ durch $N_0(\mathbf{q})$ zu ersetzen. Zu beachten ist aber folgendes: Während im gekoppelten System von Elektronen und Phonen Energie und Impuls erhaltene Größen sind (abgesehen von Umklapp-Prozessen, die zu einer Impulsrelaxation führen), gilt dies nicht für das Elektronen-System allein.

Schließlich sei noch bemerkt, dass Terme höherer Ordnung in der Entwicklung nach \mathbf{x}_j zu Phonon-Phonon-Stößen in der Transportgleichung für die Phonen führen. In Metallen überwiegt jedoch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

§ 23. Transportkoeffizienten bei Elektron-Phonon-Streuung

[a] *Gleichgewicht.* Der Stoßoperator I_{ph} wurde in § 22 mit Hilfe der goldenen Regel hergeleitet. Wir überprüfen zuerst, ob die zu erwartenden Gleichgewichtsverteilungsfunktionen f_0, N_0 tatsächlich Eigenfunktionen von I_{ph} mit Eigenwert null sind. Mit $f_0(-\epsilon) = 1 - f_0(\epsilon)$ und $N_0(-\omega) = 1 + N_0(\omega)$ folgt sofort unter Beachtung der Energieerhaltung, $\epsilon = \epsilon' + \hbar\omega$:

$$f_0(\epsilon) \left[1 - f_0(\epsilon') \right] \left[1 + N_0(\omega) \right] - \left[1 - f_0(\epsilon) \right] f_0(\epsilon') N_0(\omega) =$$

$$f_0(\epsilon)f_0(-\epsilon')N_0(-\omega) - f_0(-\epsilon)f_0(\epsilon')N_0(\omega) = 0 \quad (658)$$

nach Einsetzen der Fermi- und der Bose-Funktion. Somit können wir erwarten, dass Elektron-Phonon-Prozesse in der Tat im Laufe der Zeit (ohne äußere Felder) zu einem Gleichgewichtszustand führen. Nehmen wir weiterhin an, dass die Phononen im thermischen Gleichgewicht bei einer festen Temperatur und Gesamtimpuls gleich null gehalten werden (durch Ankopplung an die Umgebung), so wird die Verteilungsfunktion der Elektronen ebenfalls dieser Temperatur (und Impuls gleich null) zustreben. Diese Annahme wollen wir im Folgenden machen.

[b] *Der linearisierte Stoßoperator.* Für Situationen nahe dem Gleichgewicht setzen wir wieder $f = f_0 + \delta f$ und bestimmen den Stoßoperator linear in δf ; das Ergebnis nennen wir $\mathcal{L}_{\text{ph}}[\delta f]$. Außerdem ist es bequem, δf in der folgenden Form anzusetzen:

$$\delta f = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) \cdot g \cdot k_B T \quad (659)$$

Beachte die Relation: $f_0(\epsilon)[1 - f_0(\epsilon)] = k_B T(-\partial f_0/\partial \epsilon) = [4\cosh^2(\beta\xi/2)]^{-1}$, $\xi = \epsilon - \mu$. In einem ersten Schritt erhalten wir zum Beispiel:

$$\begin{aligned} & \delta \left[f(1 - f')(1 + N) - f'(1 - f)N \right] \\ &= \delta f \cdot \left[(1 - f')(1 + N)f'N \right]_0 - \delta f' \cdot \left[f(1 + N) - (1 - f)N \right]_0 \end{aligned} \quad (660)$$

wobei $f = f(\mathbf{p})$ und $f' = f(\mathbf{p}')$ gesetzt wurde. Nach Einsetzen folgt für diesen Ausdruck

$$\delta[\dots] = f_0(-\epsilon)f_0(\epsilon')N_0(\omega) \left[g(\mathbf{p}) - g(\mathbf{p}') \right] \quad (661)$$

und analog für den zweiten Term (einziger Unterschied: $N_0(\omega) \rightarrow -N_0(-\omega)$). Wir identifizieren außerdem:

$$f_0(-\epsilon)f_0(\epsilon')N_0(\omega) = \left[8\cosh\left(\frac{\xi}{2k_B T}\right)\cosh\left(\frac{\xi'}{2k_B T}\right)\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (662)$$

und erhalten schließlich ($\omega \leftrightarrow \omega_q$):

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{\text{ph}}[\delta f] = & - \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q} \frac{2\pi|\mathcal{M}_q|^2/\hbar}{8\cosh(\beta\xi/2)\cosh(\beta\xi'/2)|\sinh(\beta\hbar\omega/2)|} \\ & \cdot \sum_{\pm} (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}' \pm \hbar\mathbf{q}) \delta(\xi - \xi' \pm \hbar\omega) \left[g(\mathbf{p}) - g(\mathbf{p}') \right] \end{aligned} \quad (663)$$

Jetzt lässt sich die Stoßrate, die wir mit $1/\tau_i$ (i =inelastisch) bezeichnen, leicht identifizieren:

$$\mathcal{L}_{\text{ph}}[\delta f] = -\frac{1}{\tau_i} \delta f + \int \dots g(\mathbf{p}') \quad (664)$$

[c] *Die inelastische Stoßrate.* Zur Vereinfachung betrachten wir zuerst $\xi = 0$ ($\epsilon_p = \mu$), das heißt Elektronen an der Fermikante, und natürlich $k_B T \ll \epsilon_F \simeq \mu$. Dann ergibt sich

$$\frac{1}{\tau_i}(\xi = 0) = \int d\mathbf{p}' d\mathbf{p} \frac{\pi|\mathcal{M}_q|^2/\hbar}{\cosh(\beta\xi'/2)|\sinh(\beta\xi'/2)|} \sum_{\pm} (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}' \pm \hbar\mathbf{q}) \delta(-\xi' \pm \hbar\omega_q) \quad (665)$$

Als formaler Trick ist es bequem, im Integranden eine “1” in der Form

$$1 = \int_0^\infty d\omega \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}}) \quad (666)$$

einzufügen; dann ersetzen wir in $|\mathcal{M}_q|^2$ den Betrag des Wellenvektors gemäß $q = \omega/c_\ell$, und können $\int d\mathbf{q}$ trivial ausführen:

$$\frac{1}{\tau_i}(\xi = 0) = \frac{2\pi}{\hbar} \int d\mathbf{p}' \int_0^\infty \frac{|\mathcal{M}_q|^2 \delta(\omega - \omega_q) \delta(\xi' - \hbar\omega)}{\cosh(\beta\xi'/2) |\sinh(\beta\xi'/2)|} \quad (667)$$

Außerdem ist jetzt

$$\hbar\omega_q = \hbar c_\ell q = \hbar c_\ell |\mathbf{p} - \mathbf{p}'| \simeq 2c_\ell p_F |\sin(\theta/2)| \quad (668)$$

wegen $|\mathbf{p}| \simeq |\mathbf{p}'| \simeq p_F$; θ ist wieder der Winkel zwischen \mathbf{p} und \mathbf{p}' . Mit

$$\int d\mathbf{p}' \rightarrow \mathcal{N}(\epsilon_F) \int d\xi' \cdot \frac{1}{2} \int \sin\theta d\theta \quad (669)$$

führen wir auch die ξ' -Integration leicht aus; weiterhin setzen wir

$$\sin\theta d\theta = 2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2} = 4\sin\frac{\theta}{2}d(\sin\frac{\theta}{2}) \quad (670)$$

und berechnen damit

$$\frac{1}{2} \int \sin\theta d\theta \delta\left(\omega - \frac{2c_\ell p_F}{\hbar} \left|\sin\frac{\theta}{2}\right|\right) = \frac{\hbar^2 \omega}{(c_\ell p_F)^2} \quad (671)$$

