

Zur Gültigkeit der Jarzynskigleichung in Quantensystemen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von
Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels
eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.)

angenommene Dissertation von

Herrn Roman Nolte,

geboren am 21.6.1979 in Jena

Gutachter : Andreas Engel

Zweitgutachterin/-gutachter : Martin Holthaus

Tag der Disputation : 20.11.2009

Zusammenfassung

Die 1997 entdeckte Jarzynskigleichung [1] gehört zu einer Reihe neuer Theoreme der Nichtgleichgewichtsthermodynamik. Nicht nur handelt es sich um eine Gleichung, die eine wesentlich strengere Aussage tätigt, als es der zweite Hauptsatz der Thermodynamik tut, welcher als Spezialfall in ihr enthalten ist, sie bringt auch Prozessgrößen von gleichgewichtsfernen Prozessen mit Gleichgewichtsgrößen in einen bis dahin nicht gekannten Zusammenhang. Insbesondere bei der Untersuchung von sehr kleinen Systemen ist ihr und den verwandten Fluktuationstheoremen in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit zuteil geworden, da dort die sonst oft vernachlässigten Fluktuationen zunehmend wichtiger werden. Ähnliches gilt für die Beschreibung mikrobiologischer Vorgänge, die zwar oft stationär, aber selten im thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden.

Allerdings stellt sich gerade bei kleinen Systemen die Frage nach der Gültigkeit der Gleichung für den Quantenfall. Doch obwohl mittlerweile umfassende Beweise für recht allgemeine klassische Systeme vorliegen, herrscht gerade hier Unklarheit und es gibt sehr widersprüchliche Aussagen, die auf unterschiedlichen Definitionen und Interpretationen der quantenmechanischen Entsprechungen der Ausdrücke in der Gleichung fußen. Einfache Beispielsysteme, an denen man die verschiedenen Auffassungen überprüfen und die dazugehörigen Implikationen verstehen kann, fehlten bisher.

In dieser Arbeit werden nun zwei solcher Beispielsysteme betrachtet und überprüft, welche Ansätze zu welchen Konsequenzen führen, inwiefern sich die Ergebnisse von den klassischen Resultaten unterscheiden und welche der besonderen Eigenschaften von Quantensystemen einen Einfluss auf das Ergebnis haben.

Summary

Discovered in 1997, the Jarzynski equation is one of several new theorems of nonequilibrium thermodynamics. Not only this equation makes a more severe statement than the second law of thermodynamics, it does also relate process quantities from processes far from equilibrium to equilibrium quantities. In particular during the investigation of very small systems there has been drawn much attention to this equation and the related fluctuation theorems during the last years. Something similar applies for the description of microbiological processes which take place often stationary but rarely in thermodynamical equilibrium.

However, especially according to small systems the question of the validity of the equation in the quantum case emerges. Though meanwhile quite comprehensive proofs concerning classical systems have been found, for that case uncertainty and contradictory statements exist, founding on different definitions and interpretations of the quantum analogon of expressions of the equation. Simple examples on which the different approaches can be tested, are so far missing.

In this work two such examples are investigated and it is examined, how the results differ from their classical counterparts and which properties of quantum systems influence the result.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Summary	3
1. Einleitung	7
2. Grundlagen	9
2.1. Theoreme der Nichtgleichgewichtsthermodynamik	9
2.2. Jarzynskigleichung	11
2.3. Quantensysteme und die Jarzynskigleichung	13
3. Oszillatorbeispiel	15
3.1. Modell und Motivation	15
3.2. Methode der doppelten Energiemessung	18
3.3. Konstruktion eines $e^{-\beta W}$ -Operators	19
3.4. Grenzfall des instantanen Frequenzsprunges	21
3.5. Diskussion	25
4. Expansion eines Photonengases	27
4.1. Modell und Motivation	27
4.2. Expansion klassischer Gase	28
4.3. Ideales Gas mit Planckverteilung	32
4.4. Photonengas als Medium	36
4.5. Berechnung im Rahmen klassischer Elektrodynamik	37
4.6. Diskussion	46
5. Gesamtzusammenfassung	49
A. Berechnung des Jarzynskimittels für die Effusion eines relativistischen Gases	51
B. Hohlraummoden	55
B.1. Definitionen	55
B.2. Reflexion von Hohlraummoden	58
B.3. Von Hohlraummoden verrichtete Arbeit	59
Literaturverzeichnis	65
Lebenslauf	67

Selbständigkeitserklärung	69
Veröffentlichungen zu dieser Dissertation	71
Danksagung	73

1. Einleitung

Beispiele aktueller Forschung aus dem Bereich der Nano- und Biowissenschaften berühren immer häufiger Bereiche der Thermodynamik, in denen die korrekte Beschreibung großer Fluktuationen zunehmend relevant wird [2]. Diese schon seit einigen Jahren anhaltende Entwicklung gab eine Reihe neuer Impulse für die Forschung im Bereich der Nichtgleichgewichtsthermodynamik, welche dazu führten, dass eine Reihe neuer Theoreme entdeckt wurden und auf großes Interesse stießen. Eines dieser Theoreme ist die so genannte Jarzynskigleichung [1]. Sie verspricht, die freie Energie verschiedener Zustände durch wiederholte Messung der Arbeit, die während des Übergangs zwischen diesen verrichtet wird, ermitteln zu können. Und zwar auch dann, wenn die Übergänge selbst gleichgewichtsferne Prozesse sind. Obwohl die Anzahl der nötigen Messungen oft abschreckend hoch ist, gilt diese neue Möglichkeit immer noch als eine in manchen Situationen vorzuziehende Alternative.

Die Tatsache, dass die Jarzynskigleichung besonders bei sehr kleinen Systemen und bei solchen, bei denen die relevanten Energien in der Größenordnung von $k_B T$ liegen, eine Praxisrelevanz besitzt, führt dazu, dass sich fast automatisch die Frage stellt, ob die Gleichung auch in Fällen, in denen Quanteneigenschaften eine wesentliche Rolle spielen, gültig ist. Aber obwohl ihre Gültigkeit für eine große Zahl klassischer Systeme hergeleitet werden konnte, ist die Übertragung dieser Herleitung auf Quantensysteme nicht einfach. Die bisher erhaltenen Resultate sind zumindest umstritten, weil oft nicht klar ist, was überhaupt die richtige Formulierung der Jarzynskigleichung für Quantensysteme ist, die man herleiten will.

Zu dieser Verwirrung trägt nicht unmaßgeblich bei, dass es kaum einfache Beispiele aus dem Bereich der Quantenmechanik oder solche, bei denen zumindest einige Quanteneigenschaften eine Rolle spielen, gibt, die man auf die Gültigkeit der Gleichung untersucht hat. Das Ziel dieser Arbeit ist, dies nachzuholen.

Zu diesem Zweck wird zuerst ein quantenmechanischer harmonischer Oszillator untersucht, welcher sich eignet, die verschiedenen Formulierungen des quantenmechanischen Äquivalentes der Jarzynskigleichung anzuwenden und ihre Unterschiede zu verstehen. Danach wird die Expansion eines Photonengases betrachtet. Zur Gültigkeit der Jarzynskigleichung für die Expansion eines idealen Gases existieren bereits Ergebnisse, insbesondere in [3] und eine Erweiterung der Zahl der Beispiele zu expandierenden Gasen bietet sich an. Zusätzlich gibt es Hinweise, dass im Falle eines Photonengases das Photonbunching, ein Effekt, der aus den bosonischen Eigenschaften der Photonen resultiert, von entscheidender Bedeutung für die Theoreme der Nichtgleichgewichtsthermodynamik ist

1. Einleitung

[4]. Rechnungen unter verschiedenen Herangehensweisen, die bis auf diesen Effekt klassisch bleibt, sollte dazu beitragen, diesen besonderen Einfluss besser zu verstehen.

Die Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut.

In **Kapitel 1** wird die kurz zusammengefaßt, was Gegenstand dieser Arbeit ist und unter welchem Hintergrund die Untersuchungen stattfinden.

Kapitel 2 beinhaltet eine Vorstellung der Jarzynskigleichung und der Fluktuationstheoreme. Neben einem kurzen geschichtlichen Abriss wird kurz auf die Zusammenhänge dieser Theoreme untereinander eingegangen. Einige existierende Experimente werden vorgestellt und es wird ausführlich besprochen, welche besonderen Probleme und Erwartungen gerade für Quantensysteme zusätzlich auftauchen.

Das **Kapitel 3** beschäftigt sich mit dem ersten der angesprochenen Beispiele, einem quantenmechanischen harmonischen Oszillator veränderlicher Frequenz. Nach einer genauen Beschreibung des Systems wird hier nach einer kurzen Wiederholung der klassischen Ergebnisse vorgerechnet, zu welchem Resultat die verschiedenen Ansätze, die Jarzynskigleichung für Quantensysteme zu formulieren, jeweils führen.

In **Kapitel 4** wird das andere Beispielsystem, die Expansion eines Photonengases ausführlich untersucht. Zuerst wird dabei im Rahmen klassischer Elektrodynamik vorgegangen, was allerdings nur numerische Aussagen ermöglicht. Anschließend werden analytische Rechnungen präsentiert, die eine Weiterführung der Arbeiten zur Expansion von Teilchengasen darstellen. Hierbei wird verdeutlicht, welche Rolle genau das Photonenbunching und damit die bosonischen Eigenschaften der Strahlung für die Gültigkeit der Jarzynskigleichung haben.

Am Ende werden in **Kapitel 5** die einzelnen Ergebnisse noch einmal zusammengefasst und zueinander in Verhältnis gesetzt.

2. Grundlagen

2.1. Theoreme der Nichtgleichgewichtsthermodynamik

Nachdem dem Verhalten kleiner Systeme in den letzten Jahren zunehmend mehr Aufmerksamkeit geschenkt wurde, hat sich gezeigt, dass besonders die Nichtgleichgewichtsthermodynamik solcher Systeme für ihre korrekte Beschreibung von besonderem Interesse ist. Denn erstens rückt die Größenordnung der sonst unberücksichtigten zufälligen Fluktuationen immer weiter an jene der eigentlich untersuchten Größen heran. Zweitens werden auch die relevanten Zeitskalen zunehmend kürzer, oft so kurz, dass man Zeiten, in denen das System aufgrund von Fluktuationen nicht im Gleichgewichtszustand ist, nicht mehr vernachlässigen kann, wie man es oft bei makroskopischen Systemen tut. Drittens sind gerade bei biologischen Vorgängen innerhalb von Zellen oder auf Zellmembranen stationäre Nichtgleichgewichtszustände überpräsent. Um all dies auch quantitativ korrekt zu beschreiben, reichen die Mittel der Gleichgewichtsthermodynamik nicht mehr aus.

Entsprechend hat auch die Untersuchung solcher kleinen Systeme zu einigen neuen Theoremen geführt, welche das Verhalten bei Prozessen auch fernab des Gleichgewichts beschreiben können [5]. Allgemein werden sie eingeteilt in Nichtgleichgewichtsfuktuationstheoreme (*nonequilibrium fluctuation theorems*) und Nichtgleichgewichtstheoreme der Arbeit (*nonequilibrium work theorems*).

Die Fluktuationstheoreme beinhalten Aussagen über das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, mit der während eines Nichtgleichgewichtsprozesses eine zufällige Größe des Prozesse einen bestimmten positiven Wert annimmt und der Wahrscheinlichkeit, mit der sie einen negativen Wert gleichen Betrages annimmt. Verschiedene Fluktuationstheoreme ergeben sich, je nachdem, welche Zufallsgröße man betrachtet, was für Anfangs- und Endzustände man zulässt und wie man ggf. den Einfluss eines Wärmebades beschreibt.

Die ersten Fluktuationstheoreme wurden formuliert nachdem 1993 bei Ergebnissen von Simulationen im Rahmen der Moleküldynamik [6] entsprechende Abhängigkeiten aufgetaucht waren. Evans und Searles formulierten ein Fluktuationstheorem für Prozesse, die in einem Gleichgewichtszustand starten, jedoch in einem Nichtgleichgewichtszustand enden können [7], Gallavoti und Cohen formulierten eines für stationäre Nichtgleichgewichtszustände [8].

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \ln \frac{P(\sigma)}{P(-\sigma)} = \frac{\sigma}{k_B T} \quad (2.1)$$

2. Grundlagen

Dieses auch steady-state-FT genannte Theorem, behandelt Prozesse, die das Verhalten eines Systems in einem stationären Zustand beschreiben, ohne zu verlangen, dass das System sich irgendwann in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. σ , ursprünglich als *phase space compression factor* bezeichnet, ist im Wesentlichen die Entropieproduktionsrate für den untersuchten stationären Zustand, ermittelt über den Zeitraum t . $P(\sigma)$ ist die Wahrscheinlichkeit, mit der unter dem Einfluss der zufälligen Fluktuationen, die über den Zeitraum τ stattfinden, genau eine mittlere Entropieproduktionsrate σ gemessen werden kann, wenn man das Experiment einmal stattfinden lässt. Da stationäre Nichtgleichgewichtszustände insbesondere bei der Beschreibung biologischer Prozesse von besonderer Bedeutung sind, kommt ihm hierfür eine besondere Bedeutung zu.

Das Fluktuationstheorem beinhaltet, dass für jede mögliche Entropieproduktionsrate, die verschieden von Null ist, die Wahrscheinlichkeit, dass das System Entropie produziert, größer ist als jene, dass Entropie vernichtet wird. Daraus folgt sofort ein positiver Erwartungswert für die mittlere Entropieproduktionsrate des stationären Zustandes, womit der zweite Hauptsatz als Spezialfall in dem Fluktuationstheorem enthalten ist. Allerdings geht die Aussage des FT über diesen hinaus.

Im Laufe der Zeit hat sich gezeigt, dass viele der Fluktuationstheoreme sich auseinander herleiten lassen und es keine fundamentalen neuen Aussagen ergibt, wenn man verschiedene Arten von Wärmebädern betrachtet.

$$\frac{P_f(W)}{P_r(-W)} = \exp\left(\frac{W - \Delta F}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Ein Beispiel, welches kaum Ansprüche an die Art des Wärmebades stellt, ist das Crooks'sche Fluktuationstheorem (2.2). Man betrachtet einen Prozess, genannt Vorwärtsprozess, der im Gleichgewicht startet, aber in einem Nichtgleichgewichtszustand enden darf, und die dabei verrichtete Arbeit W . Der Anfangs- bzw. Endzustand ist dabei durch einen Satz äußerer Kontrollparameter bestimmt, die bei dem Prozess geändert werden. Anschließend betrachtet man einen analogen Prozess, genannt Rückwärtsprozess, der aus dem thermodynamischen Gleichgewicht bei den Parametern des Endzustandes zu einem Zustand mit den Parametern des Anfangszustandes führt, wobei die Änderung dieser Parameter, das benutzte Protokoll, genau umgekehrt abläuft. $P_f(W)$ ist dann die Wahrscheinlichkeit, dass die Arbeit W während des Vorwärtsprozesses verrichtet wird, $P_r(-W)$ entsprechend die Wahrscheinlichkeit, dass die Arbeit $-W$ während des Rückwärtsprozesses verrichtet wird. ΔF ist der Unterschied der freien Energie des Anfangszustandes des Vorwärtsprozesses und des Anfangszustandes des Rückwärtsprozesses. [9]. Das Crooks'sche Fluktuationstheorem ist anwendbar, sobald das betrachtete System mikroskopisch reversibel ist.

Betrachtet man die Größe der dissipierten Arbeit $W_{diss} = W - \Delta F$, so ergibt sich analog zum steady-state-FT sofort eine positive mittlere dissipierte Arbeit während des

Prozesses und damit eine im Erwartungswert positive Entropieproduktion. Auch hier ist also der zweite Hauptsatz direkt enthalten.

2.2. Jarzynskigleichung

Das wohl bekannteste der Nichtgleichgewichtsarbeitstheoreme ist die Jarzynskigleichung, benannt nach Cristopher Jarzynski, der sie 1997 formulierte [1, 10]. Wie auch bei den Fluktuationstheoremen ist die Grundlage der Betrachtung ein thermodynamisches System, das sich entsprechend eines vorgegebenen Protokolls verändert. Wo die Fluktuationstheoreme jedoch Aussagen über Wahrscheinlichkeiten tätigen, behandelt die Jarzynskigleichung einen Mittelwert.

Die Gleichung lautet

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F} . \quad (2.3)$$

Hier ist ΔF die Differenz der freien Energie von Anfangs- und Endzustand des betrachteten Prozesses, W die während des Prozesses verrichtete Arbeit, eine Zufallsgröße und die Mittelung findet über alle möglichen mikroskopischen Realisierungen statt. Die Gleichung behandelt nur Fälle, in denen sich das System zu Anfang in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit der inversen Temperatur β befindet. Da keine Bedingung an die Art der Prozessführung gestellt wird, endet der Prozess üblicherweise nicht im Gleichgewicht. Die freie Energie ist eine Gleichgewichtsgröße. Für die Differenz der freien Energie wird deshalb als Endzustand ein thermodynamisches Gleichgewicht mit der selben Temperatur und Parameterwerten, die das Ende des betrachteten Protokolls entsprechen, herangezogen. Tatsächlich befindet sich das System am Ende einer Realisierung des Prozesses jedoch üblicherweise nicht in einem Gleichgewichtszustand, da die Relation explizit auch für Prozesse fernab des Gleichgewichts gelten soll. Der Zustand, welcher für die freie Energie des Endzustandes benutzt wird, ist also jener, zu dem das System nach einer Realisierung in Kontakt zu einem Wärmebad der Temperatur β^{-1} relaxieren würde.

Nunmehr hat sich gezeigt, dass die Jarzynskigleichung sich aus dem Crooks'schen Fluktuationstheorem ergibt. Der Beweis soll hier kurz skizziert werden.

Schreibt man Gleichung (2.2) um, so erhält man

$$P_r(-W) = P_f(W) \exp\left(\frac{\Delta F - W}{k_B T}\right) . \quad (2.4)$$

Integriert man nun über alle möglichen Werte der Arbeit, so ergibt sich

$$1 = \exp\left(\frac{\Delta F}{k_B T}\right) \int dW P_f(W) \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right) . \quad (2.5)$$

Das mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung des Vorwärtsprozesses gewichtete Integral entspricht dem Mittelwert der Gleichung (2.3). Denn dieser kann als Mittelwert über alle

2. Grundlagen

Trajektorien, welche für ein im Gleichgewicht startendes System während des Prozesses in Frage kommen, als Mittelwert über die Verteilung des Vorwärtsprozesses verstanden werden.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik kann nicht nur aus den Fluktuationstheoremen, sondern auch aus der Jarzynski-Gleichung hergeleitet werden. Aus (2.3) ergibt sich

$$\langle e^{-\beta(W-\Delta F)} \rangle = 1 \quad (2.6)$$

Wendet man wieder Jensens Ungleichung an, erhält man

$$\langle W - \Delta F \rangle \geq 0 \quad (2.7)$$

$$\langle \Delta S \rangle \geq 0 \quad (2.8)$$

Eine formal der Jarzynskigleichung recht ähnliche Formulierung wurde bereits mehrere Jahrzehnte zuvor von Bochkov und Kuzovlev veröffentlicht [11]. Allerdings war die Resonanz auf diese Arbeiten damals vergleichsweise gering. Eine genauere Diskussion der Unterschiede und Gemeinsamkeiten findet sich in [12].

Es gibt bereits eine Reihe von Experimenten, die die Gültigkeit der Gleichung für bestimmte Fälle zeigen. Besonders im Rahmen von RNA-Strängen und den Arbeiten, welche beim Strecken derselben verrichtet werden, konnten erfolgreich Versuche unternommen werden. [13, 14, 15]

Vor allem anderen erhofft man sich von der Gleichung eine neue Möglichkeit, die freie Energie bestimmter Zustände zu bestimmen, ohne ebendiese Zustände durch quasistatische Änderungen herbeizuführen, indem man aus dem Logarithmus der linken Seite der Gleichung (2.3) einen Schätzer konstruiert und mehrfach die Arbeit bei dem gleichen Prozess abseits des Gleichgewichts bestimmt. Benutzt wurde dies bereits erfolgreich in numerischen Simulationen [16].

Zwar zeigt dieser Schätzer aufgrund der Art der Mittelwertbildung eine sehr schlechte Konvergenz, jedoch gibt es bereits mehrere Arbeiten, die sich mit einer Wahl eines für diesen Schätzer besonders günstigen Protokolls beschäftigen oder anderweitig versuchen, dieser Probleme Herr zu werden.

Nunmehr gibt es kaum noch Zweifel an der Gültigkeit der Jarzynskigleichung oder der Fluktuationstheoreme für klassische Systeme. Verallgemeinerungen beider für Quantensysteme wurden zwar bereits seit längerem versucht, jedoch gibt es bis jetzt keine klare allgemein akzeptierte Aussage.

2.3. Quantensysteme und die Jarzynskigleichung

Da die Fluktuationstheoreme und die Jarzynskigleichung vor allem im Bereich der Beschreibung kleiner Systeme ihre besondere Bedeutung haben, liegt es nahe, sie auf Systeme anzuwenden, bei denen Quanteneigenschaften eine besondere Rolle spielen. Es ist jedoch nicht so einfach, die Theoreme direkt zu übertragen, obwohl schon mehrfach entsprechende Versuche unternommen wurden [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29].

Die Fluktuationstheoreme behandeln gerade Nichtgleichgewichtsprozesse und oft auch stationäre Nichtgleichgewichtszustände. Dies schränkt die Nutzung von Größen, die nur im thermodynamischen Gleichgewicht eine feste Bedeutung haben, deutlich ein. Eine Größe, die davon nicht betroffen ist, ist die Arbeit, welche auch in der Jarzynskigleichung eine Rolle spielt. Nun könnte man meinen, dadurch gäbe es keine Probleme bei der Anwendung der Gleichung und bei der korrekten Zuordnung der in der Gleichung vorkommenden Größen. Nur ist die Arbeit als quantenmechanische Größe leider nicht klar definiert [29], es gibt sehr verschiedene quantenmechanische Ausdrücke, die im klassischen Limes mit der Arbeit übereinstimmen, je nachdem, welches System genau betrachtet wird, jedoch durchaus zu verschiedenen Resultaten führen können. Während also bei klassischen Systemen die Aussage der Jarzynskigleichung nahezu immer klar ist, führen die verschiedenen Ausdrücke, die im klassischen Grenzfall die Arbeit ergeben, auch zu verschiedenen Formulierungen der Jarzynskigleichung für Quantensysteme.

Ein weiteres Problem ist die Frage nach der korrekten Übersetzung der in den Fluktuationstheoremen enthaltenen Wahrscheinlichkeiten bzw. des in der Jarzynskigleichung enthaltenen Mittelwertes auf den Quantenfall. Es existieren sowohl Ansätze, den Mittelwert als quantenmechanischen Erwartungswert zu interpretieren, als auch, ihn als Mittel über Übergangswahrscheinlichkeiten der Eigenzustände der Hamilton-Operatoren von Anfangs- und Endzustand zu betrachten. Auch hier ergibt sich in jedem Fall der richtige klassische Limes.

Weitere Unterschiede in der Formulierung können sich ergeben, wenn man verschiedene Methoden berücksichtigt, wie ein Quantensystem mit einem Wärmebad interagieren kann. Jedoch beschränken sich bisher die meisten Versuche einer Anwendung der Gleichung auf Systeme, bei denen während des Prozesses keinerlei Interaktion mit einem Wärmebad erlaubt ist. Doch bereits ohne diese zusätzliche Komponente herrscht keine Einigkeit.

Je nachdem, wie man genau vorgeht, erhält man verschiedene Formulierungen der quantenmechanischen Äquivalente von Jarzynskigleichung und Fluktuationstheoremen.

3. Oszillatorbeispiel

3.1. Modell und Motivation

Wenn man die Gültigkeit der Jarzynskigleichung an Beispielen quantenmechanischer Systeme untersuchen will, so ist es sinnvoll, nach möglichst geeigneten Beispielen zu suchen. Sie sollten in allen anderen Aspekten vollständig bekannt sein, zwar alle wesentlichen Eigenschaften aufweisen, die von besonderem Interesse sind, sonst jedoch möglichst einfach sind. Außerdem sollten sie erwarten lassen, dass eine exakte analytische Antwort auf die Frage existiert, welche Form einer Übertragung der Jarzynskigleichung auf Quantensysteme gültig bleibt.

Nicht nur im Rahmen der Quantenmechanik ist der harmonische Oszillator ein vielfach untersuchtes System, was nicht zuletzt daran liegt, dass er viele dieser Eigenschaften aufweist. Die Struktur seiner Energieeigenzustände lässt hoffen, dass eine analytische Lösung gefunden werden kann und trotz der bestechenden Einfachheit des Systems besitzt es alle relevanten Eigenschaften, die ein Quantensystem von einem klassischen System unterscheiden, sofern man Mehrteilchensysteme nicht berücksichtigt.

Für eine Untersuchung bezüglich der Jarzynskigleichung ist es notwendig, zwei Systeme mit bekannter freier Energie als Anfangs- und Endpunkt zu wählen und einen Prozess zu suchen, der das eine System in das andere überführt. Eine mögliche solche Wahl wäre jeweils ein harmonischer Oszillator als Anfangs- und Endzustand, wobei sich beide in der Frequenz unterscheiden. Der Prozess müsste dann die Änderung der Frequenz beschreiben. Und um genau solch ein System soll es im Folgenden gehen.

Der Vereinfachung wegen wird für den Rest des Kapitels $\hbar = 1$ gesetzt. Man betrachte einen harmonischen Oszillator der Masse $m = 1$ und der Frequenz ω_0 , der sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur β^{-1} befindet. Für die freie Energie gilt somit :

$$F_0 = \frac{\omega_0}{2} + \frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta\omega_0}) . \quad (3.1)$$

Die Frequenz wird im Laufe des Prozesses auf einen Wert ω_1 verändert. Die dabei verrichtete Arbeit ist jene, die für das Jarzynski-Mittel benutzt wird.

Um das System möglichst einfach zu halten, soll der Prozess ohne einen Kontakt zu einem Wärmebad stattfinden. Damit ist der Prozessablauf selbst deterministisch, die

3. Oszillatorbeispiel

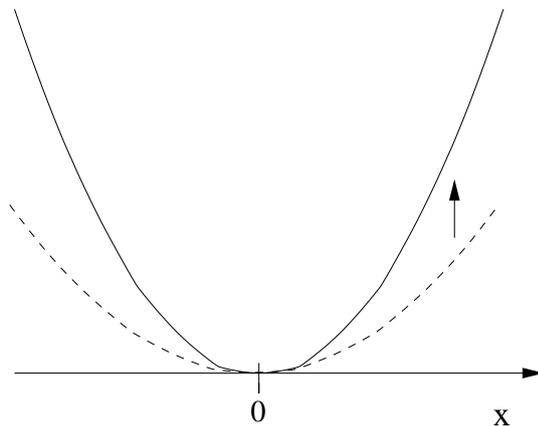


Abbildung 3.1.: Veränderung des Potentials während des Prozesses.

eigentlichen Zufallsgrößen beschreiben ausschließlich die Startposition. Eine Ausnahme bildet nur die später vorgestellte Methode der doppelten Energiemessung. Deshalb kann man auch den gesamten Mittelungsprozess auf einen solchen über die Startposition zurückführen, anstatt die während des Prozesses stattfindende Interaktion mit dem Wärmebad ebenfalls berücksichtigen zu müssen. Ebenjene Startposition, ein harmonischer Oszillator in thermodynamischem Gleichgewicht ist außerdem bekannt und leicht handhabbar. Schlussendlich kann ohne ein angekoppeltes Wärmebad die verrichtete Arbeit auch leicht mit der deutlich zugänglicheren Energie des Systems in Verbindung gebracht werden.

Der Oszillator muss also vor Beginn des Prozesses vom Wärmebad abgekoppelt werden. Diese Annahme scheint auch angemessen, wenn man bedenkt, dass besonders Prozesse weitab vom Gleichgewicht von Interesse sind und eventuelle Relaxationszeiten durchaus deutlich größer als die relevanten Zeitskalen des untersuchten Modells sein können. Außerdem entspricht ein solches System besser den bisherigen Versuchen die Jarzynskigleichung für Quantensysteme zu beweisen und ist gut geeignet, um die im letzten Abschnitt genannten Probleme zu untersuchen. Wenn der Prozess von $t = 0$ bis $t = \tau$ läuft, dann ist eine mögliche Zeitabhängigkeit von Frequenz bzw. Hamiltonoperator

$$\omega^2(t) = \omega_0^2 + (\omega_1^2 - \omega_0^2) \frac{t}{\tau} \quad (3.2)$$

bzw.

$$\hat{H}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \frac{\omega^2(t)}{2} \hat{x}^2. \quad (3.3)$$

Die Differenz der freien Energie von Anfangs- und Endzustand ist dann

$$\Delta F = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\sinh \frac{\beta \omega_1}{2}}{\sinh \frac{\beta \omega_0}{2}} \quad (3.4)$$

Das klassische Analogon zu diesem System findet sich als Beispiel bei adiabatischer Prozessführung [31] und leicht abgewandelt, aber allgemeiner in [12]. Als Beispiel für das allgemeine Vorgehen soll der Beweis aus [31] noch einmal skizziert werden.

Für die Anfangsverteilung der Energie ist

$$\rho(E_0) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_0} \quad (3.5)$$

Solange die Veränderung der Frequenz langsam gegenüber den relevanten Zeitskalen der Schwingung geschieht, hängt die Energie des Endzustandes nicht von der genauen Startposition, sondern nur von der Startenergie ab:

$$\begin{aligned} E_1(E_0) &= \frac{\omega_1}{\omega_0} E_0 \\ W(E_0) &= \frac{\omega_1 - \omega_0}{\omega_0} E_0 \end{aligned}$$

Eingesetzt ergibt sich so

$$\rho(W) = \frac{\beta \omega_0}{\omega_1 - \omega_0} e^{-\frac{\beta \omega_0 W}{\omega_1 - \omega_0}} \theta(W) \quad (3.6)$$

und damit

$$\begin{aligned} \beta^{-1} \ln \langle e^{-\beta W} \rangle &= \beta^{-1} \ln \int_0^\infty dW \frac{\beta \omega_0}{\omega_1 - \omega_0} e^{-\frac{\beta \omega_0 W}{\omega_1 - \omega_0} - \beta W} \\ &= \beta^{-1} \ln \frac{\omega_1}{\omega_0} . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Dies entspricht der klassischen Differenz der freien Energien.

$$\Delta F_{klass} = \beta^{-1} \ln \frac{\omega_1}{\omega_0} \quad (3.8)$$

Numerische Ergebnisse, die die Gültigkeit auch für nichtadiabatische Prozessführung bestätigen, finden sich ebenfalls in [31].

Gerade die Einfachheit dieses Systems deutet an, dass man es weitestgehend ohne Näherungen, insbesondere ohne Störungsrechnung, auch mit einem quantenmechanischen harmonischen Oszillator untersuchen kann. Somit ist sichergestellt, dass keine wesentlichen Eigenschaften dieses Quantensystems von vornherein aus der Rechnung ausgeschlossen sind und man könnte hoffen, dass hieraus gewonnene Erkenntnisse auf andere quantenmechanische Systeme übertragbar sind.

3.2. Methode der doppelten Energiemessung

Bei einem System, welches keine Wärme mit der Umgebung austauschen kann, besteht die bei einem Prozess verrichtete Arbeit an diesem System aus der Differenz der Energie des Systems, jeweils am Anfang und am Ende. Und genau dies kann herangezogen werden, um auch für Quantensysteme einen Wert für die Arbeit zu erhalten, der entsprechend der Jarzynskigleichung zu mitteln ist.

$$W = E_m^{(1)} - E_n^{(0)} \quad (3.9)$$

Bei jeder Realisierung des Prozesses wird die Energie am Anfang und am Ende gemessen. Die Wahrscheinlichkeiten, mit denen das System sich zu Beginn in bestimmten Eigenzuständen mit der Energie $E_n^{(0)}$ des Hamiltonoperators befindet und die bedingten Wahrscheinlichkeiten, dass es danach in bestimmten Eigenzuständen mit Energie $E_m^{(1)}$ endet, werden benutzt, um die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Arbeit zu ermitteln. Für beide Messungen müssen natürlich die Eigenzustände und -werte verwendet werden, die dem Hamiltonoperator zum Zeitpunkt der Messung entsprechen. Mit diesen Messwerten kann dann der Mittelwert jeder Funktion f der Arbeit konstruiert werden :

$$\langle f(W) \rangle = \sum_n P_n^{(0)} \sum_m W_{mn} f(E_m^{(1)} - E_n^{(0)}) \quad (3.10)$$

So ist auch möglich, einen Ausdruck für $e^{-\beta W}$ zu konstruieren. Diese Methode wurde von Kurchan in [18] eingeführt und auch in [19, 20, 21, 26, 27] benutzt.

Mit dieser Interpretation lässt sich die Gültigkeit der Jarzynskigleichung für eine recht umfangreiche Klasse von Problemen beweisen, zu denen auch das angesprochene System gehört. Es ist nicht viel mehr notwendig als eine unitäre Zeitentwicklung des Systems während des Prozesses, dann kann man den im letzten Abschnitt skizzierten Beweis direkt übertragen.

Eine Eigenschaft dieser Methode ist, dass die bei jeder einzelnen Realisierung des Versuchs die gemessene Arbeit nicht mehr ausschließlich von den Startbedingungen abhängen kann. Die Projektion auf die Eigenzustände des Hamiltonoperators des Systems am Ende des Prozesses führt zu einem weiteren zufälligen Einfluss, der im klassischen Analogon keinerlei Entsprechung hat.