Dieses Resultat gilt allerdings nur für kleine Frequenzen; falls große Frequenzen wichtig werden, verwenden wir das Debye-Modell, das heißt ω_D tritt als Grenzfrequenz bei der letzten Integration über ω auf. Entsprechend ist die Debye-Temperatur gegeben durch $k_B \theta_D = \hbar\omega_D$; typische Werte sind $\theta_D \sim 100 - 500$ K, so dass auf jeden Fall $\hbar\omega_D \ll \epsilon_F$ erfüllt ist [$\hbar\omega_D \sim (m/M)^{1/2} \epsilon_F$]. Unter Berücksichtigung von

$$|\mathcal{M}_q|^2 = \frac{n_i \hbar q^2}{2M\omega_q} |\mathcal{U}(q)|^2 \rightarrow \frac{n_i \hbar}{2Mc_\ell^2} |\mathcal{U}(0)|^2 \omega \quad (672)$$

erhalten wir

$$\frac{1}{\tau_i}(\xi = 0) = \pi \hbar^2 \frac{\mathcal{N}(\epsilon_F) n_i |\mathcal{U}(0)|^2}{c_\ell^2 p_F^2 M c_\ell^2} \int_0^{\omega_D} \frac{d\omega \cdot \omega^2}{\cosh(\beta\hbar\omega/2) \sinh(\beta\hbar\omega/2)} \quad (673)$$

welches sich leicht berechnen lässt, insbesondere für hohe ($T \gg \theta_D$) und tiefe ($T \ll \theta_D$) Temperaturen. Der Vorfaktor lässt sich vereinfachen bzw. abschätzen, wenn wir folgende Relationen beachten:

$$p_F \sim \hbar q_D ; c_\ell p_F \sim \hbar\omega_D ; M c_\ell^2 \sim m v_F^2 \sim \epsilon_F \quad (674)$$

und $n_i \sim n$. Damit erhalten wir

$$\text{Vorfaktor} \sim [\mathcal{N}(\epsilon_F) \mathcal{U}(0)]^2 / \omega_D^2 \sim \lambda / \omega_D^2 \quad (675)$$

wobei λ als dimensionslose Elektron-Phonon-Kopplungskonstante bezeichnet wird (mit einem wohldefinierten Zahlenfaktor, auf den wir hier nicht eingehen wollen). Wir finden, abgesehen von numerischen Faktoren:

$$\frac{\hbar}{\tau_i}(\xi = 0) \sim \lambda \begin{cases} (k_B T)^3 / (\hbar \omega_D)^2 & T \ll \theta_D \\ k_B T & T \gg \theta_D \end{cases} \quad (676)$$

Die Größe $\tau_i(0)$ gibt die mittlere Lebensdauer eines Elektrons an der Fermi-Kante aufgrund von Elektron-Phonon-Stößen an. Die Stoßrate nimmt $\sim T^3$ ab bei tiefen Temperaturen, da die zur Verfügung stehenden Phononen nur einen “kleinen” Impuls haben: $\hbar c_\ell q \sim k_B T$, das heißt $\hbar q \ll p_F$ für $T \ll \theta_D$. Entsprechend gilt für den Streuwinkel

$$T \ll \theta_D : \quad \left| \sin \frac{\theta}{2} \right| \simeq \left| \frac{\theta}{2} \right| \sim \frac{T}{\theta_D} \ll 1 \quad (677)$$

Die vorgeführten Schritte lassen sich auch für $\xi \neq 0$ durchführen, und wir finden

$$\frac{\hbar}{\tau_i} \sim \lambda \frac{|\xi|^3}{(\hbar \omega_D)^2} \quad (678)$$

im Bereich $k_B T \ll |\xi| \ll \hbar \omega_D$.

[d] *Transportstoßzeit.* Als wichtiger Punkt ist jetzt zu betonen, dass $\tau_i(0)$ *nicht die charakteristische Zeit für Impulsrelaxation ist*, die in der Leitfähigkeit auftritt. Auf diesen Unterschied hatten wir bereits in § 20[g] hingewiesen (wo er allerdings nicht von großer Bedeutung war). Dort haben wir auch folgendes einfache Resultat gefunden: Die Transportstoßrate ergibt sich aus obigem Ausdruck, wenn wir im Integranden die Größe $(1 - \cos\theta)$ einfügen! Wegen

$$1 - \cos\theta = 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (679)$$

ergibt sich sofort folgende Abschätzung:

$$T \ll \theta_D : \quad \frac{1}{\tau_{\text{tr}}} \sim \frac{1}{\tau_i} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \quad (680)$$

$$T \gg \theta_D : \quad \frac{1}{\tau_{\text{tr}}} \sim \frac{1}{\tau_i} \quad (681)$$

Das erste Ergebnis drückt aus, dass bei tiefen Temperaturen jeder einzelne Stoßprozess nur mit einer kleinen Impulsänderung, $\sim (T/\theta)^2$, verknüpft ist. Andererseits führt bei hohen Temperaturen jeder Prozess im Wesentlichen um die Fermikugel ($\hbar q \sim p_F$, $\theta \sim \pi$), so dass $\tau_{\text{tr}} \sim \tau_i$, abgesehen von einem numerischen Faktor.

Im Allgemeinen treten Elektron-Phonon-Prozesse und Streuung an Störstellen natürlich gemeinsam auf. Als Regel ergibt sich, dass die Streuraten zu addieren sind. Somit ist der spezifische Widerstand eine Summe aus einem temperaturunabhängigen Störstellen- und einem stark temperaturabhängigen Elektron-Phonon-Beitrag. Setzen wir den Störstellenbeitrag als klein voraus, so ergibt sich

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \sim \begin{cases} T^5 & T \ll \theta_D \\ T & T \gg \theta_D \end{cases} \quad (682)$$

Dies ist als *Bloch-Grüneisen-Gesetz* bekannt. Bei sehr tiefen Temperaturen bleibt nur der Störstellenbeitrag übrig (“Restwiderstand”). Angesichts der verwendeten Approximationen, insbesondere der Vernachlässigung von Umklapp-Prozessen, sind diese Ergebnisse mit gewisser Vorsicht zu betrachten.

[e] *Thermospannung, Wärmeleitfähigkeit.* Die Thermospannung lässt sich anhand des allgemeinen Resultats diskutieren (siehe § 21):

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sigma(\mu) \quad (683)$$

Den Beitrag für eine energieunabhängige Stoßzeit haben wir bereits bestimmt. Daher ergibt sich

$$S = \frac{c_{el}/n}{e} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \tau_{tr}(\mu) \quad (684)$$

im Allgemeinen Fall ($\mu \rightarrow \epsilon_F$ nach Differentiation). Eine genaue Diskussion der Abhängigkeit $\tau_{tr}(\mu)$ ist schwierig und stark modellabhängig, und soll hier nicht weiter durchgeführt werden. Beachtenswert ist, dass die Thermospannung im Prinzip ihr Vorzeichen ändern kann!

Im Gegensatz dazu ist die Wärmeleitfähigkeit einfach abzuschätzen, da es bei der Relaxation des Wärmestroms nicht auf große Impulsüberträge, sondern nur auf Energieüberträge von der Größenordnung $\sim k_B T$ ankommt. Mit anderen Worten, die einfache Näherung

$$\mathcal{L}_{ph}[\delta f] \simeq -\frac{1}{\tau_i} \delta f \quad (685)$$

ist hinreichend zur Abschätzung von κ . Damit folgt wie in § 21:

$$\kappa \sim c_{el} \cdot v_F^2 \tau_i \quad (686)$$

Somit gilt das Wiedemann-Franz-Gesetz, $\kappa/\sigma \sim T$, bei Elektron-Phonon-Streuung nur im Bereich hoher Temperaturen, $T \gg \theta_D$. Für tiefe Temperaturen, $T \ll \theta_D$, folgt

$$\frac{\kappa}{\sigma T} \sim \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \cdot \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \quad (687)$$

Dies wird auch als Lorenz-Verhältnis bezeichnet; für $T \rightarrow 0$, im Bereich des Restwiderstandes, ergibt sich natürlich wieder $\kappa/\sigma T = \pi^2 k_B^2 / 3e^2$. Wir weisen abschließend noch darauf hin, dass auch die Gitterschwingungen einen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit liefern; dieser ist in Isolatoren und Halbleitern natürlich der einzige Beitrag.²²

V Quantenmechanik dissipativer Objekte

In diesem Zusatz-Kapitel, das im Sommersemester 2020 hinzugefügt wurde, wird an einem einfachen Beispiel dargestellt, wie Reibung mikroskopisch modelliert werden kann, und wie

²²Eine qualitative Diskussion findet sich in: Ziman, Kap. 7.10.

sich die Reibung auf typische Quanten-Phänomene wie die Kohärenz (im Doppelmuldenpotential) auswirkt. Referenzen zu diesem Kapitel sind auf den ersten Seiten des Skripts separat aufgeführt.