Im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Temperatur β^{-1} befindet sich das System zu Beginn mit einer Wahrscheinlichkeit

$$P_n^{(0)} = e^{\beta(E_0 - E_n^{(0)})} \quad (3.11)$$

in einem zur Energie $E_n^{(0)}$ gehörenden Energieeigenzustand $\psi_n^{(0)}$.

Wenn die Zeitentwicklung des Systems durch einen unitären Operator $\hat{U}(t)$ beschrieben wird, ist die bedingte Wahrscheinlichkeit, eine Energie $E_m^{(1)}$ mit Eigenzustand $\psi_m^{(1)}$ am

Ende des Prozesses zu messen, wenn man zu Beginn bereits eine Energie $E_n^{(0)}$ erhalten hat,

$$P_{mn} = |\langle \psi_m^{(1)} | \hat{U}(\tau) | \psi_n^{(0)} \rangle|^2 . \quad (3.12)$$

Identifiziert man nun die verrichtete Arbeit wie angesprochen mit der Energiedifferenz $E_m^{(1)} - E_n^{(0)}$, so ergibt sich der Jarzynski-Mittelwert zu :

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \sum_n P_n^{(0)} \sum_m P_{mn} e^{-\beta \Delta E} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} &= e^{\beta F^{(0)}} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n^{(0)}} |\langle \psi_m^{(1)} | \hat{U}(\tau) | \psi_n^{(0)} \rangle|^2 e^{-\beta(E_m^{(1)} - E_n^{(0)})} \\ &= e^{\beta F^{(0)}} \sum_{n,m} \langle \psi_m^{(1)} | \hat{U}(\tau) | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | \hat{U}^\dagger(\tau) | \psi_m^{(1)} \rangle e^{-\beta E_m^{(1)}} \\ &= e^{\beta F^{(0)}} \sum_m e^{-\beta E_m^{(1)}} = e^{-\beta \Delta F} . \end{aligned} \quad (3.14)$$

3.3. Konstruktion eines $e^{-\beta W}$ -Operators

Die übliche Vorgehensweise zur Untersuchung der Eigenschaften einer physikalischen Größe eines Quantensystems besteht darin, den dazugehörigen Operator zu suchen und dessen Eigenschaften festzustellen und zu interpretieren. Ein allgemeiner Arbeitsoperator existiert nicht. Im vorliegenden Fall, in dem das System während des Prozesses keine Wärme mit der Umgebung austauschen kann, entspricht die verrichtete Arbeit der Differenz der Energien von Anfangs- und Endzustand. Diese Energien sind assoziiert mit den jeweiligen Hamiltonoperatoren. Um besser mit den Energien verschiedener Zeitpunkte hantieren zu können, ohne immer zeitabhängige Zustände mitführen zu müssen, ist es sinnvoll, die Rechnung im Heisenbergbild durchzuführen. Der Operator, welcher der angesprochenen Energiedifferenz entspricht, ist

$$\hat{\Delta E} = \hat{U}^\dagger(\tau) \hat{H}(\tau) \hat{U}(\tau) - \hat{H}(0) . \quad (3.15)$$

Benutzt man diesen Ausdruck, um die Arbeit zu repräsentieren, so lautet der Jarzynski-Mittelwert :

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \text{Tr} \left(\hat{\rho}_0 e^{-\beta(\hat{U}^\dagger(\tau) \hat{H}(\tau) \hat{U}(\tau) - \hat{H}(0))} \right) \quad (3.16)$$

$\hat{\rho}_0$ ist hierbei der Dichteoperator, der dem thermodynamischen Gleichgewicht zu Beginn des Prozesses entspricht.

Dagegen gilt für die Differenz der freien Energie

3. Oszillatorbeispiel

$$\begin{aligned}
 e^{-\beta\Delta F} &= e^{\beta F^{(0)}} \text{Tr} \left(\hat{U}^\dagger(\tau) e^{-\beta\hat{H}(\tau)} \hat{U}(\tau) \right) \\
 &= e^{\beta F^{(0)}} \text{Tr} \left(e^{-\beta\hat{H}(0)} e^{-\beta(\hat{U}^\dagger(\tau)\hat{H}(\tau)\hat{U}(\tau))} e^{\beta\hat{H}(0)} \right) \tag{3.17}
 \end{aligned}$$

$$= \text{Tr} \left(\hat{\rho}_0 e^{-\beta(\hat{U}^\dagger(\tau)\hat{H}(\tau)\hat{U}(\tau))} e^{\beta\hat{H}(0)} \right) \tag{3.18}$$

Es ist aber im Allgemeinen

$$e^{-\beta(\hat{U}^\dagger(\tau)\hat{H}(\tau)\hat{U}(\tau)-\hat{H}(0))} \neq e^{-\beta\hat{U}^\dagger(\tau)\hat{H}(\tau)\hat{U}(\tau)} e^{\beta\hat{H}(0)}. \tag{3.19}$$

Eine Ausnahme tritt nur ein, wenn der Kommutator der Hamiltonoperatoren zu den verschiedenen Zeiten verschwindet. Dann wird entsprechend der Baker-Hausdorff-Campbell-Formel [32] die Ungleichung (3.19) zu einer Gleichung und die Jarzynskigleichung ist erfüllt.

Der Einfachheit halber wird ab nun $\hat{H}(0)$ als \hat{H}_0 und $\hat{H}(\tau)$ als \hat{H}_1 geschrieben.

Für die meisten Belange, die nicht die Jarzynskigleichung oder die Fluktuationstheoreme betreffen, führen beide Vorgehensweisen zum gleichen Resultat. Dies liegt daran, dass in der Regel nur der Mittelwert der Arbeit oder, falls man auch Schwankungen um diesen Mittelwert betrachten will, ihre Varianz für weitere Rechnungen herangezogen werden. Beide Größen sind jedoch nicht davon abhängig, ob man den Mittelwert als quantenmechanischen Erwartungswert zu einem Operator versteht oder ob man ihn als Mittelwert aus den möglichen Messwerten der Energie versteht. Dies kann schnell demonstriert werden.

Geht man vom Operatoransatz aus, so erhält man

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{W} \rangle &= \sum_n P_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{U}^\dagger(\tau) \hat{H}_1 \hat{U}(\tau) - \hat{H}_0 | \psi_n^{(0)} \rangle \\
 &= \sum_n P_n^{(0)} \left(\sum_m W_{mn} \langle \psi_m^{(1)} | \hat{H}_1 | \psi_m^{(1)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(0)} \rangle \right) \\
 &= \sum_n P_n^{(0)} \left(\sum_m W_{mn} E_m^{(1)} - E_m^{(0)} \right) \\
 \langle \hat{W}^2 \rangle &= \sum_n P_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | (\hat{U}^\dagger(\tau) \hat{H}_1 \hat{U}(\tau) - \hat{H}_0)^2 | \psi_n^{(0)} \rangle \\
 &= \sum_n P_n^{(0)} \left(\left(\sum_m W_{mn} (E_m^{(1)})^2 \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{U}^\dagger(\tau) \hat{H}_1 \hat{U}(\tau) \hat{H}_0 + \hat{H}_0 \hat{U}^\dagger(\tau) \hat{H}_1 \hat{U}(\tau) | \psi_n^{(0)} \rangle \right) + (E_m^{(0)})^2 \right) \\
 &= \sum_n P_n^{(0)} \left(\sum_m W_{mn} (E_m^{(1)} - E_m^{(0)})^2 \right). \tag{3.20}
 \end{aligned}$$

Vergleicht man mit (3.10), so erkennt man sofort den Ausdruck, der sich mit der Methode der doppelten Energiemessung für die beiden ersten Momente der Arbeit ergibt.

Da auch der zweite Hauptsatz nur Aussagen über ein erstes Moment trifft, ist er ebenfalls betroffen und behält seine Gültigkeit in beiden Fällen.

3.4. Grenzfall des instantanen Frequenzsprunges

Für den Grenzfall $\tau \rightarrow 0$, bei dem man sich weitest möglich vom quasistatischen Vorgang entfernt, kann man die Differenz explizit ausrechnen.

Das klassische Analogon fällt für einen instantanen Frequenzsprung nicht mehr in den Bereich adiabatischer Prozesse, für den die Gültigkeit der Jarzynskigleichung im Abschnitt 3.1 hergeleitet wurde. Jedoch kann man dies leicht nachholen. Da ein klassisches Teilchen bei so einem Sprung seinen Ort nicht ändert, ist die verrichtete Arbeit nur vom Ort abhängig:

$$W(x) = \frac{1}{2} x^2 (\omega_1^2 - \omega_0^2) \tag{3.21}$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für den Ort beträgt

$$\rho(x) = \omega_0 \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} e^{-\beta \frac{\omega_0^2 x^2}{2}}. \tag{3.22}$$

3. Oszillatorbeispiel

Und damit erhält man

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int dx \omega_0 \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} e^{-\beta \frac{\omega_0^2 x^2}{2} - \beta x^2 \frac{\omega_1^2 - \omega_0^2}{2}} \quad (3.23)$$

$$= \int dx \omega_0 \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} e^{-\beta \frac{\omega_1^2 x^2}{2}} \quad (3.24)$$

$$= \frac{\omega_0}{\omega_1}. \quad (3.25)$$

Ein Vergleich mit (3.8) zeigt, dass auch für dieses klassische System die Jarzynskigleichung erfüllt ist.

Der Zeitentwicklungsoperator wird in diesem Fall zum Einheitsoperator und somit gilt

$$\omega(\tau) \rightarrow \omega_0 + (\omega_1 - \omega_0)\theta(\tau) \quad (3.26)$$

$$\hat{U}^\dagger(\tau) \hat{H}_1 \hat{U}(\tau) - \hat{H}_0 \rightarrow \hat{H}_1 - \hat{H}_0 \quad (3.27)$$

$$\hat{U}^\dagger(\tau) \hat{H}_1 \hat{U}(\tau) - \hat{H}_0 \rightarrow \frac{\omega_1^2 - \omega_0^2}{2} \hat{x}^2. \quad (3.28)$$

Der Dichteoperator eines harmonischen Oszillators im thermodynamischen Gleichgewicht ist bekannt [33]:

$$\hat{\rho}_0(x, x') = \sqrt{\frac{\omega_0}{\pi} \tanh \frac{\beta \omega_0}{2}} \quad (3.29)$$

$$\exp\left(-\frac{\omega_0}{4} \left((x+x')^2 \tanh \frac{\beta \omega_0}{2} - (x-x')^2 \coth \frac{\beta \omega_0}{2} \right)\right) \quad (3.30)$$

So ergibt sich :

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int dx \hat{\rho}_0(x, x) e^{-\frac{\beta}{2}(\omega_1^2 - \omega_0^2)x^2} \quad (3.31)$$

$$= \sqrt{1 + \beta \frac{\omega_1^2 - \omega_0^2}{2\omega_0} \coth \frac{\beta \omega_0}{2}} \quad (3.32)$$

Vergleicht man nun dieses Ergebnis mit (3.4), so stellt man fest, dass sich beide Ausdrücke für beliebige Werte von β widersprechen.

Für die vorgenommene Rechnung wurde $\hbar = 1$ gesetzt. Dies führt dazu, dass sich der klassische Grenzfall als Grenzfall hoher Temperatur zeigt, während im Falle niedriger Temperaturen die Quanteneigenschaften am deutlichsten ausgeprägt sind.

Erst im klassischen Limes $\beta \rightarrow 0$ nähern sich beide Ausdrücke einander an. Dann gilt

$$\Delta F = \frac{1}{\beta} \left[\ln \frac{\omega_1}{\omega_0} + \frac{\beta^2}{24} (\omega_1^2 - \omega_0^2) + \mathcal{O}(\beta^4) \right] \quad (3.33)$$

$$\frac{1}{\beta} \ln \langle e^{-\beta \Delta E} \rangle = \frac{1}{\beta} \left[\ln \frac{\omega_1}{\omega_0} + \frac{\beta^2}{24} (\omega_1^2 - \omega_0^2) \frac{\omega_0^2}{\omega_1^2} + \mathcal{O}(\beta^4) \right], \quad (3.34)$$

3.4. Grenzfall des instantanen Frequenzsprunges

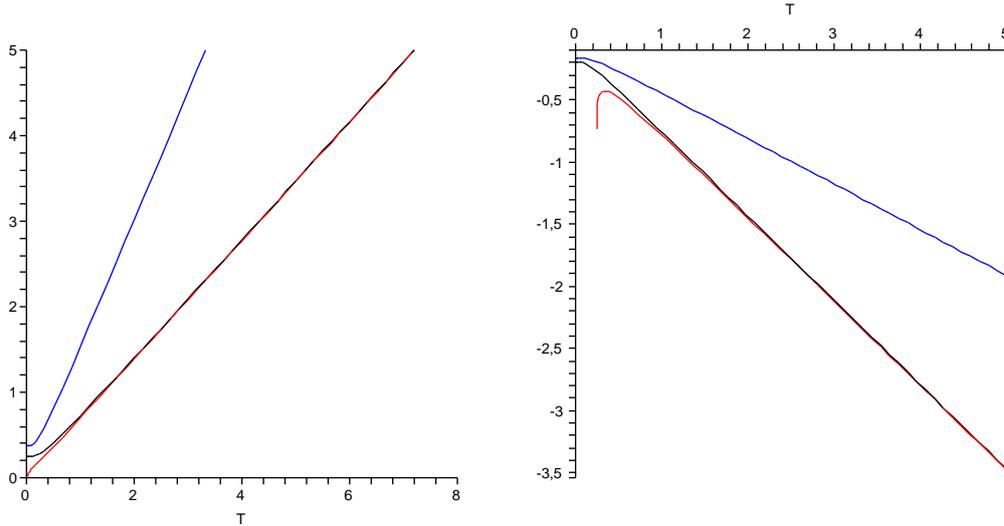


Abbildung 3.2.: Darstellung der Differenz der freien Energie (schwarz), der mittleren verrichteten Arbeit (blau) und des Ausdrucks, der nach der Jarzynskigleichung mit ΔF übereinstimmen müsste (rot) für verschiedene Temperaturen. Die linke Darstellung entspricht dabei dem Sprung von $\omega_0 = 0,5$ nach $\omega_1 = 1$, die rechte dem Sprung nach $\omega_1 = 0,25$.

ein Unterschied existiert also bereits in der zweiten Ordnung in β .

Im Fall kleiner Temperaturen zeigt sich der Unterschied erwartungsgemäß besonders deutlich. Für $\beta \rightarrow \infty$ ergibt sich aus den Gleichungen (3.4) und (3.31) ein Verhalten wie

$$\Delta F \sim \frac{\omega_1 - \omega_0}{2} + \frac{1}{\beta} (e^{-\beta\omega_0} - e^{-\beta\omega_1}) \quad (3.35)$$

$$\ln \langle e^{-\beta\Delta E} \rangle \sim \frac{1}{2\beta} \ln \left(1 + \beta \frac{\omega_1^2 - \omega_0^2}{2\omega_0} \right). \quad (3.36)$$

Die Temperaturabhängigkeit ist im Plot 3.2 exemplarisch dargestellt. Für den Fall $\omega_1 > \omega_0$ konvergiert der aus der Jarzynskigleichung erhaltene Ausdruck für $T \rightarrow 0$ gegen 0, für $\omega_1 < \omega_0$ divergiert er sogar für Temperaturen unterhalb einer Grenztemperatur β_c^{-1} , die sich aus Gleichung (3.31) ergibt.

$$\frac{1}{\beta_c} \tanh\left(\frac{\beta_c \omega_0}{2}\right) = \frac{\omega_0^2 - \omega_1^2}{2\omega_0} \quad (3.37)$$

Eine anschauliche Erklärung für diese Divergenz kann man erhalten, wenn man sich den Grenzfall $\beta \rightarrow \infty$ anschaut. In diesem Grenzfall ist nur der Grundzustand besetzt. Dies ist in Plot 3.3 noch einmal dargestellt. Hier konvergiert der Dichteoperator gegen einen Wert, der unabhängig von der Temperatur ist

3. Oszillatorbeispiel

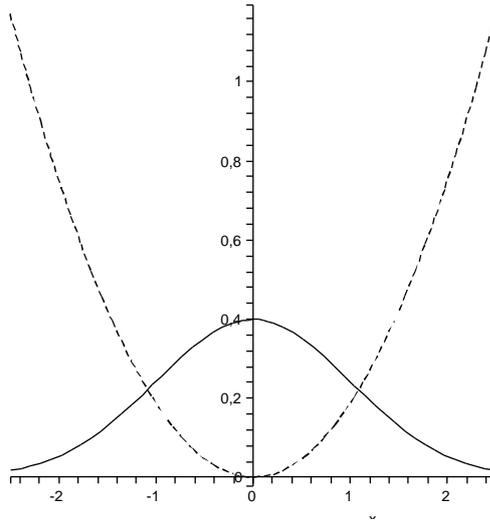


Abbildung 3.3.: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte im Grundzustand und ortsabhängige Energiedifferenz bei einem Sprung von $\omega_0 = 0,5$ nach $\omega_1 = 1$.

$$\hat{\rho}_0(x, x) \rightarrow \sqrt{\frac{\omega_0}{\pi}} e^{-\omega_0 x^2} = |\psi_0^{(0)}(x)|^2 \quad (3.38)$$

Wenn man mit diesem Dichteoperator den Erwartungswert von $\langle e^{-\beta W} \rangle$ für $\omega_1 > \omega_0$ berechnet (3.28), ist sofort ersichtlich, dass das Ergebnis für zu große β divergieren muss.