§ 24. Motivation

Wie in Kapitel I dieses Skripts betrachten wir ein Brown'sches Teilchen, oder allgemeiner ein makroskopisches Objekt, mit "Orts-"Variablen q . Die Frage ist: Kann man ein mikroskopisches Modell angeben derart, dass nach Eliminierung des "Wärmebades" und für hohe Temperaturen die Bewegungsgleichung für q gerade die in Kapitel I diskutierte Langevin-Gleichung ist, mit einem Dämpfungsterm linear in der Geschwindigkeit plus dem zugehörigen Rauschterm? Da diese beiden Bedingungen die einzigen sind, die wir stellen wollen, gibt es vermutlich viele Möglichkeiten, so ein Modell zu konstruieren – aber es ist natürlich legitim, das einfachste Modell zu wählen: Das Bad soll aus unendlich vielen Oszillatoren bestehen, die zudem linear an q koppeln. Wir werden sehen, wie die Verteilung der Oszillatoren und

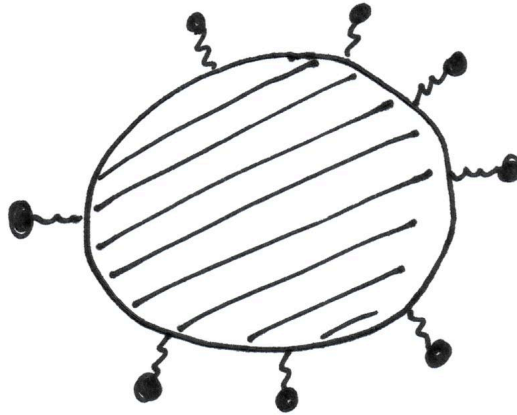


Fig. 24.1

die Kopplungskonstanten zu wählen sind, um das gewünschte Ergebnis zu erzielen. Somit betrachten wir folgenden Hamiltonian (vergleiche Fig. 24.1):

$$H^{(1)} = \frac{p^2}{2m} + V(q) + q \sum_{\alpha} C_{\alpha} x_{\alpha} + \sum_{\alpha} h_{\alpha}(p_{\alpha}, x_{\alpha}) \quad (688)$$

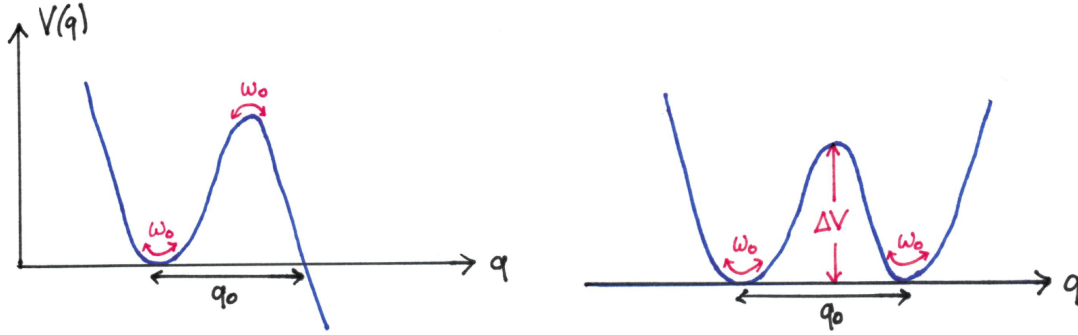
mit

$$h_{\alpha}(p_{\alpha}, x_{\alpha}) = \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2}{2} x_{\alpha}^2 \quad (689)$$

Das Superskript "(1)" deutet an, dass wir weiter unten auch noch leicht modifizierte Varianten diskutieren wollen. Wir werden sehen, dass folgende Kombination aus Kopplungskonstanten (C_{α}), Massen (m_{α}) und Frequenzen (ω_{α}) eine zentrale Rolle spielt:²³

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{\alpha} \frac{C_{\alpha}^2}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}} \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \quad (690)$$

²³In der Theorie der Supraleitung, in der bekanntermaßen die Elektron-Phonon-Kopplung eine wichtige Rolle spielt, tritt eine analoge Größe auf (und wird mit $\alpha^2 F(\omega)$ bezeichnet).



Figs. 24.2, 24.3: In beiden Fällen wird $\hbar\omega_0 \ll \Delta V$ vorausgesetzt.

Wir nehmen $\omega_\alpha > 0$ an; dann ist $J(\omega)$ zunächst nur ungleich null für $\omega > 0$. Wir werden aber $J(\omega)$ für $\omega < 0$ so erklären, dass diese Größe eine ungerade Funktion ist. Es sei vorweggenommen, dass $J(\omega) = \eta\omega$ (im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$) zu einer Reibungskraft linear in der Geschwindigkeit führt, wie gefordert. Dieses Verhalten kann offensichtlich nur “erzeugt” werden, wenn das Bad unendlich viele Oszillatoren enthält.

Das angegebene Modell lässt sich problemlos quantisieren. Und dann kann man sich fragen, wie die Kopplung an das Bad typische Quanteneffekte wie das Tunneln (Fig. 24.1) und die Quantenkohärenz (Fig. 24.2) beeinflusst. Da wir allgemeiner von makroskopischen Objekten sprechen, die an mikroskopische Freiheitsgrade gekoppelt sind, haben sich als Bezeichnung “makroskopisches Quantentunneln” (MQT) und “makroskopische Quantenkohärenz” (MQC) eingebürgert.

Wir erinnern an die Resultate, die sich im Rahmen der WKB-Näherung – vgl. Landau-Lifschitz, Band III – für $\eta \rightarrow 0$ ergeben:

$$\Gamma \approx \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{2B}{\hbar}\right), \quad \Delta E \approx \hbar\omega_0 \exp\left(-\frac{B}{\hbar}\right) \quad (691)$$

Hier bezeichnen Γ und ΔE die Zerfallsrate und die Tunnelaufspaltung, und

$$B = \int_0^{q_0} dq \sqrt{2mV(q)} \quad (692)$$

wobei wir annehmen, dass der Koordinatenursprung im Minimum bzw. im linken Minimum liegt. Die Frage ist dann unter anderem: Wie hängen Γ und ΔE von η (und von der Temperatur) ab?

§ 25. Vom Modell zur effektiven Wirkung

Als alternatives Modell betrachten wir folgenden Hamiltonian:

$$H^{(2)} = \frac{p^2}{2m} + V(q) + \sum_\alpha h_\alpha \left(p_\alpha, x_\alpha + \frac{C_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} q \right) \quad (693)$$

Der Unterschied ist ein “Potentialterm”:

$$H^{(1)} = H^{(2)} - \frac{1}{2} q^2 \sum_\alpha \frac{C_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \quad (694)$$

Eine dritte Variante erhalten wir, wenn wir $C_\alpha = -m_\alpha \omega_\alpha^2$ setzen:

$$H^{(3)} = \frac{p^2}{2m} + V(q) + \sum_\alpha h_\alpha(p_\alpha, x_\alpha - q) \quad (695)$$

Letztere ist explizit translationsinvariant, wie durch Fig. 24.1 angedeutet. Das zugehörige $\tilde{J}(\omega)$ ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\tilde{J}(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_\alpha m_\alpha \omega_\alpha^3 \delta(\omega - \omega_\alpha) \quad (696)$$

Bei geeigneter Parameterwahl ist $\tilde{J}(\omega) = J(\omega)$.

[a] *Dissipation, klassisch.* Wir gehen aus von $\hat{H}^{(2)}$ und betrachten die klassischen Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} m\ddot{q} &= -V'(q) - \sum_\alpha \left(x_\alpha + \frac{C_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} q \right) \\ m_\alpha \ddot{x}_\alpha &= -m_\alpha \omega_\alpha^2 \left(x_\alpha + \frac{C_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} q \right) \end{aligned} \quad (697)$$

Nach Fourier-Transformation folgt aus der zweiten Gleichung:

$$\frac{C_\alpha}{m_\alpha} q(\omega) = (\omega^2 - \omega_\alpha^2) x_\alpha(\omega) \quad (698)$$

Und weiter:

$$\begin{aligned} (m\ddot{q} + V'(q))_\omega &= \left(-\sum_\alpha \frac{C_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2 (\omega^2 - \omega_\alpha^2)} \right) q(\omega) \\ &= \left(-\frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega' \frac{J(\omega')}{\omega'} \frac{\omega^2}{(\omega + i0)^2 - \omega'^2} \right) q(\omega) \\ &= -\mathcal{Z}(\omega) q(\omega) \end{aligned} \quad (699)$$

Hier haben wir im Nenner $\omega \rightarrow \omega + i0$ gesetzt, um die Kausalität zu gewährleisten. Im letzten Schritt wurde die Hilfsgröße $\mathcal{Z}(\omega)$ definiert; ihr Realteil ist eine gerade und ihr Imaginärteil eine ungerade Funktion von ω . Mit

$$\text{Im} \frac{1}{(\omega + i0)^2 - \omega'^2} = -i\pi \text{sgn}(\omega) \delta(\omega^2 - \omega'^2) \quad (700)$$

folgt

$$i \text{Im} \mathcal{Z}(\omega) = -i \text{sgn}(\omega) J(|\omega|) = -i J(\omega) \rightarrow -i\eta\omega \quad (701)$$

Somit finden wir das angetriebene Ergebnis, das heißt einen Dämpfungsterm $\eta\dot{q}$ auf der linken Seite der Bewegungsgleichung. Die Ableitung der fluktuierenden Kraft (“weißes Rauschen”) erfordert eine detailliertere Analyse. Für den Fall $J(\omega) = \eta\omega$ überzeugt man sich leicht, dass $\text{Re} \mathcal{Z}(\omega) = 0$.

Anmerkungen: (i) Die Form $J(\omega) = \eta\omega$ setzt (mindestens) voraus, dass die ω_α quasi-kontinuierlich sind und bei null anfangen. Ein völlig anderes Verhalten findet man, wenn

$J(\omega) = 0$ für $\omega < \omega_G$, das heißt zum Beispiel, wenn es eine Lücke im Oszillator-Spektrum gibt.
(ii) In manchen Ausdrücken kann es notwendig sein, einen Hochfrequenz-Cutoff, $\omega_c = 1/\tau_c$, einzuführen. Beliebte Formen sind:

$$J(\omega) = \frac{\eta\omega}{1 + (\omega\tau_c)^2} ; \quad J(\omega) = \eta\omega \exp(-|\omega|\tau_c) \quad (702)$$

[b] *Zustandssumme, euklidische Wirkung.* Wir betrachten zunächst nur das Objekt. Dann ist klar (vgl. Kapitel I):

$$Z_0 = \text{Sp} e^{-\beta\hat{H}_0} = \int_{q(0)=q(\hbar,\beta)} \mathcal{D}q e^{-S_0/\hbar} \quad (703)$$

mit

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}), \quad S_0 = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left[\frac{m}{2} \left(\frac{\partial q}{\partial \tau} \right)^2 + V(q) \right] \quad (704)$$

Dann nehmen wir die Bad-Oszillatoren und die Kopplung in der Version $\hat{H}^{(1)}$ hinzu und erhalten folgende Wirkung:

$$S = S_0 + \int d\tau q \sum_{\alpha} C_{\alpha} x_{\alpha} + \sum_{\alpha} S_{\alpha} \quad (705)$$

mit

$$S_{\alpha} = \int d\tau \left[\frac{m_{\alpha}}{2} \dot{x}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 x_{\alpha}^2 \right] \quad (706)$$

Zur Vereinfachung werden hier und oft auch im Folgenden die Integrationsgrenzen bei den τ -Integralen weggelassen. Damit ergibt sich die Zustandssumme von Objekt+Bad zu:

$$Z = \int \mathcal{D}q \int \prod_{\alpha} \mathcal{D}x_{\alpha} e^{-S_0/\hbar} e^{-\sum_{\alpha} S_{\alpha}/\hbar} \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int d\tau q(\tau) \sum_{\alpha} C_{\alpha} x_{\alpha}(\tau) \right) \quad (707)$$

Wenn wir die Zustandssumme der Bad-Oszillatoren mit Z_{Bad} bezeichnen, können wir auch schreiben:

$$Z = Z_{\text{Bad}} \int \mathcal{D}q e^{-S_0/\hbar} \langle e^{-\frac{1}{\hbar} \int d\tau q(\tau) \sum_{\alpha} C_{\alpha} x_{\alpha}(\tau)} \rangle_G \quad (708)$$

$\langle \dots \rangle_G$ ist ein Gauß-Mittelwert ($\langle 1 \rangle_G = 1$) über die Bad-Oszillatoren, das heißt:

$$\begin{aligned} & \langle e^{-\frac{1}{\hbar} \int d\tau q(\tau) \sum_{\alpha} C_{\alpha} x_{\alpha}(\tau)} \rangle_G \\ &= \exp \left[\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{\hbar} \int d\tau q(\tau) \sum_{\alpha} C_{\alpha} x_{\alpha}(\tau) \right)^2 \right] \\ &= \exp \left[\frac{1}{2\hbar^2} \left\langle \int d\tau q(\tau) \sum_{\alpha} C_{\alpha} x_{\alpha}(\tau) \int d\tau' q(\tau') \sum_{\alpha'} C_{\alpha'} x_{\alpha'}(\tau') \right\rangle_G \right] \end{aligned} \quad (709)$$

Den Ausdruck, der im Exponenten auftaucht, berechnen wir wie folgt:

$$\frac{1}{2\hbar^2} \langle \int d\tau q(\tau) \sum_{\alpha} C_{\alpha} x_{\alpha}(\tau) \int d\tau' q(\tau') \sum_{\alpha'} C_{\alpha'} x_{\alpha'}(\tau') \rangle_G \quad (710)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2\hbar^2} \int d\tau \int d\tau' q(\tau)q(\tau') \sum_{\alpha,\alpha'} C_\alpha C_{\alpha'} \langle x_\alpha(\tau)x_{\alpha'}(\tau') \rangle_G \\
&= \frac{1}{2\hbar^2} \int d\tau \int d\tau' q(\tau)q(\tau') \sum_\alpha C_\alpha^2 \langle x_\alpha(\tau)x_\alpha(\tau') \rangle_G \\
&= \frac{1}{\hbar} \int d\tau \int d\tau' \alpha(\tau - \tau') q(\tau)q(\tau')
\end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt die Funktion

$$\alpha(\tau - \tau') = \frac{1}{2\hbar} \sum_\alpha C_\alpha^2 \langle x_\alpha(\tau)x_\alpha(\tau') \rangle_G \quad (711)$$

eingeführt haben. Nun können wir den dissipativen Anteil der Wirkung identifizieren (Exponent = $-\text{Wirkung}/\hbar$):

$$\begin{aligned}
S_{\text{diss}} &= - \int d\tau \int d\tau' \alpha(\tau - \tau') q(\tau)q(\tau') \\
&= \frac{1}{2} \int d\tau \int d\tau' \alpha(\tau - \tau') [q(\tau) - q(\tau')]^2 \quad (\bullet) \\
&\quad - \int d\tau [q(\tau)]^2 \int d\tau' \alpha(\tau - \tau')
\end{aligned} \quad (712)$$

Dabei wurde $\alpha(\tau - \tau') = \alpha(\tau' - \tau)$ benutzt. Der erste Term in der letzten Zeile, markiert mit (\bullet) , ist offensichtlich translationsinvariant, das heißt invariant unter einer Verschiebung des Weges um eine Konstante; vergleiche auch die obige Diskussion im Zusammenhang mit $H^{(1)}$, $H^{(2)}$ und $H^{(3)}$. Der zweite Term bedeutet “nur” eine Änderung des Potentials und hat nichts mit Reibung zu tun. In der Tat hätten wir diesen zweiten Term garnicht bekommen, wenn wir von $H^{(2)}$ oder $H^{(3)}$ bzw. von den entsprechenden Wirkungen ausgegangen wären. Im Folgenden betrachten wir daher:

$$Z \propto \int \mathcal{D}q e^{-S_{\text{eff}}/\hbar}, \quad S_{\text{eff}} = S_0 + S_{\text{diss}} \quad (713)$$

mit S_0 wie oben, Gl. (704), und

$$S_{\text{diss}} = \frac{1}{2} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \int_0^{\hbar\beta} d\tau' \alpha(\tau - \tau') [q(\tau) - q(\tau')]^2 \quad (714)$$

[c] *Berechnung von $\alpha(\tau - \tau')$.* Wir führen die Fourier-transformierten Koordinaten der Bad-Oszillatoren ein,

$$x_\alpha(\tau) = \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{\omega_n} e^{-i\omega_n\tau} x_\alpha(\omega_n), \quad \omega_n = n \cdot 2\pi/\hbar\beta \quad (715)$$

und schreiben die S_α um:

$$\begin{aligned}
S_\alpha &= \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left[\frac{m_\alpha}{2} \dot{x}_\alpha^2 + \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} x_\alpha^2 \right] \\
&= \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{\omega_n} \frac{m_\alpha}{2} (\omega_n^2 + \omega_\alpha^2) |x_\alpha(\omega_n)|^2
\end{aligned} \quad (716)$$