Im klassischen Fall findet für $\beta \rightarrow \infty$ eine Lokalisation bei $x = 0$ statt, durch die keine Arbeit verrichtet wird und das Problem nicht auftaucht. Bei der doppelten Energiemessung geht der Startzustand zwar ebenfalls in den Grundzustand zu ω_0 über, da jedoch die Projektion auf die Eigenzustände zu ω_1 auch nicht verschwindende Übergangswahrscheinlichkeiten ergibt, bleiben auch für $\omega_1 < \omega_0$ immer positive Werte für die verrichtete Arbeit möglich. Dies führt dazu, dass sich im Mittel der von der Jarzynski-Gleichung vorhergesagte Wert ergeben kann. Die eben diskutierte Abweichung von der Jarzynski-Gleichung taucht also nur auf, wenn die Arbeit durch einen Operator entsprechend der Differenz der Hamiltonoperatoren ausgedrückt wird.

Eine direkte Umsetzung der Arbeit als Messgröße in einen Operator mittels der Operatoren der Energien des Systems zu Beginn und am Ende des Prozesses ist also nicht mit der Gültigkeit der Jarzynski-Gleichung vereinbar. Dennoch scheint es sinnvoll, zu fragen, ob es denn überhaupt einen Operator gibt, der in der Rolle, die dem Operator der Arbeit zugeordnet ist, die Gültigkeit der Jarzynski-Gleichung herstellt. Es soll also für einen solchen Operator \hat{A} gelten :

$$\langle e^{-\beta \hat{A}} \rangle = e^{-\beta \Delta F} . \quad (3.39)$$

Präzisiert für den Fall des harmonischen Oszillators, der instantan seine Frequenz ändert, ist dies gleichbedeutend mit

$$\mathrm{Tr} e^{-\beta\hat{A}} e^{-\beta\hat{H}_0} = \mathrm{Tr} e^{-\beta\hat{H}_1} \quad (3.40)$$

Vorgeschlagen für einen solchen Operator wurde in [11, 29]

$$\hat{A} = -\frac{1}{\beta} \ln T_{>} \exp \left(- \int_0^\beta ds e^{s\hat{H}_0} (\hat{H}_1 - \hat{H}_0) e^{-s\hat{H}_0} \right). \quad (3.41)$$

Hierbei bezeichnet $T_{>}$ das zeitgeordnete Produkt. Im vorliegenden Fall gelangt man mit Hilfe der Baker-Hausdorff-Campbell-Formel auf folgenden Operator \hat{A} :

$$\hat{A} = \frac{\omega_1^2 - \omega_0^2}{2} \left[a \hat{p}^2 + b \hat{x}^2 + ic (\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x}) \right], \quad (3.42)$$

Die reellen Konstanten können dann als Entwicklung in β angegeben werden :

$$\begin{aligned} a &= \frac{\beta^3}{3} + \frac{\beta^5}{30}(\omega_0^2 + \omega_1^2) \\ &\quad + \frac{\beta^7}{1890} \left[11(\omega_0^4 + \omega_1^4) - 10\omega_0^2\omega_1^2 \right] + \mathcal{O}(\beta^9) \\ b &= -\beta - \frac{\beta^3}{6}(\omega_0^2 + \omega_1^2) - \frac{\beta^5}{45}(\omega_0^4 + \omega_1^4 + \omega_0^2\omega_1^2) \\ &\quad - \frac{\beta^7}{3780} \left[13(\omega_0^6 + \omega_1^6) - (\omega_0^4\omega_1^2 + \omega_0^2\omega_1^4) \right] + \mathcal{O}(\beta^9) \\ c &= -\frac{\beta^2}{2} - \frac{\beta^4}{12}(\omega_0^2 + \omega_1^2) - \frac{\beta^6}{90}(\omega_0^4 + \omega_1^4) + \mathcal{O}(\beta^8). \end{aligned} \quad (3.43)$$

Dieser Operator ist jedoch nicht hermitesch. Obwohl er also den von der Jarzynskigleichung erwarteten Mittelwert liefert, kann er nicht zu einer Observablen wie der Arbeit gehören und wäre somit fehl am Platze als Ersatz für einen Operator der Arbeit.

3.5. Diskussion

Es ist offensichtlich, dass die Probleme, die die quantenmechanische Interpretation der Arbeit immer noch verursacht, selbst bei diesem einfachen Beispiel von größter Bedeutung für die Nichtgleichgewichtsthermodynamik ist. Versteht man die Arbeit einfach als Differenz zweier Messgrößen, so gilt die Jarzynskigleichung. Dies ist nicht weiter überraschend, lassen sich doch mit dieser Interpretation die Strukturen vieler klassischer Beweise übernehmen. Dann ist das gebildete Mittel jedoch kein quantenmechanischer Erwartungswert mehr. Man mittelt nur noch makroskopische Messgrößen. Sämtliche Quanteneigenschaften finden nur noch in Form der Übergangsmatrix Eingang in das Ergebnis. Entsprechend sind die Bedingungen, die sich für die Gültigkeit der Jarzynskigleichung bei diesem Ansatz ergeben, nicht besonders streng. Sobald die Entwicklung

3. Oszillatorbeispiel

des Systems bei Veränderung der äußeren Parameter durch einen unitären Operator beschrieben werden kann, folgt sofort die Gültigkeit. Allerdings führt die doppelte Messung auch dazu, dass die Arbeit, welche dann später zur Mittelwertbildung herangezogen wird, nicht mehr eine reine Funktion der Startbedingungen ist. Das ist eine Konsequenz der mehrfachen Messung.

Versucht man hingegen, statt über die Messwerte der Energien zu mitteln, das entsprechende Mittel durch die Benutzung von Hamiltonoperatoren der Zeiten, zu denen sonst die Messung erfolgen würde, zu erhalten, so ergibt sich ein deutlich anderes Ergebnis. Dieses widerspricht der Jarzynskigleichung, auch wenn ein explizites Ergebnis nur für den gleichgewichtsfernen Grenzfall $\tau \rightarrow 0$ analytisch angegeben werden kann. Zwar stimmen beide Resultate für $\beta \rightarrow 0$ überein, doch entspricht dies nur dem klassischen Grenzfall und sagt nichts darüber aus, ob es für Quantensysteme nicht doch noch zusätzlicher Korrekturen bedarf. Zumindest ist es sicher, dass eine Interpretation des Mittelwertes in der Jarzynskigleichung als quantenmechanischer Erwartungswert und eine geradlinige Umsetzung der Arbeit als Operator nicht zu einer Gleichung führt, die auch nur für dieses einfache System gilt.

Es ist jedoch nicht gelungen, entsprechend des Vorschlages [11, 29] einen Operator für die Arbeit als Messgröße zu entwerfen, welcher die gewünschten Eigenschaften hat. Deshalb bleibt als Ergebnis dieser Untersuchung nur, dass die Gültigkeit der Jarzynskigleichung von der quantenmechanischen Interpretation der Arbeit und des Mittelungsprozesses, welche in der Gleichung vorkommen, abhängen.

4. Expansion eines Photonengases

4.1. Modell und Motivation

Nachdem das doch recht übersichtliche Beispiel des harmonischen Oszillators ausgeschöpft ist, ist es an der Zeit, ein anderes Beispiel zu suchen. Mit den gewonnenen Erfahrungen bietet es sich an, sich auf Fälle zu konzentrieren, bei denen die während des Prozesses verrichtete Arbeit unumstritten feststeht. Nur so kann verhindert werden, dass die Frage nach der Gültigkeit der Jarzynskigleichung sich wieder auf die Frage der korrekten Umsetzung von Mittelungsvorgang und Arbeit zurückführen lässt. Gleichzeitig sollen natürlich weiterhin wesentliche Quanteneigenschaften auftreten.

Ein in dieser Hinsicht besonders interessantes System ist die Expansion eines Photonengases. Das Photonengas ist ein bereits ausführlichst untersuchtes Quantengas, für welches in vielen Situationen auch klassische Beschreibungen angewandt werden können.

Für ein ähnliches System, die Effusion eines Photonengases, wurde die Gültigkeit eines Fluktuationstheorems bereits demonstriert [4]. Die Betrachtungen aus [34] weiterführend, wird diese dort hergeleitet für zwei Teilchenreservoirs verschiedener Temperatur, die durch eine Öffnung für einen kurzen Zeitraum verbunden werden, in welchem sich die Eigenschaften der Reservoirs als konstant angenommen werden können. Hierbei wird zuerst je ein klassisches Gas verschiedener Dichte als Medium in beiden Volumina angenommen, danach eine Rechnung für ein Photonengas angestellt. Auch wenn sich letztere Rechnung nur auf den Austausch innerhalb eines sehr engen Frequenzintervalls beschränkt, werden doch wichtige Unterschiede im Vergleich zur Effusion klassischer Teilchen sichtbar. Insbesondere ist die Gültigkeit des FT nur dann möglich, wenn die Eigenschaft des Photonenbunchings, in diesem Bild ein Resultat der bosonischen Eigenschaften der Photonen, im Rahmen der Rechnung berücksichtigt wird. Dieses Resultat lässt hoffen, dass die Betrachtung von Systemen mit einem Photonengas als Medium tiefere Einblicke auf die Zusammenhänge zwischen der Nichtunterscheidbarkeit von Quantenteilchen und der Gültigkeit der Nichtgleichgewichtstheoreme hervorbringt.

Die Arbeiten zur Effusion wurden nunmehr erweitert um das ideale Gas relativistischer Teilchen als Medium [35], was mit dem Grenzfall ultrarelativistischer Teilchen den Unterschied zum Photonengas hauptsächlich auf die Quanteneigenschaften des Letzteren beschränken lässt.

Ähnlich ausführlich soll nun die Expansion eines Gases untersucht werden. Das zu betrachtende System soll ein Behälter mit einem Kolben sein, der es erlaubt, das qua-

4. Expansion eines Photonengases

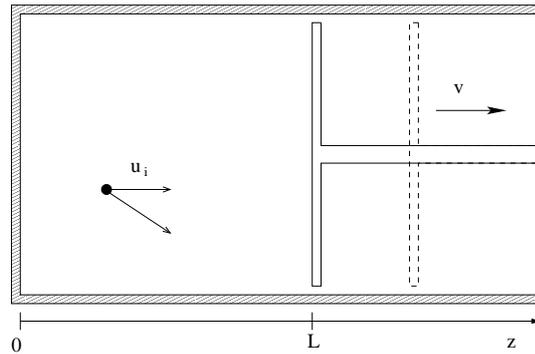


Abbildung 4.1.: Darstellung eines einzelnen repräsentativen Teilchens im Kolben bei zufälligem Startpunkt und zufälliger Richtung

derförmige Innenvolumen in einer Richtung zu variieren, wie in Plot 4.1 dargestellt. Das Volumen soll zu Beginn des Experimentes mit einer Hohlraumstrahlung im Gleichgewicht mit einer Temperatur β^{-1} gefüllt sein. Noch vor dem Beginn des Prozesses wird das dazugehörige Wärmebad abgekoppelt, so dass alle Wände und die Kolbenfläche für die betrachtete Zeit als ideale Spiegel anzusehen sind. Durch die Abkopplung kann es nicht zu einer Änderungen der Photonenzahl während des Prozesses kommen. Zwar ist die Photonenzahl immer noch eine Zufallsgröße, jedoch bleibt sie für jede einzelne mögliche Realisierung des Vorgangs konstant.

Der Kolben bewegt sich für die Dauer des Vorgangs mit einer konstanten Geschwindigkeit v . Die Abmessungen des Behälters zum Startzeitpunkt werden mit L für die Bewegungsrichtung des Kolbens und mit L_{\perp} für die anderen beiden Richtungen bezeichnet.

Der Übersichtlichkeit halber wird $c = \epsilon_0 = 1$ gesetzt.

4.2. Expansion klassischer Gase

Zum besseren Verständnis ist es sinnvoll, einen Blick auf die bereits existierenden Arbeiten zur Expansion klassischer idealer Gase zu werfen. Die Herleitung für die Expansion eines klassischen nichtrelativistischen Gases findet sich in [3], die Bearbeitung des relativistischen Gegenstücks in [36]. Aufgrund der besonderen thematischen Verbindung sollen beide Rechnungen in diesem Abschnitt skizziert werden, um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum Photonengas anschließend herausstellen zu können.

Begonnen wird mit dem nichtrelativistischen Fall.

Für ein klassisches ideales Gas existieren keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Dementsprechend trägt jedes Teilchen separat zu W und ΔF bei und dies zu den

gleichen Bedingungen. Die Beiträge zur Arbeit, die jedes einzelne Teilchen leistet, sind also unabhängige, identisch verteilte Zufallsgrößen. Dies kann genutzt werden, um die Jarzynskigleichung (2.3) eines N -Teilchen-Systems auf die Behandlung eines einzelnen Teilchens zurückzuführen :

$$\langle \langle e^{-\beta W_1} \rangle \rangle^N = (e^{-\beta \Delta F_1})^N \quad (4.1)$$

Hierbei bezeichnet der Index 1 die Größen, die zu einem repräsentativen Teilchen gehören. Die Größen, über die zu mitteln ist, sind der zufällige Startpunkt innerhalb des Volumens und die zufällige Startgeschwindigkeit. Da für die verrichtete Arbeit nur die Bewegung in Richtung des Kolbens von Interesse ist und die Wahrscheinlichkeitsverteilung für Startposition und -geschwindigkeit für die drei Koordinatenachsen unabhängig voneinander ist, wird nur die Bewegung in Richtung dieser einen Koordinate berücksichtigt.

Da die Masse der Teilchen und die Temperatur keinen Einfluss auf die Rechnung besitzt, wird beides gleich eins gesetzt. Für die Startentfernung vom Kolben wird eine Gleichverteilung angenommen, die Startgeschwindigkeit wird aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung gezogen :

$$\langle e^{-W_1} \rangle = \frac{\int dz \int du e^{-u^2/2} e^{-W(z,u)}}{\int dz \int du e^{-u^2/2}} \quad (4.2)$$

Nun ist die verrichtete Arbeit in Abhängigkeit von Startentfernung und -geschwindigkeit auszurechnen. Bei jeder Reflexion am Kolben sinkt der Betrag der Geschwindigkeit in Kolbenrichtung um die doppelte Bewegungsgeschwindigkeit des Kolbens v . Die bei n Reflexionen verrichtete Arbeit ist also

$$W_1(n, u) = \frac{1}{2} ((\|u\| - 2nv)^2 - u^2) . \quad (4.3)$$

Die Anzahl der stattfindenden Reflexionen in Abhängigkeit von den Startbedingungen herzuleiten ist deutlich mühsamer, ebenso wie die Auswertung des Integrals (4.2). Beides soll hier nicht wiederholt werden. Am Ende ergibt sich jedoch die Jarzynskigleichung.

Ein wichtiges Ergebnis ist jedoch, dass für diese Ergebnis insbesondere die Beiträge relevant sind, die eine betragsmäßig besonders große Arbeit liefern und die dementsprechend unwahrscheinlich sind. Je kürzer man die Prozessdauer wählt und je schneller man den Kolben bewegt, desto größer sind die Geschwindigkeiten, die einen relevanten Beitrag liefern und den Mittelwert dominieren. Im Rahmen einer Näherung für sehr hohe Geschwindigkeiten des Kolbens für sehr kurze Zeiten liegt der Anteil des Phasenraums, der überhaupt einen Betrag zum Mittelwert liefert, bei etwa $\frac{1}{\sqrt{2\pi}Lv^2\tau} e^{-v^2/2}$, ist also verschwindend gering. Es ist demzufolge nicht möglich, die freien Parameter so zu wählen, dass die Beiträge mehrfach reflektierter Teilchen unwichtig werden, weil sie seltener auftreten.

4. Expansion eines Photonengases

Dieses Vorgehen ist zumindest zum Teil auch auf die Expansion eines idealen Gases relativistischer Teilchen übertragbar. Auch hier kann man das Problem auf genau die gleiche Weise auf die Beschreibung eines einzelnen Teilchens zurückführen, da auch hier die Beiträge zur Arbeit identisch und unabhängig verteilt sind. Auch hier nimmt die Jarzynskigleichung die Form (4.1) an.

Dann fangen jedoch bereits die Unterschiede an. Die bei einer Reflexion verrichtete Arbeit ist eine andere, die Geschwindigkeit in z -Richtung ändert sich auch nicht jedes Mal um den gleichen Betrag, womit für die Anzahl der Reflexionen die Impuls-komponenten senkrecht zur Bewegungsrichtung des Kolbens von Bedeutung sind und selbstverständlich ist die Geschwindigkeitsverteilung eine andere. Insbesondere der zweite Punkt erschwert eine Übertragung der Rechnung aus [3] erheblich.