Zur Vereinfachung bezeichnen wir die Matsubara-Frequenzen im Folgenden einfach mit ω , ω' . Offensichtlich ist die $x_\alpha - x_{\alpha'}$ -Korrelationsfunktion diagonal im Oszillatorindex, und wir erhalten:

$$\begin{aligned} \langle x_\alpha(\tau)x_\alpha(\tau') \rangle_G &= \left(\frac{1}{\hbar\beta} \right)^2 \sum_{\omega, \omega'} e^{-i\omega\tau - i\omega'\tau'} \langle x_\alpha(\omega)x_\alpha(\omega') \rangle_G \\ &= \left(\frac{1}{\hbar\beta} \right)^2 \hbar^2 \beta \sum_{\omega, \omega'} e^{-i\omega\tau - i\omega'\tau'} \frac{\delta_{\omega, \omega'}}{m_\alpha(\omega^2 + \omega_\alpha^2)} \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_{\omega} e^{-i\omega(\tau - \tau')} \frac{1}{m_\alpha(\omega^2 + \omega_\alpha^2)} \end{aligned} \quad (717)$$

Dies wird in Gl. (711) eingesetzt:

$$\begin{aligned} \alpha(\tau - \tau') &= \frac{1}{2\hbar\beta} \sum_{\alpha} C_\alpha^2 \sum_{\omega} e^{-i\omega(\tau - \tau')} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega} e^{-i\omega(\tau - \tau')} \frac{1}{m_\alpha(\omega^2 + \omega_\alpha^2)} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{C_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha} \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{\omega} e^{-i\omega(\tau - \tau')} \frac{\omega_\alpha}{\omega^2 + \omega_\alpha^2} \\ &= \frac{1}{2} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega' J(\omega') \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{\omega_n} e^{-i\omega_n(\tau - \tau')} \frac{\omega'}{\omega_n^2 + \omega'^2} \\ &= \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{2\pi} J(\omega) [-b(-\omega)] e^{-\omega|\tau - \tau'|} \quad (J(\omega) = -J(-\omega)!) \end{aligned} \quad (718)$$

Damit es keine Missverständnisse gibt, wurde im vorletzten Schritt wieder explizit die Notation " ω_n " verwendet. Mithilfe des Residuensatzes wurde dann die Summe über ω_n (= Matsubara-Bose-Frequenzen) in ein Integral über einen geeignet in der komplexen Ebene gelegenen Weg umgewandelt und anschließend, wiederum mithilfe des Residuensatzes, ausgewertet. Dazu sei an die bekannte Formel

$$\int_{\mathcal{C}} dz h(z) b(z) = 2\pi i \sum_n f(z_n), \quad b(z) = \frac{1}{e^z - 1}, \quad z_n = n \cdot 2\pi i \quad (720)$$

erinnert: Hier ist \mathcal{C} ein geschlossener Weg, der die Pole der Bose-Funktion, $b(z)$, im mathematisch positiven Sinn umschließt. Außerdem ist vorausgesetzt, dass $h(z)$ entlang der imaginären Achse analytisch ist. Dann kann zunächst folgender Weg \mathcal{C} gewählt werden: $-i\infty + 0 \dots + i\infty + 0 \dots + i\infty - 0 \dots - i\infty - 0$. Die Anwendung auf $h(z) = 1/(z^2 - a^2)$, a reell, liefert dann ($h(z)$ hat zwei Pole auf der reellen Achse!) das angegebene Ergebnis.

Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ ($-b(-\omega) \rightarrow 1$) sowie $J(\omega) = \eta\omega$ folgt sofort:

$$\alpha(\tau - \tau') = \frac{\eta}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau - \tau'} \right)^2 \quad (721)$$

Für $J(\omega) = \eta\omega$ und $T \neq 0$ ergibt sich die "gleiche" Funktion, nur periodisch fortgesetzt:

$$\alpha(\tau - \tau') = \frac{\eta}{2\pi} \left[\frac{\pi/\hbar\beta}{\sin(\pi(\tau - \tau')/\hbar\beta)} \right]^2 = \frac{\eta}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{\tau - \tau' + m \cdot \hbar\beta} \right)^2 \quad (722)$$

Vergleiche I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, Table of Integrals, Series, and Products, 1.422.4.

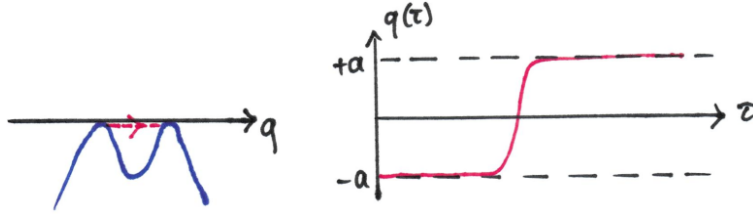


Fig. 26.2: 1-Kink-Lösung der klassischen Bewegungsgleichung (“im umgedrehten Potential”).

von $-a$ nach $+a$ führen, bzw. umgekehrt; vgl. Fig. 26.2. Kink und Antikink haben eine nicht-verschwindende Wirkung, die sich wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned}
 B_0 \equiv S_0(\text{Kink}) &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \frac{m}{2} \dot{q}^2 = m \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \dot{q} \dot{q} & (727) \\
 &= m \int_{-a}^a dq \dot{q} = \int_{-a}^a dq \sqrt{2mV(q)} \\
 &= S_0(\text{Antikink})
 \end{aligned}$$

Hier haben wir benutzt, dass für die Kink- und die Antikink-Lösung $(m/2)\dot{q}^2 = V(q)$ gilt; und wir setzten $V(q) = V(-q)$ voraus.

Im Hinblick auf die Spur-Bildung sind alle Wege zu summieren, die von $-a$ nach $-a$ führen, sowie diejenigen von $+a$ nach $+a$: Aus Symmetriegründen sind diese beiden Beiträge gleich (\rightarrow Faktor 2). Dann ist noch über alle “Zeitpunkte” t_j zu integrieren, zu denen die “Sprünge” von $-a \rightarrow +a$ oder $+a \rightarrow -a$ stattfinden, wobei diese offensichtlich alternieren müssen. Schließlich berücksichtigen wir die Fluktuation mithilfe eines Faktor K :

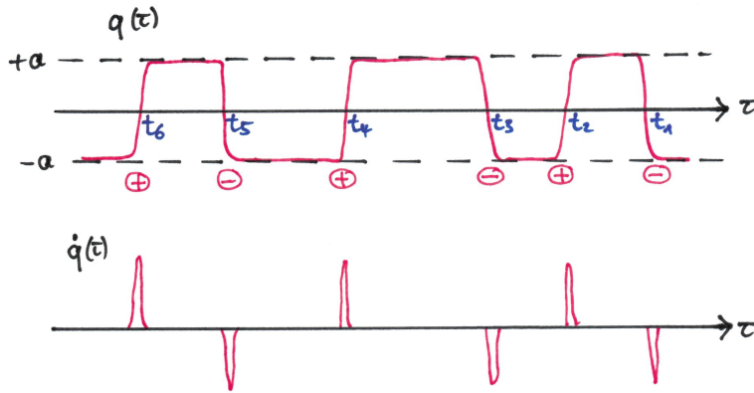


Fig. 26.3

$$Z = Z_{\text{Osz.}} \cdot 2 \cdot \sum_{n=0,2,4,\dots} \left(K e^{-B_0/\hbar} \right)^n \frac{(\hbar\beta)^n}{n!} \quad (728)$$

Der erste Faktor in dieser Formel, $Z_{\text{Osz.}} \approx \exp(-\beta\hbar\omega_0/2)$, spiegelt wieder, dass das Teilchen die meiste Zeit in einem der beiden Potential-Minima “sitzt”. Der letzte Faktor ergibt aus

$$\int_{-\hbar\beta/2}^{\hbar\beta/2} dt_1 \int_{-\hbar\beta/2}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\hbar\beta/2}^{t_{n-1}} dt_n = \frac{(\hbar\beta)^n}{n!} \quad (729)$$

Wichtig: n ist gerade, das heißt Kink und Antikink alternieren. In guter Näherung ist $\dot{q}(\tau)$ eine Summe von (alternierenden) δ -Funktionen, vgl. Fig. 26.3. (Die Breite der einzelnen δ -Funktionen ist näherungsweise durch ω_0^{-1} gegeben, und ihre Stärke gleich $\pm 2a$.) Durch Vergleich mit Gl. (724) lesen wir ab:

$$\Delta E = 2\hbar K \exp(-B_0/\hbar) \quad (730)$$

Wie gesagt, der Parameter K berücksichtigt die Fluktuationen um die 1-Kink-Lösung. Zur Berechnung von Determinanten, oder genauer gesagt: zur Berechnung von Verhältnissen von Determinanten, siehe Coleman, App. 1. Das Resultat ist:

$$K = \left(\frac{B_0}{2\pi\hbar} \right)^{1/2} \left| \frac{\det[-\partial_\tau^2 + \omega_0^2]}{\det'[-\partial_\tau^2 + V''(q_1(\tau))/m]} \right|^{1/2} \quad (731)$$

In die zweite Ableitung des Potentials, V'' , ist hier die 1-Kink-Lösung, $q_1(\tau)$, einzusetzen. Außerdem ist im Nenner der Eigenwert null auszuschließen, was durch die Notation (\det') angedeutet ist.

Ausgehend von $\dot{q}(\tau)$, vgl. Fig. 26.3, unten, ordnen wir den δ -Funktionen ‘‘Ladungen’’ zu, im angegebenen Beispiel $+-+--$; und wir identifizieren $y = Ke^{-B_0/\hbar}$ als Fugazität. Damit können wir Z , Gl. (728) wir folgt schreiben:

$$Z \propto \sum_{n=0,2,4,\dots} y^n \underbrace{\int dt_1 \int dt_2 \dots \int dt_n}_{\hbar\beta > t_1 > t_2 > \dots > t_n > 0} \quad (732)$$

Wenn wir schließlich die Zeiten noch als ‘‘Orte’’ identifizieren, ist dies die großkanonische Zustandssumme eines neutralen, nicht-wechselwirkenden Gases von angeordneten Ladungen, die sich nicht durchdringen können (‘‘hard core’’), in einer Dimension. Das ‘‘Volumen’’ dieses Gases ist $\hbar\beta$ ($\rightarrow \infty$ im Grenzfall $T \rightarrow 0$).

[c] *Dissipation*. Die entscheidende Frage ist nun: Was ändert sich, wenn wir (bei $T = 0$) zusätzlich Dissipation mitnehmen? Dazu ist es hilfreich, den dissipativen Anteil der Wirkung umzuschreiben:

$$\begin{aligned} S_{\text{diss}} &= \frac{\eta}{4\pi} \int d\tau \int d\tau' \frac{[q(\tau) - q(\tau')]^2}{(\tau - \tau')^2} \\ &= -\frac{\eta}{2\pi} \int d\tau \int d\tau' \ln \left(\frac{|\tau - \tau'|}{\tau_c} \right) \dot{q}(\tau) \dot{q}(\tau') \end{aligned} \quad (733)$$

Hier haben wir partiell integriert und auch einen Cutoff ($\tau_c \approx \omega_0^{-1}$) eingeführt, denn verschiedene Ausdrücke verlieren für kurze Zeitdifferenzen ihre Gültigkeit. Dann setzen wir die Sattelpunktlösung in der approximativen Form

$$\dot{q}_0(\tau) \approx 2a \sum_j e_j \delta(\tau - t_j) \quad (734)$$

ein, wobei die $\{e_j = \pm 1\}$ die Ladungen bezeichnen. Damit erhalten wir:

$$S_{\text{diss}} \rightarrow -\frac{\eta}{2\pi} (2a)^2 \sum_{i \neq j} e_i e_j \ln \left(\frac{|t_i - t_j|}{\tau_c} \right) \quad (735)$$

In der Doppelsumme ist $i = j$ auszuschließen, da für diesen Beitrag die Zeitdifferenz kleiner als die Cutoff-Zeit wäre. Bei der Integration über die Zeiten ist diese Bedingung, $|t_i - t_j| > \tau_c$, natürlich auch zu berücksichtigen.

Die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Ladungen (relativ zur Temperatur des “Gases”) wird durch den dimensionslosen Parameter

$$\alpha = \frac{\eta}{2\pi\hbar}(2a)^2 = \frac{\eta q_0^2}{2\pi\hbar}, \quad q_0 = 2a \quad (736)$$

charakterisiert. Bis auf einen Vorfaktor ist die Zustandssumme des ln-Gases somit durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$Z = 2 \sum_{n=0,1,2,\dots} y^{2n} \int_0^{\hbar\beta} \frac{dt_{2n}}{\tau_c} \int_0^{t_{2n}} \frac{dt_{2n-1}}{\tau_c} \dots \int_0^{t_2} \frac{dt_1}{\tau_c} e^{-\alpha \sum_{i \neq j} V(t_i - t_j)} \quad (737)$$

mit

$$V(t_i - t_j) = \begin{cases} -e_i e_j \ln\left(\frac{|t_i - t_j|}{\tau_c}\right) & (|t_i - t_j| > \tau_c) \\ \infty & (|t_i - t_j| < \tau_c) \end{cases} \quad (738)$$

Dieses Modell zeigt mit abnehmender “Gastemperatur”, das heißt mit zunehmendem α , einen Phasenübergang – und der kritische Wert ist $\alpha_c = 1$.

Das Modell lässt sich auch mit einem Ising-Modell mit invers-quadratischer Austauschwechselwirkung in Verbindung bringen, wie in Fig. 26.4 angedeutet. Dazu betrachtet man

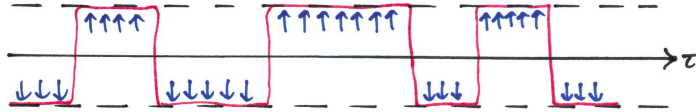


Fig. 26.4

den dissipativen Anteil der Wirkung und diskretisiert die Zeit-Integrale:

$$\begin{aligned} \int d\tau \int d\tau' \frac{[q(\tau) - q(\tau')]^2}{(\tau - \tau')^2} &\rightarrow \sum_{i,j} \frac{(q_i - q_j)^2}{(i - j)^2} \\ &\rightarrow a^2 \sum_{i,j} \frac{(s_i - s_j)^2}{(i - j)^2} \\ &\rightarrow -2a^2 \sum_{i,j} \frac{s_i s_j}{(i - j)^2} \end{aligned} \quad (739)$$

wobei die $\{s_i\}$ die Werte ± 1 annehmen. Im Spin-Modell gibt es somit in der ungeordneten Hochtemperaturphase viele Bloch-Wände, während die Spins in der Tieftemperaturphase ausgerichtet sind. Das bedeutet für das ursprüngliche Modell, dass es für große α keine Oszillationen mehr zwischen linkem und rechtem Potentialminimum gibt – das heißt, die Dissipation ($\sim \alpha$) unterdrückt die Quantenkohärenz. Es ist jedoch überraschend, dass dies abrupt – in Form eines Phasenübergangs – geschieht.

Für eine detailliertere Analyse kann man (unter anderem) die sogenannte Renormierungsgruppe (RNG) verwenden. Diese wurde von Wilson entwickelt (Nobelpreis 1982); im aktuellen

Zusammenhang ist die Arbeit von Guinea et al. (1985) empfehlenswert. Wir betrachten nochmals die Zustandssumme, Gl. (737), im Grenzfall $\beta \rightarrow \infty$; es ist offensichtlich dass Z von zwei Parametern, α und y , abhängt, sowie dem Cutoff, τ_c :

$$Z = Z(\alpha, y; \tau_c) \quad (740)$$

Dann betrachtet man eine infinitesimale Änderung des Cutoffs, $\tau_c \rightarrow \tau_c + d\tau_c$, und versucht, dies durch Änderungen $\alpha \rightarrow d\alpha$ und $y \rightarrow y + dy$ derart zu kompensieren, dass “im Wesentlichen”

$$Z(\alpha + d\alpha, y + dy; \tau_c + d\tau_c) \sim Z(\alpha, y; \tau_c) \quad (741)$$

Die Vergrößerung von τ_c kann auch als Verringerung des Hochfrequenz-Cutoffs interpretiert werden, das heißt effektiv, dass man hochfrequente Fluktuationen nach und nach ausintegriert. Die Idee dabei ist, dass das Niederfrequenz- bzw. Langzeit-Verhalten Aufschlüsse über die relevante Physik liefert.