Allerdings ist es bei relativistischen Teilchen nicht notwendig, Mehrfachreflexionen zu berücksichtigen, wenn man die Prozessdauer τ hinreichend kurz wählt. Zwar kann man als Lehre aus dem klassischen Fall ziehen, dass man Beiträge besonders energiereicher Teilchen nicht vernachlässigen sollte, jedoch existiert für ein relativistisches System eine obere Grenzgeschwindigkeit, die die Anzahl der Reflexionen beschränkt, unabhängig davon, wie groß die Energie eines Teilchens genau ist. Wählt man für die Dauer des Prozesses ein $\tau < 2L(1-v)^{-1}$, so ist es für kein Teilchen möglich, innerhalb der Prozessdauer mehr als ein Mal am Kolben reflektiert zu werden. In Zukunft werden nur noch Systeme betrachtet, die diese Bedingung erfüllen.

Nun zur Herleitung der Arbeit in Abhängigkeit von den Startposition und -geschwindigkeit des Teilchens. Wenn die Ruhemasse eines Teilchens m und sein Impuls vor der Reflexion $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ beträgt, lautet seine Geschwindigkeitskomponente in z -Richtung $u = p_z/E$ mit der Energie $E = \sqrt{m^2 + \vec{p}^2}$. Wenn man Energie und Impuls vor dem Stoß in das Bezugssystem des Kolbens transformiert, erhält man $E' = \gamma(E - vp_z)$ und $p'_z = \gamma(p_z - vE)$. Hierbei und im Folgenden ist $\gamma = 1/\sqrt{1-v^2}$. Bei der Reflexion verändert sich nur das Vorzeichen von p_z , so dass sich nach der Rücktransformation eine Energie von

$$\bar{E} = E\gamma^2(1 - 2vu + v^2) \quad (4.4)$$

ergibt. Eine Reflexion findet nur unter der Bedingung statt, dass das Teilchen innerhalb der Prozessdauer den Kolben überhaupt erreichen kann. Falls das Teilchen zu Beginn auf den Kolben zuffliegt, ist diese Bedingung äquivalent zu

$$z + u\tau \geq L + v\tau, \quad (4.5)$$

bewegt es sich zu Beginn in die entgegen gesetzte Richtung, lautet die Bedingung

$$-u\tau \geq L + z + v\tau. \quad (4.6)$$

Somit lautet die insgesamt verrichtete Arbeit

$$\begin{aligned} W = & -\theta(u)\theta(z - L + (u - v)\tau)2E\gamma^2v(u - v) \\ & -\theta(-u)\theta(-z - L - (u + v)\tau)2E\gamma^2v(-u - v). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Hierbei ist $\theta(z)$ die Heaviside-Funktion. Dies führt direkt auf

$$e^{-\beta W(\vec{r}, \vec{p})} = 1 + \theta(u)\theta(z - L + (u - v)\tau) (e^{-2\beta E v \gamma^2 (v-u)} - 1) \\ + \theta(-u)\theta(-z - L - (u + v)\tau) (e^{-2\beta E v \gamma^2 (v+u)} - 1) . \quad (4.8)$$

Die Startposition ist gleichverteilt, die Verteilung der Impulse ergibt sich aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für Ort und Impuls :

$$P(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \sqrt{m^2 + \vec{p}^2}} . \quad (4.9)$$

Aus der Normierungsbedingung folgt [37]

$$Z = V \frac{4\pi m^2}{\beta} K_2(\beta m) , \quad (4.10)$$

wobei K_2 die Bessel-Funktion zweiter Art mit imaginärem Argument ist. Um die Integration einfacher zu gestalten, ist es sinnvoll, die Phasenraumhälfte mit negativem u einer Transformation zu unterziehen, bei der bei z und u jeweils das Vorzeichen geändert wird.

Damit vereinfacht sich Gleichung (4.8) zu

$$e^{-\beta W(\vec{r}, \vec{p})} = 1 + \theta(u)\theta(z - L + (u - v)\tau) (e^{-2\beta E v \gamma^2 (v-u)} - 1) \quad (4.11)$$

Die Berechnung des Mittelwertes dieser Größe findet sich in **Anhang A** . Es ergibt sich

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 1 + \frac{\pi L_{\perp}^2 \tau}{Z \beta} 4v m^2 K_2(\beta m) . \quad (4.12)$$

Setzt man nun die Zustandssumme des Ausgangszustandes (4.10) ein, so erhält man

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 1 + \frac{v\tau}{L} . \quad (4.13)$$

Da sich die Phasenraumvolumina der Gleichgewichtszustände zur Temperatur β^{-1} von Anfangs- und Endzustand nur um den Faktor unterscheiden, um den das Volumen, welches dem Gas zur Verfügung steht, gewachsen ist, gilt

$$e^{-\beta \Delta F} = 1 + \frac{v\tau}{L} . \quad (4.14)$$

Die Jarzynskigleichung ist also für dieses System erfüllt.

4.3. Ideales Gas mit Planckverteilung

Die Beschreibung eines Photonengases für eine analoge Rechnung muss mehrere wesentliche Unterschiede gegenüber den soeben beschriebenen Fällen berücksichtigen. Einerseits ist die Anzahl der Photonen eine Zufallsgröße, die einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilung der resultierenden Arbeit hat, weswegen das Problem nicht wie in den zuvor genannten Rechnungen auf ein Einteilchenproblem zurückgeführt werden kann. Andererseits sind für das Energiespektrum, die freie Energie und die Photonenhäufigkeiten die bekannten Eigenschaften der Hohlraumstrahlung zu benutzen.

Im nächsten Abschnitt soll untersucht werden, was geschieht, wenn man ein Gas klassischer, nicht wechselwirkender Teilchen untersucht, welche sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen und deren Spektrum und mittlere Teilchendichte im thermodynamischen Gleichgewicht mit denen der Schwarzkörperstrahlung übereinstimmen. Solch ein Gas ist bis auf die Korrelationen, die den Effekt des Photonbunchings hervorrufen und in den bosonischen Eigenschaften der Photonen ihre Ursache haben, mit einem Photonengas identisch. Dieses Vorgehen erlaubt es, analog zu den Rechnungen in [4], den Einfluss des Bunchings zu quantifizieren, wenn man anschließend die Rechnungen auf ein Photonengas mit solchen Korrelationen ausweitet. Zu diesem Zweck wird den Teilchen eine Frequenz zugeordnet, die mit ihrem Impuls und ihrer Energie ebenfalls in dem von Photonen bekannten Zusammenhang steht.

Die freie Energie eines Photonengases ist bekannt. Und da das soeben postulierte Gas die im thermodynamischen Gleichgewicht im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften aufweist, ergibt sich auch die gleiche freie Energie.

$$F = -\frac{\pi^2}{45\hbar^3} \frac{V}{\beta^4} \quad (4.15)$$

Für den oben beschriebenen Expansionsprozess heißt das

$$e^{-\beta\Delta F} = e^{\frac{\pi^2 L_1^2 v \tau}{45\hbar^3 \beta^3}}. \quad (4.16)$$

Wieder stellt sich der Mittelwert $\langle e^{-\beta W} \rangle$ als ein Mittelwert über die Startbedingungen dar. Das Phasenraumvolumen eines Photons im Behälter wird zu diesem Zweck in Zellen der Größe h^3 unterteilt, deren Besetzung zu Beginn die zu berücksichtigenden Zufallsgrößen darstellen.

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \sum_{\{n_i\}} P(\{n_i\}) e^{-\beta W(\{n_i\})}. \quad (4.17)$$

Hierbei bezeichnet der Index i die jeweilige Zelle, n_i gibt die Besetzung derselben an und $P(\{n_i\})$ ist die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Besetzung aller Zellen.

Die Besetzung der einzelnen Zellen oder besser Moden ist unabhängig voneinander. Zwar befinden sich zu Beginn alle Moden in einem Gleichgewicht bei der Temperatur β^{-1} , jedoch ist keinerlei Wechselwirkung verschiedener Moden untereinander erlaubt. Der Beitrag zur Arbeit, den ein Teilchen bei der Reflexion leistet, ist für alle Teilchen einer Mode identisch. Deshalb vereinfachen sich sowohl Arbeit als auch Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P(\{n_i\}) = \prod_i P_i(n_i) ; W(\{n_i\}) = \sum_i W(n_i) = \sum_i n_i W_i . \quad (4.18)$$

Die Arbeit, die ein Teilchen leistet, ist von seiner Frequenz, seiner Anfangsentfernung vom Kolben und seiner Geschwindigkeit in z -Richtung u abhängig.

Erreicht ein Teilchen den Kolben mit positivem u und wird dort reflektiert, so beträgt seine Arbeit

$$W(u, \omega) = 2\hbar\omega v \frac{u - v}{1 - v^2} . \quad (4.19)$$

Dies ist der ultrarelativistischer Grenzfall der Reflexion eines klassischen Teilchens (4.4). Alternativ kann man dies auch mit Hilfe des relativistischen Dopplereffektes [38] herleiten, indem man ausrechnet, um welchen Faktor die Frequenz bei zweimaliger Benutzung des Dopplereffektes gestaucht wird und an die beiden erforderlichen Winkel aus u herleitet. Berücksichtigt man noch die Startposition, so erhält man für die Arbeit, die ein Teilchen in der Mode i verrichtet

$$W_i = -\theta(u)\theta(z_i - L + (u_i - v)\tau)2\hbar\omega_i(1 - v^2)^{-1}v(u_i - v) - \theta(-u)\theta(-z_i - L - (u_i + v)\tau)2\hbar\omega_i(1 - v^2)^{-1}v(-u_i - v) . \quad (4.20)$$

Eingesetzt ergibt sich

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \prod_i \sum_{n_i} P_i(n_i) e^{-\beta n_i W(\omega_i, z_i, u_i)} \quad (4.21)$$

$$= \exp \left(\sum_i \ln \left(\sum_{n_i} P_i(n_i) e^{-\beta n_i W(\omega_i, z_i, u_i)} \right) \right) . \quad (4.22)$$

An dieser Stelle ist es sinnvoll, eine Zustandsdichte einzuführen, um diese Gleichung in ein Integral umformen zu können. Entsprechend zufälliger Startpositionen gilt eine räumliche Gleichverteilung.

4. Expansion eines Photonengases

$$D(\omega, u) = \frac{1}{V} \sum_i \delta(\omega - \omega_i) \delta(u - u_i) \quad (4.23)$$

$$D(\omega, u) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\partial^2}{\partial u \partial \omega} \int dp^3 dV$$

$$\int dp^3 = \int_0^{p(\omega)} dp 2\pi p^2 \int_0^1 du$$

$$= 2\pi\hbar^3 \int_0^\omega d\omega' \omega'^2 \int_0^1 du$$

$$D(\omega, u) = \frac{\omega^2}{L_\perp^2 L 2\pi^2} \quad (4.24)$$

Die korrekte Zustandsdichte für ein Photonengas muss die Existenz zweier Polarisationszustände pro Koordinatensatz berücksichtigen. Der Einfachheit halber soll das Gleiche auch für das betrachtete Teilchengas gelten, auch wenn das Ergebnis dadurch nicht beeinflusst wird.

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \exp \left(\int_V d^3r \int_0^\infty d\omega \int_{-1}^1 du D(\omega, u) \ln \left(\sum_n P(\omega, n) e^{-\beta n W(\omega, z, u)} \right) \right) \quad (4.25)$$

Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung P eines klassischen idealen Gases kommt nur eine Poissonverteilung in Frage. Die Existenz diskreter Quantenzustände darf für ein solches Gas keinerlei Rolle spielen. Dies ist gewährleistet durch die Reproduktivität der Poissonverteilung. Diese mathematische Eigenschaft, die dafür sorgt, dass die Poissonverteilung erhalten bleibt, wenn man annimmt, dass jede Mode ihrerseits aus einer beliebigen Anzahl unabhängiger, ebenfalls Poissonverteilter Untermoden besteht, sorgt dafür, dass die Modenanzahl, die Polarisation und die Unterteilung des Phasenraums in Zellen der Größe h^3 die weitere Rechnung nicht beeinflussen. Der Parameter der Poissonverteilung ergibt sich allein aus dem zu erreichenden Spektrum und der gewünschten Energiedichte und ist durch beide Eigenschaften eindeutig festgelegt. Die Verteilung kann nur lauten :

$$P(\omega, n) = \frac{1}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^n n!} e^{-\frac{1}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)}} \quad (4.26)$$

Setzt man dies ein, so vereinfacht sich der Integrand zu

$$\begin{aligned}
 \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} P(n, \omega) e^{-\beta n W(\omega, z, u)} \right) &= \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^n n!} e^{-(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1}} e^{-\beta n W(\omega, z, u)} \right) \\
 &= \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{e^{-\beta W(\omega, z, u)}}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right)^n e^{-(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1}} \right) \\
 &= \ln \left(e^{-(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1}} e^{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1} e^{-\beta W(\omega, z, u)}} \right) \\
 &= \frac{e^{-\beta W(\omega, z, u)} - 1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \tag{4.27}
 \end{aligned}$$

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \exp \left(\int_V d^3 r \int_0^{\infty} d\omega \int_{-1}^1 du D(\omega, u) \frac{e^{-\beta W(\omega, z, u)} - 1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \tag{4.28}$$

Das Integral lässt sich wieder vereinfachen, indem man den den Anteil negativer u auf eine größere Startentfernung abbildet. So muss nur noch eine der θ -Funktionen der Arbeit mitgeführt werden.

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \exp \left(L_{\perp}^2 \int_{-L}^L dz \int_0^{\infty} d\omega \int_0^1 du \frac{\omega^2}{2\pi^2} \frac{e^{\beta \theta (z-L+(u-v)\tau)} 2\hbar \omega (1-v^2)^{-1} v(u-v) - 1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \tag{4.29}$$

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \exp \left(\frac{L_{\perp}^2}{2\pi^2} \int_0^{\infty} d\omega \omega^2 \int_v^1 du (u-v)\tau \frac{e^{\beta 2\hbar \omega (1-v^2)^{-1} v(u-v)}}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \tag{4.30}$$

Mit der Substitution $x = \beta \hbar \omega$ erhält man

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \exp \left(\frac{L_{\perp}^2}{2\pi^2 \beta^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} dx x^2 \int_v^1 du (u-v)\tau \frac{e^{2x(1-v^2)^{-1} v(u-v)}}{e^x - 1} \right) \tag{4.31}$$

An dieser Stelle ist es sinnvoll, das Ergebnis in v zu entwickeln. Zuerst soll die v -Abhängigkeit der unteren Grenze berücksichtigt werden. Sei

$$f(u) = (u-v)\tau \frac{e^{2x(1-v^2)^{-1} v(u-v)} - 1}{e^x - 1} \tag{4.32}$$

Dann gilt

$$\int_v^1 f(u) du = \int_0^1 f(u) du + v f(u)|_{u=0} + \frac{v^2}{2} \frac{df}{du} \Big|_{u=0} + \mathcal{O}(v)^3 \tag{4.33}$$

Da $f(u)$ an der Stelle $u = 0$ selbst von dritter Ordnung in v ist, lautet die Entwicklung des Gesamtausdruckes in v

4. Expansion eines Photonengases

$$\langle e^{-\beta W_{ges}} \rangle = \exp \left(\int_0^1 du \int_0^\infty dx \frac{L^2}{2\beta^3 \hbar^3 \pi^2 c^3} x^2 \tau(u-v) (e^x - 1)^{-1} \right) \quad (4.34)$$

$$(2vXu + 2v^2(-x + x^2u^2) + \mathcal{O}(v^3)) \quad (4.35)$$

$$\langle e^{-\beta W_{ges}} \rangle = \exp \left(\frac{L^2 \tau}{\beta^3 \hbar^3 \pi^2} \left(v \frac{\pi^4}{45} + v^2 \left(-\frac{\pi^4}{30} + 6\zeta(5) \right) + \mathcal{O}(v^3) \right) \right) \quad (4.36)$$

Der lineare Anteil des Exponenten ist genau der Ausdruck, der von der Jarzynskigleichung vorhergesagt wird (4.16). Es bleibt jedoch zumindest ein von Null verschiedener Term zweiter Ordnung in v übrig, der der Gleichung widerspricht. Für ein klassisches ideales Gas, dessen Spektrum und Energiedichte der von Hohlraumstrahlung entspricht, ist die Jarzynskigleichung also nicht erfüllt.