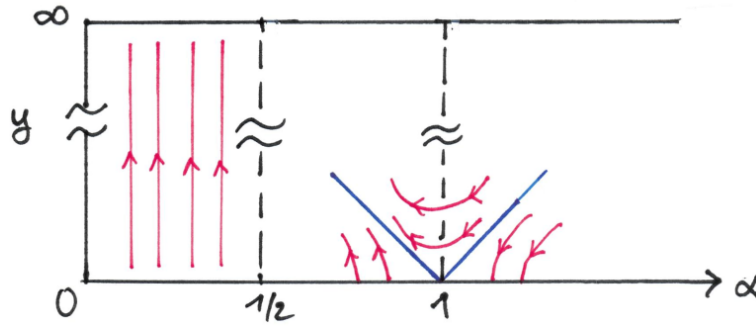


Fig. 26.5

Damit erhält man ein sogenanntes Fluss-Diagramm, $\alpha(\tau_c)$, $y(\tau_c)$, wie für den aktuellen Fall in Fig. 26.5 dargestellt. Spezielle Punkte sind $\alpha = 1/2$ (Toulouse-Grenzfall) und $\alpha = 1$. Insbesondere sieht man, dass für $\alpha > 1$, $y \ll 1$ die Linien gegen die horizontale Achse skalieren, das heißt, in Richtung eines geordneten Zustandes (wie oben diskutiert). In den Korrelationsfunktionen findet man Potenzgesetze, wobei die Potenzen in charakteristischer Weise von α abhängen.

[d] *Zusammenfassung*

- $\alpha < 1$: RNG-Fluss derart, dass $y \rightarrow \infty$ (“viele Ladungen”), delokalisiert im Doppelmulden-Potential, kohärent, mit α -abhängiger Änderung der Tunnelaufspaltung
- $\alpha = 1$: Quantenphasenübergang (vom Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-Typ)
- $\alpha > 1$, $y \ll 1$: Übergang in lokalisierten Zustand (“wenige Ladungen”)
- Charakteristisches, α -abhängiges Verhalten der entsprechenden Korrelationsfunktionen, insbesondere auch als Funktion der Temperatur
- $\alpha = 1/2$: Modell exakt lösbar – entspricht dem Toulouse-Grenzfall des antiferromagnetischen Kondo-Problems

§ 27. Quantendynamik von Josephson-Kontakte

[a] *Schwach gekoppelte Supraleiter.* Das Standardmodell eines Josephson-Kontakts geht aus von zwei Supraleitern, in der Regel in der BCS-Näherung beschrieben, die schwach über eine Tunnelbarriere (Oxidschicht, ≈ 1 nm) gekoppelt sind. Die beiden Supraleiter sind durch ihre komplexwertigen Ordnungsparameter charakterisiert, $\Delta_1 = |\Delta_1|e^{i\varphi_1}$ und $\Delta_2 = |\Delta_2|e^{i\varphi_2}$. Die relevante Variable ist die Phasendifferenz, $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$. Die Oxidschicht wird als strukturlos angenommen und im Rahmen des sogenannten Tunnel-Hamiltonians beschrieben. Siehe Tinkham, Chaps. 6 & 7.

Für die Herleitung kann man von folgendem Hamiltonian ausgehen (Ambegaokar et al., 1982, 1984):

$$\hat{H} = \hat{H}_{SL1} + \hat{H}_{SL2} + \hat{H}_T + \hat{H}_Q \quad (742)$$

Dabei beschreiben \hat{H}_{SL1} bzw. \hat{H}_{SL2} die Elektronen links bzw. rechts in der BCS-Näherung, das heißt sie enthalten die kinetische Energie plus eine attraktive Wechselwirkung (im s -Kanal), \hat{H}_T ist der Tunnelterm und $\hat{H}_Q = \hat{Q}^2/2C$ die Ladungsenergie.

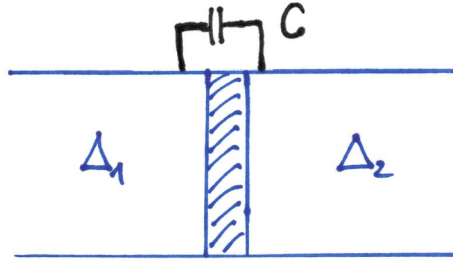


Fig. 27.1

Zunächst hängt \hat{H} somit von den elektronischen Feldoperatoren ab, die in den drei Wechselwirkungstermen in vierter Potenz auftreten. Diese entkoppelt man mithilfe des Hubbard-Stratonovich-Tricks, indem man zwei komplexwertige Felder Δ_1 und Δ_2 sowie ein reellwertiges Feld, die Spannungsdifferenz V , einführt.

$$\begin{aligned} Z &\propto \int \mathcal{D}^2\Psi_1 \int \mathcal{D}^2\Psi_2 e^{-S/\hbar} \\ &\propto \int \mathcal{D}^2\Delta_1 \int \mathcal{D}^2\Delta_2 \int \mathcal{D}V e^{-S[\Delta_1, \Delta_2, V]/\hbar} \end{aligned} \quad (743)$$

In der resultierenden Wirkung kann man nun Volumenbeiträge identifizieren sowie solche, die mit der schwachen Kopplung der beiden Supraleiter zusammenhängen. Das Ergebnis ist eine effektive Wirkung, die nur von der Phasendifferenz φ abhängt:

$$Z \propto \int \mathcal{D}\varphi e^{-S_{\text{eff}}[\varphi]/\hbar} \quad (744)$$

Im Zuge der Ableitung ergibt sich auf natürliche Weise die bekannte Josephson-Relation, $\hbar\dot{\varphi} = 2eV$.

[b] *Effektive Theorie für die Phasendifferenz.* Die effektive Wirkung enthält drei Terme, S_T ($\leftrightarrow \hat{H}_T$), S_I (\leftrightarrow extern aufgeprägter Strom I) und S_Q (\leftrightarrow kapazitive Energie):

$$S_T = - \int d\tau \int d\tau' \left[\alpha(\tau - \tau') \cos \frac{\varphi(\tau) - \varphi(\tau')}{2} - \beta(\tau - \tau') \cos \frac{\varphi(\tau) + \varphi(\tau')}{2} \right] \quad (745)$$

$$S_I = -\frac{\hbar}{2e} \int d\tau I\varphi$$

$$S_Q = \frac{1}{2}C \int d\tau \left(\frac{\hbar}{2e} \dot{\varphi} \right)^2$$

Die Funktionen $\alpha(\tau - \tau')$ und $\beta(\tau - \tau')$ hängen mit modifizierten Bessel-Funktionen zusammen (siehe unten). Für kleine Frequenzen, $\hbar\omega \ll |\Delta_1| \approx |\Delta_2|$, kann der β -Term durch eine δ -Funktion approximiert werden,

$$\beta(\tau - \tau') \approx -\frac{\hbar}{2e} I_c \delta(\tau - \tau') \quad (746)$$

Somit können wir das übliche ‘‘Waschbrett-Potential’’ identifizieren,

$$U(\varphi) = -\frac{\hbar}{2e} I_c \cos \varphi - \frac{\hbar}{2e} I\varphi \quad (747)$$

sowie die ‘‘kinetische Energie’’ $\frac{1}{2}m\dot{\varphi}^2$ mit $m = \hbar^2 C/4e^2$.

Andererseits hat der α -Term gewisse Ähnlichkeit mit dem dissipativen Beitrag, den wir im Caldeira-Leggett-Modell hergeleitet hatten – vorausgesetzt, wir dürften den Kosinus entwickeln und $\alpha(\tau - \tau')$ hätte die gleiche Form wie oben diskutiert. Aber: *Beides ist für einen idealen Tunnel-Kontakt nicht der Fall!* Vielmehr ist das Auftreten der trigonometrischen Funktionen in S_T eine charakteristische Konsequenz der Tatsache, dass Elektronen als Ganzes von links nach rechts oder umgekehrt tunneln, das heißt die beim Tunneln transferierte Ladung ist diskret; und $\alpha(\tau - \tau')$ nimmt exponentiell mit der Zeitdifferenz ab, als Konsequenz der Energielücken in den Zustandsdichten der beiden Supraleiter.