4.4. Photonengas als Medium

Nun also gilt es, die Rechnung noch einmal für ein echtes Photonengas zu wiederholen. Bis Gleichung (4.25) ist das Vorgehen identisch. Allein bei der Anzahl der Photonen innerhalb einer Mode ergibt sich aus den Besetzungszahlen für Bosonen eine andere Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Start im thermodynamischen Gleichgewicht. Statt (4.26) hat man also nun

$$P(\omega, n) = (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) e^{n\beta \hbar \omega} \quad (4.37)$$

Hiermit erhält man über

$$\sum_n P(n) e^{-\beta n W} = \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta(\hbar \omega + W)}} \quad (4.38)$$

den Ausdruck

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \exp \left(\int_V d^3 r \int_0^\infty d\omega \int_{-1}^1 du D(\omega, u) \ln \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta(\hbar \omega + W(\omega, z, u))}} \right) \quad (4.39)$$

und schließlich

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \exp \left(L_\perp^2 \int_0^L dz \int_0^\infty d\omega \int_{-1}^1 du \frac{\omega^2}{2\pi^2} \ln \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta(\hbar \omega + W(\omega, z, u))}} \right). \quad (4.40)$$

Analog zu den vorherigen Rechnungen kann man sich der komplizierten Struktur des Ausdrucks für die Arbeit entledigen. Man erhält

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \exp \left(L_{\perp}^2 \int_{-L}^L dz \int_0^{\infty} d\omega \int_0^1 du \frac{\omega^2}{2\pi^2} \right. \quad (4.41)$$

$$\left. \ln \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta(\hbar \omega - \theta(u)\theta(z-L+(u-v)\tau)} 2\hbar \omega(1-v^2)^{-1} 2v(u-v)}} \right). \quad (4.42)$$

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \exp \left(\frac{L_{\perp}^2 \tau}{2\pi^2} \int_0^{\infty} d\omega \omega^2 \int_v^1 du (u-v) \ln \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega(1-2(1-v^2)^{-1}v(u-v))}} \right) \quad (4.43)$$

Mit der Beziehung

$$\int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = -\frac{\pi^4}{45} \quad (4.44)$$

lässt sich das ω -Integral ausführen :

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega^2 \ln \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega(1-2\frac{v(u-v)}{1-v^2})}} = \frac{\pi^4}{45\hbar^3 \beta^3} \left(\frac{1}{(1-2(1-v^2)^{-1}v(u-v))^3} - 1 \right). \quad (4.45)$$

Das verbleibende u -Integral kann man lösen und erhält

$$\int_v^1 du (u-v) \left(\frac{1}{(1-2\frac{v(u-v)}{1-v^2})^3} - 1 \right) = 2v. \quad (4.46)$$

Damit ergibt sich insgesamt

$$\ln \langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{\pi^2 L_{\perp}^2 v \tau}{45\hbar^3 \beta^3}. \quad (4.47)$$

Ein kurzer Vergleich mit (4.16) zeigt, dass die Jarzynskigleichung für dieses System erfüllt ist. Es ist also nicht einfach nur so, dass die Expansion eines Photonengases ein weiteres System ist, in die Gleichung gilt, sondern die korrekte Berücksichtigung der bosonischen Besetzungswahrscheinlichkeiten und damit des Photonenbunchings sind sogar notwendig für die Gültigkeit.

4.5. Berechnung im Rahmen klassischer Elektrodynamik

Wenn man ein System wie das gerade untersuchte exakt beschreiben will, bietet es sich an, klassische Elektrodynamik zu benutzen. Auf diese Weise kann man sowohl die erlaubten Moden exakt aus der Geometrie des Problems herleiten, als auch Polarisation

4. Expansion eines Photonengases

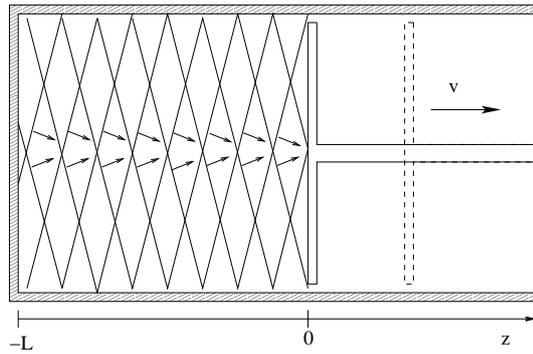


Abbildung 4.2.: Darstellung der Wellenfronten einer einlaufenden Hohlleitermode zum Zeitpunkt $t = 0$.

und Reflexion ohne weitergehende Näherungen erfassen. Auch das Photonbunching ist in diesem Rahmen korrekt beschreibbar, wie bereits gezeigt wurde [39].

Da die Wände ideale Spiegel sein sollen, Wechselwirkungen mit Materie also nur stark idealisiert beschrieben werden und das Photonengas während der Prozessführung nicht im Kontakt mit einem Wärmebad ist, spielen Erzeugung und Vernichtung keine Rolle. Die klassische Elektrodynamik ist also völlig ausreichend, alle relevanten Effekte zu behandeln und erfordert weniger vereinfachende Annahmen als die Weiterführung der Rechnungen zu idealen klassischen Gasen. Zusätzlich ist eine Untersuchung der Jarzynskigleichung für Probleme der klassischen Elektrodynamik etwas, das in dieser Form noch nicht stattgefunden hat. Wenn man mit diesen Methoden also das soeben erhaltene Ergebnis verifizieren kann, ist dies eine sinnvolle Ergänzung der bisherigen Beispiele.

Zu Beginn des Prozesses befindet sich ein Photonengas in einem quaderförmigen Hohlraum im thermodynamischen Gleichgewicht. Jeder damit verträgliche Anfangszustand eines solchen Feldes muss sich in Hohlraummoden entwickeln lassen. Während des Prozesses gelten weiterhin die gleichen Zwangsbedingungen für die unbeweglichen Wände, nicht jedoch für die bewegliche Kolbenwand. Deshalb ist es sinnvoller, Hohlleitermoden zu benutzen, mit denen sich nicht nur das Feld des Anfangszustandes sondern auch dessen weitere Propagation beschreiben lässt.

Die Hohlleitermoden lassen sich zerlegen in einen Anteil, der sich in Kolbenrichtung ausbreitet und einen, der sich in die Gegenrichtung ausbreitet. Die genaue Gestalt dieser Wellen findet sich in **Anhang B.1**. Jede Mode ist dabei durch genau zwei Konstanten, ihre Energie und eine zufällige Startphase, eindeutig bestimmt. Dies sind die zufälligen Konstanten, über welche die Mittelung zu erfolgen hat. Die Phase ist für jede Mode gleichverteilt auf dem Intervall $[0, 2\pi]$. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Energie einer Mode der Frequenz ω ergibt sich aus dem thermischen Gleichgewicht mit der Temperatur β^{-1}

$$P(E) = \sum_{j=0}^{\infty} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) e^{-j\beta\hbar\omega} \delta(E - j\hbar\omega) \quad (4.48)$$

Nullpunktsenergien werden nicht betrachtet, da sie im Rahmen der klassischen Elektrodynamik das Ergebnis nicht beeinflussen können.

Die Reflexion am Kolben lässt sich am besten im Bezugssystem des Kolbens berechnen, da man auf diese Weise nur eine Reflexion an einem unbewegten idealen Leiter behandeln muss. Die Transformation des einlaufenden Teils einer beliebigen Hohlleitermode ist in **Anhang B.2** ausführlich aufgeführt.

Transformiert man das reflektierte Feld des in Kolbenrichtung laufenden Anteils einer Mode wieder in das Laborsystem, erhält man jedoch keine Hohlraummode des Laborsystems mehr. Um das gesamte Feld für die Dauer des Prozesses zu beschreiben, müsste man das reflektierte Feld jeder Mode wieder nach Hohlraummoden entwickeln und deren Ausbreitung beschreiben. Dieses Verfahren müsste man jedes Mal wiederholen, wenn die Wellen erneut den Kolben erreichen und wieder reflektiert werden.

Da jedoch durch die Bedingung an die Dauer des Prozesses τ gewährleistet ist, dass solche Mehrfachreflexionen nicht vorkommen, können die bereits einmal am Kolben reflektierten Anteile des Feldes keinen weiteren Beitrag zur Arbeit liefern. Deshalb ist es nicht notwendig, die Propagation der Wellen nach der Reflexion überhaupt weiter zu verfolgen.

Ebenso ist es dann nicht mehr notwendig, die reflektierten Wellen in das Laborsystem zurückzutransformieren, da sie nach der Reflexion keinen Beitrag zur Arbeit mehr liefern können. Von Interesse ist nur das Feld am Kolben selbst und die Kraft, die es auf diesen ausübt. Diese Kraft lässt sich auch im System des Kolbens berechnen und anschließend in das Laborsystem übertragen. Die Kraft F_{Kolben} , die ein beliebiges mit den Startbedingungen verträgliches Feld auf den Kolben ausübt, ist ausführlich im **Anhang B.3** hergeleitet (B.31,B.37).

$$F_{Kolben} = \frac{1-v^2}{4L} \sum_{o\underline{o}=1}^{\infty} \sum_{mn=0}^{\infty} \sum_{TE, TM} f(m, n, o, \underline{o}) (1 - v(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\underline{\omega}L}) + v^2) (\frac{\pi o}{\underline{\omega}L} + \frac{\pi o}{\omega L}) \sqrt{E \underline{E}} \quad (4.49)$$

$$\left(\cos\left(\left(\pi v \frac{o - \underline{o}}{L} - \omega + \underline{\omega}\right)t - \phi_0 + \underline{\phi}_0\right) \cos\left(\left(\pi v \frac{o + \underline{o}}{L} - \omega - \underline{\omega}\right)t - \phi_0 - \underline{\phi}_0\right) \right)$$

Hierbei ist

$$\omega = \pi \sqrt{\frac{m^2 + n^2}{L_{\perp}^2} + \frac{o^2}{L^2}} \quad (4.50)$$

4. Expansion eines Photonengases

sowie

$$f(m, n, o, \underline{o}) = \theta \left(o - \frac{v\gamma L}{L_\perp} \sqrt{m^2 + n^2} \right) \theta \left(\underline{o} - \frac{v\gamma L}{L_\perp} \sqrt{m^2 + n^2} \right). \quad (4.51)$$

Hierbei sind die Größen E und ϕ_0 die freien Parameter der einzelnen Moden, welche dementsprechend von den Modenindizes m, n und o sowie der Polarisation abhängen. Die unterstrichenen Größen gehören dabei im Allgemeinen zu einer anderen Mode als die nicht unterstrichenen Größen. Die Summation läuft über alle Paare von Moden, deren Beitrag nicht aus trivialen Gründen verschwindet, wie er es für alle Paare mit $m \neq \underline{m}$, $n \neq \underline{n}$ oder unterschiedlicher Polarisation tut.

Entsprechend gilt für die insgesamt verrichtete Arbeit :

$$W = \frac{v - v^2}{4L} \sum_{o\underline{o}=1}^{\infty} \sum_{mn=0}^{\infty} \sum_{TE, TM} f(m, n, o, \underline{o}) \left(1 - v \left(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\underline{\omega} L} \right) + v^2 \right) \left(\frac{\pi \underline{o}}{\underline{\omega} L} + \frac{\pi o}{\omega L} \right) \sqrt{E \underline{E}} \left(\frac{(\sin(\phi - \underline{\phi}) - \sin(\phi - \underline{\phi} + \tau D_-))}{D_-} + \frac{(\sin(\phi + \underline{\phi}) - \sin(\phi + \underline{\phi} + \tau D_+))}{D_+} \right) \quad (4.52)$$

mit

$$D_- = \pi v \frac{o - \underline{o}}{L} - \omega + \underline{\omega} \quad (4.53)$$

und

$$D_+ = \pi v \frac{o + \underline{o}}{L} - \omega - \underline{\omega}. \quad (4.54)$$

m, n und o sind Modenindizes.

Man erkennt sofort, dass Beiträge, die aus den Feldern verschiedener Moden resultieren, im Mittel 0 sind, wenn die zufälligen Phasen wie gefordert unabhängig gleichverteilt sind. Dies ist eine logische Folge der Linearität der Gleichungen der klassischen Elektrodynamik. Da die Mittelbildung der Jarzynskigleichung jedoch nicht die Arbeit selbst betrifft, sondern eine nichtlineare Funktion der Arbeit, ist es tatsächlich notwendig, diese gemeinschaftlichen Beiträge verschiedener Moden mit zu berücksichtigen. Weiterhin ist sofort erkennbar, dass D_- für Beiträge, zu denen nur eine einzelne Mode beiträgt, verschwindet. Mit

$$\lim_{D \rightarrow 0} \frac{\sin(\phi - \underline{\phi}) - \sin(\phi - \underline{\phi} + \tau D)}{D} = -\tau \quad (4.55)$$

erhält man hier einen Beitrag, welcher keinerlei Phasenabhängigkeit mehr enthält.

Nun gilt es also, folgenden Mittelwert zu bestimmen :

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \prod_j \int dE_j P_j(E_j) \int d\phi_{0,j} P_j(\phi_{0,j}) e^{-\beta W(\{E\}, \{\phi\})} \quad (4.56)$$

j steht hierbei für die jeweilige Mode, also stellvertretend für jede Kombination von m, n, o und einer Polarisationsrichtung.

Die Arbeit enthält sowohl Beiträge, die nur von einer Mode abhängen, als auch solche, die sich aus dem Zusammenwirken von verschiedenen Moden ergeben. Einen Beitrag zur Arbeit, der proportional zur Dauer des Prozesses ist, erhält man nur aus ersteren, indem man den Limes $D_- \rightarrow 0$ durchführt. Die restlichen Terme, seien es die Mischterme, die Energien beider Moden enthalten oder auch die D_+ -Terme sind jeweils periodisch in τ . Gerade die Mischterme führen aufgrund der notwendigen Berücksichtigung der Korrelation der Phasen verschiedener Moden dazu, dass die ϕ_0 -Integrationen nicht ausgeführt werden können.

Zwar ist es nicht unüblich, solche schnell oszillierenden Terme zu vernachlässigen, insbesondere, da sie klein sind, solange die relevante Zeitskala des Systems groß gegen die relevanten reziproken Frequenzen ist, wie es z.B. auch in [40] getan wurde, jedoch führt die exponentielle Mittelung des Jarzynski-Ausdruckes dazu, dass auch kleinste Beiträge zur Arbeit nicht vernachlässigt werden sollten.

Dass ebenjene Beiträge zur Arbeit tatsächlich nach der Mittelung erhalten bleiben, kann man leicht an einem Beispiel zeigen. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit sind nur die TE-Moden 1, 1, 1 und 1, 1, 2 mit den Energien E_1 bzw. E_2 besetzt. Durch eine passende Wahl des Verhältnisses von L und L_\perp kann für die Frequenzen ein Verhältnis von $\omega_2 = 2\omega_1$ eingestellt werden. Die ϕ_0 -Integrale ergeben bei Vernachlässigung aller Terme, die nicht proportional zur Prozessdauer sind,

$$\begin{aligned}
 & \int d\phi_{0,111} \int d\phi_{0,112} \frac{1}{4\pi^2} e^{-\beta W(\{E\}, \{\phi\})} \\
 &= \int d\phi_{0,111} \int d\phi_{0,112} \frac{1}{4\pi^2} \exp\left(\beta \frac{v-v^3}{4L} \left(\tau \left(1 - v \left(\frac{\omega_1 L}{\pi} + \frac{\pi}{\omega_1 L}\right) + v^2\right) \frac{2\pi E_1}{\omega_1 L} \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + \tau \left(1 - v \left(\frac{\omega_2 L}{2\pi} + \frac{2\pi}{\omega_2 L}\right) + v^2\right) \frac{4\pi E_2}{\omega_2 L}\right)\right) \\
 &= \exp\left(\beta \frac{v-v^3}{4L} \left(\tau \left(1 - v \left(\frac{\omega_1 L^2}{\pi} + \frac{\pi}{\omega_1 L}\right) + v^2\right) \frac{2\pi}{\omega_1} \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. (E_1 + E_2)\right)\right). \tag{4.57}
 \end{aligned}$$

Die schnell oszillierenden D_+ -Terme führen zu je einem weiteren Korrekturfaktor, der jedoch von $\omega_1 \tau$ abhängt und für beide Moden durchaus verschiedene Werte annehmen kann. An der allgemeinen Struktur ändert sich nichts.

Werden nun die Mischterme berücksichtigt, die schnellen Oszillationen wiederum nicht, ergibt sich stattdessen :

4. Expansion eines Photonengases

$$\begin{aligned}
& \int d\phi_{0,111} \int d\phi_{0,112} \frac{1}{4\pi^2} e^{-\beta W(\{E\},\{\phi\})} \tag{4.58} \\
&= \int d\phi_{0,111} \int d\phi_{0,112} \frac{1}{4\pi^2} \exp\left(\beta \frac{v-v^3}{4L} \left(\right. \right. \\
&\quad \tau \left(1 - v \left(\frac{\omega_1 L}{\pi} + \frac{\pi}{\omega_1 L}\right) + v^2\right) \frac{2\pi E_1}{\omega_1 L} \\
&\quad + \tau \left(1 - v \left(\frac{\omega_2 L}{2\pi} + \frac{2\pi}{\omega_2 L}\right) + v^2\right) \frac{4\pi E_2}{\omega_2 L} \\
&\quad + \left(2 - v \left(\frac{\omega_1 L}{\pi} + \frac{\pi}{\omega_1 L} + \frac{\omega_2 L}{2\pi} + \frac{2\pi}{\omega_2 L}\right) + 2v^2\right) \left(\frac{\pi}{\omega_1 L} + \frac{2\pi}{\omega_2 L}\right) \sqrt{E_1 E_2} \\
&\quad \left. \left. \left(\frac{\sin(\phi_{0,112} - \phi_{0,111}) + \sin(\phi_{0,112} - \phi_{0,111} + \tau(\pi v L^{-1} - \omega_2 + \omega_1))}{\frac{\pi v}{L} - \omega_2 + \omega_1} \right) \right) \right) \\
&= \int d\phi_{0,111} \int d\phi_{0,112} \frac{1}{4\pi^2} \exp\left(\beta \frac{v-v^3}{4L} \left(\right. \right. \tag{4.59} \\
&\quad \tau \left(1 - v \left(\frac{\omega_1 L}{\pi} + \frac{\pi}{\omega_1 L}\right) + v^2\right) \frac{2\pi}{\omega_1 L} (E_1 + E_2) \\
&\quad + \left(2 - 2v \left(\frac{\omega_1 L}{\pi} + \frac{\pi}{\omega_1 L}\right) + 2v^2\right) \frac{2\pi}{\omega_1 L} \sqrt{E_1 E_2} \\
&\quad \left. \left. \left(\frac{\sin(\phi_{0,112} - \phi_{0,111}) + \sin(\phi_{0,112} - \phi_{0,111} + \tau(\pi v L^{-1} - \omega_1))}{\frac{\pi v}{L} - \omega_1} \right) \right) \right)
\end{aligned}$$

Auch hier würde ein Mitführen der D_+ -Terme nur jeweils in einem zusätzlichen Vorfaktor vor den E_1 -, dem E_2 - und dem Mischterm resultieren. Durch die Wahl von $\tau = \pi(\pi v L^{-1} + \omega)^{-1}$ kann erreicht werden, dass diese zusätzlichen Vorfaktoren für den E_1 - und E_2 -Summanden verschwinden, gleichzeitig jedoch der Einfluss der Mischterme maximal wird. Es kann also nicht passieren, dass die langsam oszillierenden Mischterme in obiger Gleichung durch die nicht explizit aufgeführten schnell oszillierenden Terme aufgehoben werden.

Die Mischterme verschwinden also nur bei ganz bestimmten Prozessdauern τ , welche wiederum für alle Modenpaare unterschiedlich sind. Auch ist eher zu erwarten, dass alle derartigen Glieder den Gesamtmittelwert nach oben verändern, da die Phasen und auch die Phasendifferenzen jeweils gleichverteilt sind und die Mittelung einer Exponentialfunktion positive Exponenten deutlich stärker gewichtet als negative.

Das Integral hängt neben den Energien und der Prozessdauer τ nur noch von zwei Konstanten ab. Dem Vorfaktor

$$A = \beta \frac{v-v^3}{4L} \left(1 - v \left(\frac{\omega_1 L}{\pi} + \frac{\pi}{\omega_1 L}\right) + v^2\right) \tag{4.60}$$

und dem Term

$$D = \pi v - \omega_1 \tag{4.61}$$

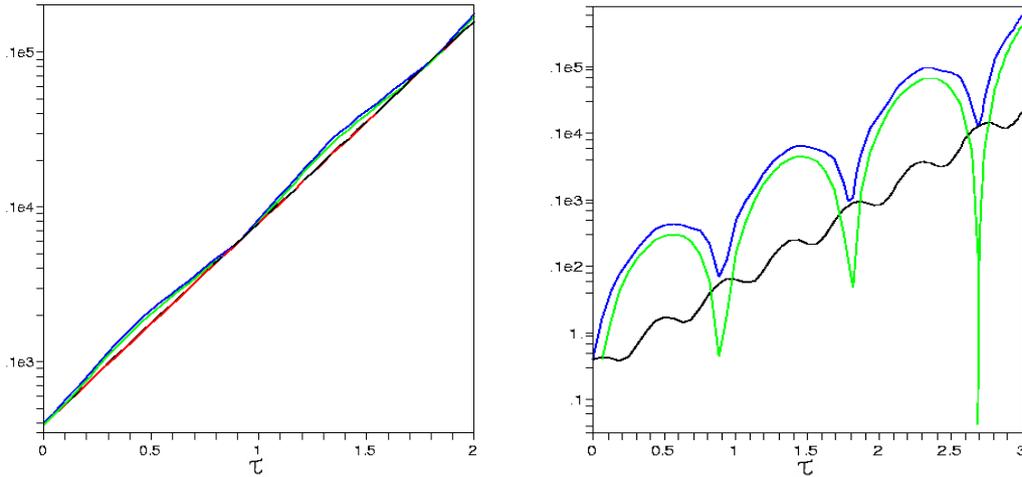


Abbildung 4.3.: Darstellung der insgesamt verrichteten Arbeit bei der Besetzung zweier Moden in Abhängigkeit von der Prozessdauer. Die blaue Kurve ist das exakte Ergebnis, die schwarze Kurve entspricht der Vernachlässigung der schnell oszillierenden Terme, die grüne Kurve der Vernachlässigung der Mischterme und die rote Kurve der Vernachlässigung beider. Im rechten Diagramm ist jeweils der dominierende Term ohne schnelle Oszillationen und ohne Mischterme abgezogen. Die dazugehörigen Parameter sind $E1 = 1, E2 = 2, A = 1, D = 7$

Exemplarisch ist dies noch einmal in Plot 4.3 dargestellt.

Dennoch sollen diese Mischterme erst einmal vernachlässigt werden, um die Integration durchführen zu können. Unter dieser Näherung trägt jede Mode einzeln mit einem

$$W^* = \frac{v - v^3}{2L^2} \left(1 - v \left(\frac{\omega L}{\sigma \pi} + \frac{\sigma \pi}{\omega L} \right) + v^2 \right) \frac{\pi \sigma}{\omega} E \left(\tau + \frac{(\sin(2\phi) - \sin(2\phi + \tau \pi v \frac{2\sigma}{L} - \omega))}{\pi v \frac{2\sigma}{L} - 2\omega} \right) \quad (4.62)$$

zur Arbeit bei, sofern sie nicht durch die Funktion f ausgeschlossen wird.

Werden die Mischterme vernachlässigt, hat es keinen Sinn, die tendenziell kleineren aber ähnlich gestalteten Beiträge der schnellen Oszillationen mitzuführen. Berücksichtigt werden also nur Terme, wie sie auch in Gleichung (4.57) enthalten sind. Allerdings ist immer noch der Mittelwert in Gleichung (4.56) zu bestimmen, ermittelt aus allen möglichen Besetzungen aller Moden, statt nur für eine ganz bestimmte Besetzungskombination. Hierfür erhält man

4. Expansion eines Photonengases

$$W^* = \tau \frac{v - v^3}{2L^2} \left(1 - v \left(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\omega L} \right) + v^2 \right) \frac{\pi o}{\omega} E . \quad (4.63)$$

Die Arbeit jeder Mode ist also proportional zu ihrer Besetzungszahl. Sei $w = W^*/k$, dann gilt

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \prod_j \sum_k \left((1 - e^{-\beta \hbar \omega}) e^{-k\beta \hbar \omega} e^{-\beta k w} \right) .$$

Und damit

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \prod_j \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta(\hbar \omega + w)}} . \quad (4.64)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (4.38) zeigt eine direkte Übereinstimmung mit dem zuvor verfolgten Ansatz. Dies täuscht jedoch. Schreibt man w in Abhängigkeit der Geschwindigkeit u , mit der sich die dazugehörige Mode vor der Reflexion in z -Richtung ausgebreitet hat, so erhält man mit $u = \frac{o\pi}{\omega L}$ den Ausdruck

$$w = \tau \hbar \omega \frac{1 - v^2}{2L^2} v(u - v)(1 - uv) . \quad (4.65)$$

Dieser Ausdruck hat keine große Ähnlichkeit mehr mit der zuvor berechneten Arbeit einer einzelnen Reflexion (4.19), was nicht weiter verwunderlich ist, da er bereits den nicht reflektierten Anteil des Feldes enthält, welcher bei der anderen Vorgehensweise erst bei der u -Integration berücksichtigt wird.

Besondere Aufmerksamkeit verdient jedoch die τ -Abhängigkeit, welche sich dramatisch vom vorherigen Ergebnis unterscheidet. Es gilt

$$\ln \langle e^{-\beta W} \rangle = \sum_j \ln \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega(1 + \tau g_j)}} . \quad (4.66)$$

$$g_j = \frac{v - v^3}{2L^2} \left(1 - v \left(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\omega L} \right) + v^2 \right) \frac{\pi o}{\omega} \quad (4.67)$$

Hierbei umfaßt die Summation über j alle Moden, deren Beitrag nicht wegen $f(m, n, o) = 0$ verschwindet.

Entwickelt man die rechte Seite von (4.66) in τ , so müssen alle Beiträge bis auf jenen der ersten Ordnung verschwinden. Die Entwicklung eines beliebigen Summanden lautet

$$\ln \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega(1 + \tau g_j)}} \quad (4.68)$$

$$= \tau \frac{\beta \hbar \omega g_j}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\beta^2 \hbar^2 \omega^2 g_j^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2} \quad (4.69)$$

$$\sum_{n=3}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!} \left(\frac{d^n}{d\tau^n} (-\ln(1 - e^{\beta \hbar \omega(1 + \tau g_j)})) \right)_{\tau=0} \quad (4.70)$$

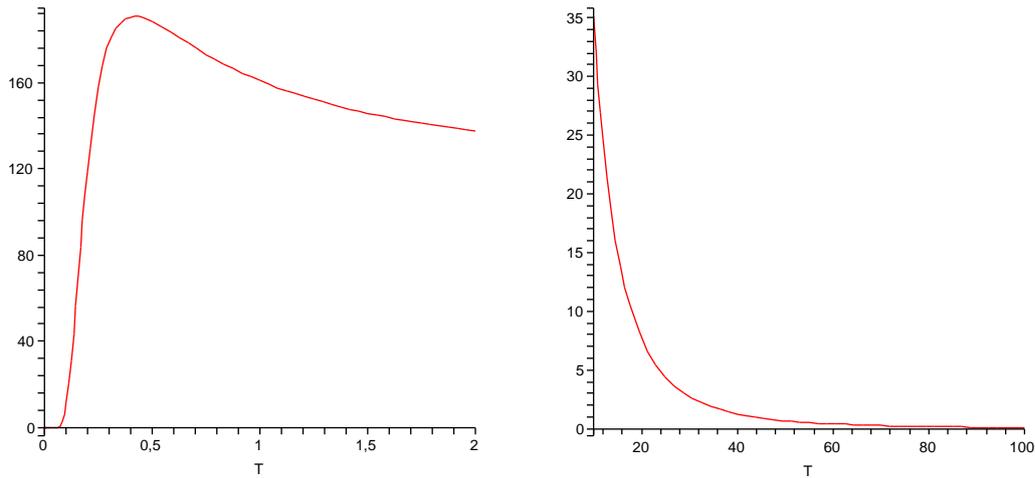


Abbildung 4.4.: Darstellung des Verhältnisses von $\ln\langle\exp(-\beta W)\rangle$ zu ΔF bei Vernachlässigung der schnell oszillierenden Terme und der Terme, die aus Phasenkorrelationen verschiedener Moden stammen für verschiedene Temperaturbereiche. Die anderen Konstanten betragen $L = L_{\perp} = 1, v = 0,01$ sowie $\tau = 0,1$

Allein schon der zweite Term der Entwicklung hat für die Beiträge jeder Mode das gleiche Vorzeichen. Es ist also nicht möglich, dass sich in der Summe über alle Moden die zusätzlichen Ordnungen in τ zu 0 ergänzen.

Das bedeutet, dass die zusätzlichen Terme, die traditioneller Weise in solchen Rechnungen vernachlässigt werden, zwingend erforderlich sind, damit die Jarzynskigleichung überhaupt erfüllt werden kann.

Der Unterschied ist noch einmal in Plot 4.4 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Auch hier unter Vernachlässigung der Beiträge welche schnell oszillieren oder aus den zufälligen Phasendifferenzen verschiedener Moden stammen. Erkennbar ist hier bereits, wie die Abweichungen im klassischen Limes verschwinden. Denn auch hier kommen β und \hbar sowohl in den einzelnen Beiträgen der Moden als auch in dem aus der freien Energie ermittelten Vergleichswert nur in Produktform vor. Deshalb entspricht der Limes $\beta \rightarrow 0$ gleichzeitig dem Limes $\hbar \rightarrow 0$. Dass die aus der Näherung ermittelten Werte auch für den Grenzfall niedriger Temperaturen scheinbar wieder besser übereinstimmen, liegt wohl daran, dass die Zahl der überhaupt besetzten Moden hier drastisch abnimmt und damit auch die Anzahl der vernachlässigten Terme, die aus verschiedenen Moden gebildet sind, stärker zurückgeht als die Zahl der Terme, an denen nur eine einzelne Mode beteiligt ist. Die Veränderung der anderen Parameter führt hier zu keiner qualitativen Veränderung.

4.6. Diskussion

Es ist gelungen, für das System eines expandierenden Photonengases die Gültigkeit der Jarzynskigleichung zu zeigen. Als von höchster Relevanz hierbei haben sich die bosonischen Eigenschaften in Form der Besetzungswahrscheinlichkeiten einzelner Moden erwiesen. Denn eine Vergleichsrechnung für den Fall eines klassischen idealen Gases kommt trotz gleicher mittlerer Besetzung jeder einzelnen Mode zu einem Ergebnis, das der Jarzynskigleichung widerspricht.

Dies ist in vergleichbarer Form auch in [4] geschehen. Dort wurde ebenfalls ein Photonengas als ideales Gas einzelner Photonen betrachtet, auch wenn man es sich durch den Einsatz eines Frequenzfilters erspart hat, mit verschiedenen Photonenenergien zu hantieren. Stattdessen wurde, um dem Photonenbunching Rechnung zu tragen, eine negative Binomialverteilung benutzt, um die zufällige Anzahl der entwichenen Photonen zu bestimmen, wie sie z.B. in [39] für eine Gruppe Moden identischer Besetzung hergeleitet wird. Schreibt man diese in Abhängigkeit von der Anzahl der betrachteten Moden μ und der Photonen N , so erhält man

$$P(N) = \frac{\Gamma(\mu + N)}{\Gamma(\mu)N!} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^\mu e^{-\beta N\hbar\omega} . \quad (4.71)$$

Da alle betrachteten Moden die gleiche Energie haben, entspricht $(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$ der durchschnittlichen Besetzungszahl einer jeden Mode. Somit ist $(1 - e^{-\beta\hbar\omega})e^{-\beta n\hbar\omega}$ die Wahrscheinlichkeit, dass eine einzelne Mode n -fach besetzt ist. Die Gleichung (4.71) ist also gleichbedeutend damit, für jede der beteiligten Moden einfach die bosonischen Besetzungswahrscheinlichkeiten anzunehmen und anschließend damit die Wahrscheinlichkeiten für die Gesamtzahl der Photonen auszurechnen. Aus dem letzten Schritt stammt dann auch der Vorfaktor.

Es allerdings bei der Effusion eines Photonengases gar nicht notwendig, sich auf ein enges Frequenzfenster zu beschränken und die Frequenzabhängigkeit der Photonendichte zu vernachlässigen. Da immer noch alle Moden unabhängig voneinander sind und die Gültigkeit des Fluktuationstheorems für eine beliebige Zahl von Moden gleicher Frequenz gezeigt ist, kann man die Gültigkeit für das gesamte Spektrum zeigen, indem man die Entropiedifferenz des Prozesses in Beiträge je einer Mode ΔS_i zerlegt, für die jeweils das dort betrachtete Fluktuationstheorem gilt. Durch Integration überträgt sich diese Gültigkeit dann auch auf die Verteilung der Gesamtentropiedifferenz.

Dass die Jarzynskigleichung für die Expansion eines klassischen idealen Gases mit dem Spektrum der Hohlraumstrahlung nicht gilt, ist nicht sehr verwunderlich. Um die freien Energien von Anfangs- und Endzustand zu bestimmen, nutzt man die spektrale Energiedichte der Hohlraumstrahlung. Diese ist eng verbunden mit den Besetzungszahlen einzelner Zustände mit Bosonen. Deshalb bedeutet eine gleichzeitige Benutzung

von poissonverteilten Häufigkeiten für die gleichzeitige Messung mehrerer Photonen eine Inkonsistenz. Erst, wenn sowohl für das Spektrum als auch für die Verteilung die bosonischen Eigenschaften berücksichtigt werden, ist die Rechnung konsistent.