Nur wenn diese Energielücken verschwinden, wie in gaplosen Supraleitern oder für $T \geq T_c$ – wir nehmen im Folgenden an, dass die beiden gekoppelten Supraleiter identisch sind –, findet man:

$$\alpha(\tau - \tau') \rightarrow \alpha_N(\tau - \tau') = \frac{\hbar^2/e^2}{2\pi R_N} \left(\frac{1}{\tau - \tau'} \right)^2 \quad (748)$$

wobei R_N den Normalwiderstand des Tunnelkontakts bezeichnet.

Dieser Normalwiderstand, R_N , ist vom sogenannten Shunt-Widerstand, R_s , zu unterscheiden. Letzterer ist ein zusätzlicher Parallelwiderstand, der berücksichtigt, dass viele *reale* Kontakte eben *nicht ideal* sind: Daher wird oft vereinfachend angenommen, dass es einen parallelen Kanal gibt, über den Ladung kontinuierlich von links nach rechts und umgekehrt transferiert wird; siehe Fig. 27.2. Somit ist es angemessen, den Shunt-Widerstand durch das Caldeira-Leggett-Modell zu beschreiben, mit dem entsprechenden $\alpha(\tau - \tau')$ sowie einer quadratischen Abhängigkeit von der Phasendifferenz:

$$S_{\text{shunt}} = \frac{1}{8} \int d\tau \int d\tau' \alpha_s(\tau - \tau') [\varphi(\tau) - \varphi(\tau')]^2 \quad (749)$$

$$\alpha_s(\tau - \tau') = \frac{\hbar^2/e^2}{2\pi R_s} \left(\frac{1}{\tau - \tau'} \right)^2$$

Siehe Gleichungen (714) und (721). Durch Vergleich von α_s mit α_{CL} , Gl. (721), identifiziert man:

$$\eta = \hbar \frac{\hbar/e^2}{4R_s} = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{2\pi\hbar/e^2}{4R_s} = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{R_K}{4R_s} = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{h/(2e)^2}{R_s} \quad (750)$$

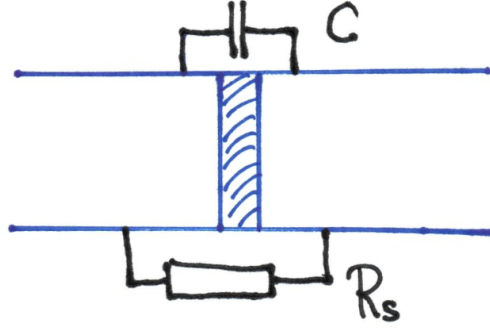


Fig. 27.2

Im vorletzten Schritt haben wir $R_K = h/e^2 \approx 25,8 \text{ k}\Omega$, die Von-Klitzing-Konstante, eingeführt. Der letzte Schritte suggeriert, dass hier $h/(2e)^2$ die relevante Widerstandsskala ist – mit “ $2e$ ” der Cooperpaar-Ladung.²⁴ In der Tat kann man das Analogon zu dem dimensionlosen Parameter α , Gl. (736), einführen:

$$\alpha = \eta \cdot \frac{q_0^2}{2\pi\hbar} \rightarrow \frac{\hbar}{2\pi} \frac{h/4e^2}{R_s} \cdot \frac{(2\pi)^2}{2\pi\hbar} = \frac{h/4e^2}{R_s} \quad (751)$$

Hier haben wir $q_0 \rightarrow 2\pi$ verwendet, was die Analyse der Quantenkohärenz im periodischen Potential ($I = 0$) nahelegt – auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden kann.

[c] *Anmerkung: klassischer Grenzfall.* Im Rahmen der Näherung (746) und unter Vernachlässigung jeglicher Dissipation folgt sofort die folgende klassische Bewegungsgleichung:

$$m\ddot{\varphi} = -U'(\varphi) \quad (752)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\hbar^2 C}{4e^2} \ddot{\varphi} = \frac{\hbar}{2e} (I - I_c \sin \varphi)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\hbar C}{2e} \ddot{\varphi} + I_c \sin \varphi = I$$

$$\rightarrow \frac{\hbar C}{2e} \ddot{\varphi} + \frac{\hbar \dot{\varphi}/2e}{R_s} + I_c \sin \varphi = I \quad (753)$$

$$\Leftrightarrow C\dot{V} + \frac{V}{R_s} + I_c \sin \varphi = I, \quad \hbar \dot{\varphi} = 2eV$$

Im vorletzten Schritt haben wir einen Shunt-Widerstand berücksichtigt. Wie gesagt, die Josephson-Relation $\hbar \dot{\varphi} = 2eV$ ist ein Nebenprodukt der Herleitung der effektiven Wirkung. Die Bewegungsgleichung (753) ist auch als RSJ-Modell bekannt (RSJ = Resistively Shunted Junction).

[d] *Anmerkung: Quasiteilchentunneln.* Wie oben diskutiert, wird der dissipative Anteil des Quasiteilchen-Tunneln durch folgende Wirkung beschrieben (α -Term in Gl. (745)):

$$S_{T,\text{diss}} = 2 \int d\tau \int d\tau' \alpha(\tau - \tau') \sin^2 \left(\frac{\varphi(\tau) - \varphi(\tau')}{4} \right) \quad (754)$$

²⁴Bestimmte dünne metallische Filme sind bei tiefen Temperaturen entweder supraleitend oder isolierend, wobei der einzige bestimmende Parameter der Normalwiderstand zu sein scheint: Der Supraleiter-Isolator-Übergang findet bei $R_N \approx 6,5 \text{ k}\Omega$ statt; siehe Jaeger et al., Ref. 22.

Wir hatten auch bereits erwähnt, dass $\alpha(\tau - \tau')$ nur im Grenzfall $|\Delta_1| = |\Delta_2| = 0$ die Caldeira-Leggett-Form hat. Allgemein findet man:

$$\alpha(\tau) = \frac{\hbar^2}{2\pi e^2 R_N} \frac{|\Delta_1||\Delta_2|}{\hbar^2} K_1\left(\frac{|\Delta_1\tau|}{\hbar}\right) K_1\left(\frac{|\Delta_2\tau|}{\hbar}\right) \quad (755)$$

$K_1(\cdot)$ bezeichnet die modifizierte Bessel-Funktion. Alternativ kann man dies wie folgt ausdrücken (vgl. Gl. (719)):

$$\alpha(\tau) = \frac{\hbar}{e} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I_{qp}(\omega) [-b(-\omega)] e^{-\omega|\tau|} \quad (756)$$

Die Funktion $I_{qp}(\omega)$ hängt nicht nur von der Frequenz, sondern auch von der Temperatur ab. Insbesondere ist $I_{qp}(eV/\hbar)$ der Quasiteilchen-Tunnelstrom bei vorgegebener Spannung V ; siehe Fig. 27.3 sowie Tinkham, Chap. 3.8.4. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt:

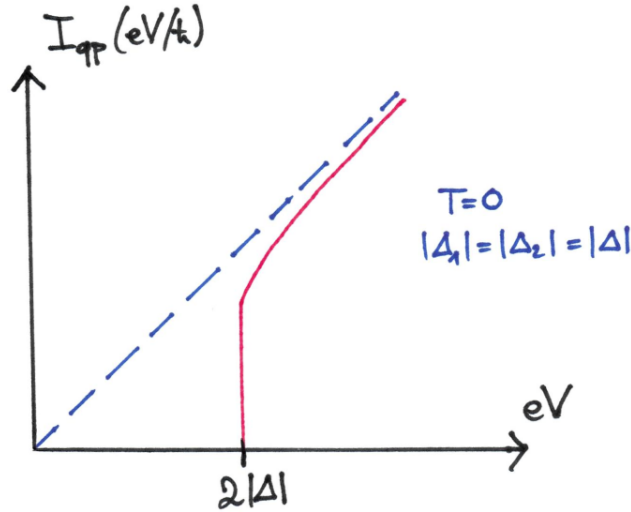


Fig. 27.3

$$\begin{aligned} \beta(\tau) &= -\frac{\hbar^2}{2\pi e^2 R_N} \frac{|\Delta_1||\Delta_2|}{\hbar^2} K_0\left(\frac{|\Delta_1\tau|}{\hbar}\right) K_0\left(\frac{|\Delta_2\tau|}{\hbar}\right) \\ &= \frac{\hbar}{e} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I_c(\omega) [-b(-\omega)] e^{-\omega|\tau|} \end{aligned} \quad (757)$$

Die Funktion $I_c(\omega)$ hängt mit dem kritischen (Supra-)Strom durch den Josephson-Kontakt zusammen; vgl. Ambegaokar et al., 1984.