Der Ansatz, mit einer elektrodynamischen Rechnung die Jarzynskigleichung zu überprüfen, hat nicht zum Ziel geführt. Zwar lassen sich die vorhandenen Moden damit genauer beschreiben, jedoch sind hier im Verlauf der Rechnung irgendwann Näherungen nötig, die das Resultat in Frage stellen, weil die exponentielle Gewichtung dazu führt, dass man kleine Beiträge zur Arbeit nicht vernachlässigen kann. Die Rechnung zeigt jedoch, dass Korrelationen verschiedener Moden einen Beitrag zum Ergebnis liefern könnten. Erstaunlicherweise spielen derartige Korrelationen im Teilchenbild, in dem die Jarzynskigleichung gilt, keinerlei Rolle. Dort werden die einzelnen Moden vollständig unabhängig voneinander betrachtet und liefern keine gemeinsamen Beiträge. Korrelationen zwischen Photonen beschränken sich dort auf die Häufigkeiten, die auch das Phänomen des Photonenbunchings hervorrufen. Diese zusätzlichen modenübergreifenden Beiträge sind zwar klein, ihre Anzahl steigt jedoch quadratisch mit der Zahl der besetzten Moden. Wenn man sie und die Beiträge aus schnellen Oszillationen vernachlässigt, ist die Jarzynskigleichung nicht mehr erfüllbar.

Um also auch im Rahmen der klassischen Elektrodynamik die Gültigkeit der Jarzynskigleichung zu bestätigen, ist es notwendig, mehr Terme zu berücksichtigen als man es seinerzeit bei der Herleitung des Photonenbunchings in diesem Rahmen tun mußte [39, 40]. Dort traten keine resultierenden Terme auf, die aus den Phasendifferenzen verschiedener Moden stammen und auch die schnell oszillierenden Beiträge spielten keine Rolle, da man sich auf den für die Anwendung relevanten niederfrequenten Anteil konzentrierte. Die Phasendifferenzen verschiedener Moden gehen dort nur mit ihrem verschwindenden ersten Moment in die Rechnung zum HBT-Effekt ein, obwohl auch dort zumindest im Prinzip auch über sie gemittelt wird.

Bei der Untersuchung auf die Gültigkeit der Jarzynskigleichung hingegen ist diese Eigenschaft nicht gegeben. Die fraglichen kleinen Beiträge zur Arbeit tragen im Mittelwert $\langle \exp(-\beta W) \rangle$ als Faktor zum Ergebnis bei, nicht als Summand. Und ihr Fehlen beeinflusst das Ergebnis maßgeblich. Obwohl also das Photonenbunching als Ausdruck der bosonischen Eigenschaften eines Photonengases in Kombination mit dem Spektrum einer Schwarzkörperstrahlung die notwendige, zentrale Eigenschaft ist, die man im Teilchenbild benötigt, um die Jarzynskigleichung für die Expansion eines Photonengases zu bestätigen, reichen die Näherung, in denen diese Eigenschaft innerhalb der klassischen Elektrodynamik hergeleitet werden kann, nicht aus, um auch die Jarzynskigleichung zu erhalten.

Dieser Widerspruch zwischen der Rechnung im Teilchenbild, welche die Jarzynskigleichung bestätigt und im Rahmen klassischer Elektrodynamik, welche sie widerlegt, sofern man einige naheliegende und in ähnlichen Rechnungen durchaus übliche Näherungen unternimmt, betont noch einmal, wie wichtig es ist, bei der Untersuchung der Jarzynskigleichung auch die kleinsten Beiträge mitzuführen, sofern ihre Fluktuation un-

4. *Expansion eines Photonengases*

abhängig von den restlichen Größen stattfindet.

Wenn man die Expansion des Photonengases in Hinblick auf die im letzten Kapitel diskutierte Frage der korrekten quantenmechanischen Entsprechung der Arbeit untersucht, so erhält man keine Antwort. Jede der vorgestellten oder vorgenommenen Rechnungen baut ausschließlich auf den Startbedingungen als Zufallsgrößen auf. Die verrichtete Arbeit ist eine eindeutige Funktion jener zufälligen Startbedingungen. Es findet also keine zweite Messung statt. Jedoch wird ebensowenig ein Erwartungswert eines Operators berechnet, der dem klassisch zu mittelnden Term entspricht. Das Vorgehen im Falle der Behandlung der Arbeit entspricht viel mehr den klassischen Vorbildern. So erhält man zwar eine Antwort unabhängig von der Interpretation der Arbeit und des Mittelwertes, kann aber dafür aus dem Ergebnis keine Hinweise hierzu ableiten.

5. Gesamtzusammenfassung

Die Gültigkeit der Jarzynskigleichung und der Fluktuationstheoreme für Quantensysteme ist immer noch ein Gebiet, welches viele offene Fragen enthält. Immer noch sind deshalb einfache Beispielsysteme von großem Interesse. Das Beispiel des harmonischen Oszillators aus Kapitel 2 zeigt ausführlich auf, welche Probleme die zur Zeit benutzten Formulierungen der quantenmechanischen Äquivalente der Jarzynskigleichung und der Fluktuationstheoreme noch aufweisen. Offensichtlich scheint die Frage der Gültigkeit mit der Frage nach dem geeigneten Äquivalent identisch zu sein. Die von Kurchan eingeführte Methode der doppelten Energiemessung [18] liefert zwar auch hier die erwartete Gültigkeit, jedoch zeigen sich deutliche und quantifizierbare Unterschiede zu den anderen Beschreibungen. Insbesondere diese zeigen ihre Eigenschaften in diesem System besonders deutlich. Der in [11] vorgeschlagene Operator ist nicht hermitesch und kann somit keiner physikalischen Messgröße entsprechen. Zwar kann das Beispiel die Frage nach der richtigen Methode, die Jarzynskigleichung auf den Quantenfall zu verallgemeinern, nicht endgültig beantworten, illustriert dafür jedoch die genaue Bedeutung und die Konsequenzen der Verwendung der einen oder der anderen Methode.

Das System des expandierenden Photonengases ist aus vielerlei Gründen relevant. Einerseits vervollständigt es den Satz von Rechnungen zu expandierenden idealen Gasen, andererseits ist und bleibt es eine der wenigen Rechnungen zu den Fluktuationseigenschaften von Quantengasen. Die besondere Bedeutung der bosonischen Eigenschaften der Photonen für die Gültigkeit der Jarzynskigleichung ist eine willkommene Erkenntnis, die dieses Beispiel von den anderen Rechnungen zur Expansion idealer Gase abhebt.

Es gab durch die Veröffentlichung zur Effusion eines Photonengases bereits Hinweise in dieser Rechnung und hier ist es gelungen, den Effekt unter anderen Bedingungen zu bestätigen sowie sein Zustandekommen genauer zu verstehen.

Die Rechnung, die das gleiche System im Rahmen der klassischen Elektrodynamik untersucht, ist in der Sammlung von Beispielen noch einzigartig. Hier hat sich entgegen der Erwartungen gezeigt, dass sich die Jarzynskigleichung nicht innerhalb der selben Näherungen bestätigen lässt, mit denen man das Photonenbunching herleiten kann. Und dies, obwohl doch die Rechnungen im Teilchenmodell darauf hindeuteten, dass das Photonenbunching und damit die bosonischen Besetzungszahlen der entscheidende Aspekt für die Gültigkeit der Jarzynskigleichung und der Fluktuationstheoreme bei der Behandlung von Hohlraumstrahlung ist. Bemerkenswert ist, dass die Jarzynskigleichung nicht erfüllt werden kann, wenn die Arbeit, die in Abhängigkeit von den zufälligen Startbedingungen verrichtet wird, aus Beiträgen besteht, die von den einzelnen Moden geliefert werden und proportional zur Prozessdauer sind. Bemerkenswert ist ebenso, dass Fluk-

5. Gesamtzusammenfassung

tuationen von Phasenkorrelationen verschiedener Moden einen Einfluss auf das Ergebnis haben könnten, wo doch sonst derartige Terme aufgrund der Linearität der Maxwellgleichungen bei Rechnungen im Rahmen der klassischen Elektrodynamik oft von vornherein ausgeschlossen werden. Dieses Beispiel unterstreicht noch ein weiteres Mal, wie wichtig selbst kleinste Fluktuationen sein können.

Insgesamt stellen die präsentierten Beispiele eine wichtige Erweiterung der bekannten und explizit auf die Gültigkeit der Jarzynskigleichung untersuchten Systeme dar.

Anhang A.

Berechnung des Jarzynskimittels für die Effusion eines relativistischen Gases

Es ist der Erwartungswert von

$$e^{-\beta W(\vec{r}, \vec{p})} = 1 + \theta(u)\theta(z - L + (u - v)\tau) (e^{-2\beta E v \gamma^2 (v-u)} - 1) \quad (\text{A.1})$$

mit der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \sqrt{m^2 + \vec{p}^2}}. \quad (\text{A.2})$$

zu bestimmen. Mit

$$\int_{-L}^L dz \theta(z - L + (u - v)\tau) = \theta(u - v)(u - v)\tau \quad (\text{A.3})$$

kann die z -Integration leicht ausgeführt werden und man erhält

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 1 + \frac{L_{\perp}^2 \tau}{Z} \int d^3 p \theta(u - v)(u - v) e^{-\beta E} (e^{-2\beta E v \gamma^2 (v-u)} - 1). \quad (\text{A.4})$$

Um die Impulsintegration auszuführen, ist es sinnvoll, zu Zylinderkoordinaten der Form $\vec{p} = (p_{\perp} \cos \phi, p_{\perp} \sin \phi, p_z)$ überzugehen.

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 1 + \frac{L_{\perp}^2 \tau}{Z} \int_0^{\infty} dp_{\perp} p_{\perp} \int_0^{\infty} dp_z \theta(u - v)(u - v) e^{-\beta E} (e^{-2\beta E v \gamma^2 (v-u)} - 1). \quad (\text{A.5})$$

Der Zusammenhang zwischen p_{\perp} und der Energie E lautet

$$p_{\perp} = \sqrt{E^2(1 - u^2) - m^2}, \quad (\text{A.6})$$

Was für die Transformation auf die Variablen (E, u) in der Jakobideterminante

$$\frac{\partial(p_z, p_{\perp})}{\partial(E, u)} = \frac{E^2}{\sqrt{E^2(1 - u^2) - m^2}} \quad (\text{A.7})$$

resultiert. Man erhält

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 1 + \frac{L_{\perp}^2 \tau}{Z} \int_m^{\infty} dE E^2 \int_0^{\sqrt{1-m^2/E^2}} du \theta(u-v)(u-v) e^{-\beta E} (e^{-2\beta E v \gamma^2 (v-u)} - 1). \quad (\text{A.8})$$

Die θ -Funktion bewirkt nicht mehr als eine Verschiebung der unteren Grenzen beider Integrale. Mit der Substitution $w = u - v$ ist man bei

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 1 + \frac{L_{\perp}^2 \tau}{Z} \int_{\gamma m}^{\infty} dE E^2 \int_0^{\sqrt{1-m^2/E^2}-v} dw w e^{-\beta E} (e^{-2\beta E v \gamma^2 w} - 1) \quad (\text{A.9})$$

angelangt. Das w -Integral kann mit Hilfe partieller Integration gelöst werden und man erhält als Ergebnis :

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 1 + \frac{\pi L_{\perp}^2 \tau}{2Z \beta^2 v^2 \gamma^4} (I_1 + I_2) \quad (\text{A.10})$$

mit

$$I_1 = \int_{\gamma m}^{\infty} dE e^{-\beta \gamma^2 (E(1+v^2) - 2v\sqrt{E^2-m^2})} [2\beta \gamma^2 v (\sqrt{E^2-m^2} - vE) - 1]$$

$$I_2 = \int_{\gamma m}^{\infty} dE e^{-\beta E} [1 - 2\beta^2 v^2 \gamma^4 (\sqrt{E^2-m^2} - vE)^2].$$

Man substituiert nun $E = m \cosh \theta$ und ersetzt v durch $\tanh \psi$. Unter anderem ergibt sich damit

$$\gamma = \cosh \psi, \quad v\gamma = \sinh \psi, \quad \frac{1+v^2}{1-v^2} = \cosh 2\psi, \quad \frac{2v}{1-v^2} = \sinh 2\psi. \quad (\text{A.11})$$

Dies bedeutet für die Gesamtausdrücke

$$I_1 = m \int_{-\psi}^{\infty} d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} \sinh(\theta + 2\psi) [2\beta m \sinh \psi \sinh(\theta + \psi) - 1]$$

$$I_2 = m \int_{\psi}^{\infty} d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} \sinh \theta [1 - 2\beta^2 m^2 \sinh^2 \psi \sinh^2(\theta - \psi)].$$

Mit Hilfe der Additionstheoreme für Hyperbelfunktionen und anschließender partieller Integration erhält man

$$I_1 = m \cosh \psi e^{-\beta m \cosh \psi} + \beta m^2 \int_{-\psi}^{\infty} d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} \left[\frac{1}{2} \sinh 2(\theta + 2\psi) - \sinh 2(\theta + \psi) \right]$$

$$I_2 = \frac{1}{\beta} e^{-\beta m \cosh \psi} - \beta m^2 \int_{\psi}^{\infty} d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} 2 \sinh^2 \theta \sinh 2(\theta - \psi) .$$

Insgesamt ergibt sich so

$$I_1 + I_2 = m \left(\cosh \psi + \frac{1}{\beta} \right) e^{-\beta m \cosh \psi} + \beta m^2 \int_{-\psi}^0 d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} \left[\frac{1}{2} \sinh 2(\theta + 2\psi) - \sinh 2(\theta + \psi) \right] \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} &+ \beta m^2 \int_0^{\infty} d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} \left[\frac{1}{2} \sinh 2(\theta + 2\psi) - \sinh 2(\theta + \psi) \right] \\ &+ \frac{1}{\beta} e^{-\beta m \cosh \psi} - \beta m^2 \int_0^{\infty} d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} 2 \sinh^2 \theta \sinh 2(\theta - \psi) \\ &- \beta m^2 \int_{-\psi}^0 d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} 2 \sinh^2 \theta \sinh 2(-\theta - \psi) . \end{aligned}$$

Dies vereinfacht sich zu

$$\begin{aligned} I_1 + I_2 &= m \left(\cosh \psi + \frac{1}{\beta} \right) e^{-\beta m \cosh \psi} - m^2 \beta \int_{-\psi}^0 d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} \sinh \theta \cosh \theta \\ &+ m^2 \beta \int_0^{\infty} d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} [4 \sinh 2\psi \sinh^2 \psi \cosh 2\theta - \sinh \theta \cosh \theta] . \end{aligned}$$

Das Integral on $e^{-\beta m \cosh \theta} \sinh \theta \cosh \theta$ kann abgespalten werden und hebt die konstanten Anteile auf, da gilt :

$$\begin{aligned} \int_{-\psi}^{\infty} d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} \sinh \theta \cosh \theta &= \int_{\psi}^{\infty} d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} \sinh \theta \cosh \theta \\ &= \frac{1}{\beta^2 m^2} (\beta m \cosh \psi + 1) e^{-\beta m \cosh \psi} . \end{aligned}$$

Als Ergebnis verbleibt

$$I_1 + I_2 = 4m^2 \beta \sinh 2\psi \sinh^2 \psi \int_0^{\infty} d\theta e^{-\beta m \cosh \theta} \cosh 2\theta = 4 \sinh 2\psi \sinh^2 \psi \beta m^2 K_2(\beta m) .$$

Insgesamt resultiert für den gesuchten Mittelwert also

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 1 + \frac{\pi L_{\perp}^2 \tau}{2Z \beta^2 v^2 \gamma^4} \frac{8v^3}{(1-v^2)^2} \beta m^2 K_2(\beta m) . \quad (\text{A.13})$$

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 1 + \frac{4\pi L_{\perp}^2 \tau v}{Z \beta} m^2 K_2(\beta m) \quad (\text{A.14})$$

Anhang B.

Hohlraummoden

B.1. Definitionen

Eine Möglichkeit, das Feld einer erlaubten Moden eines Hohlraumes zu parametrisieren, ist folgende [41]:

$$\begin{aligned} E_x &= X \cos \frac{m\pi x}{L_\perp} \sin \frac{n\pi y}{L_\perp} \sin \frac{o\pi z}{L} \sin(\omega t + \phi_0) \\ E_y &= Y \sin \frac{m\pi x}{L_\perp} \cos \frac{n\pi y}{L_\perp} \sin \frac{o\pi z}{L} \sin(\omega t + \phi_0) \\ E_z &= Z \sin \frac{m\pi x}{L_\perp} \sin \frac{n\pi y}{L_\perp} \cos \frac{o\pi z}{L} \sin(\omega t + \phi_0) \\ B_x &= \tilde{X} \sin \frac{m\pi x}{L_\perp} \cos \frac{n\pi y}{L_\perp} \cos \frac{o\pi z}{L} \cos(\omega t + \phi_0) \\ B_y &= \tilde{Y} \cos \frac{m\pi x}{L_\perp} \sin \frac{n\pi y}{L_\perp} \cos \frac{o\pi z}{L} \cos(\omega t + \phi_0) \\ B_z &= \tilde{Z} \cos \frac{m\pi x}{L_\perp} \cos \frac{n\pi y}{L_\perp} \sin \frac{o\pi z}{L} \cos(\omega t + \phi_0) \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Die Parameter $X, Y, Z, \tilde{X}, \tilde{Y}$ und \tilde{Z} bezeichnen jeweils die Projektion der Amplitude des jeweiligen Feldes auf eine der Koordinatenachsen.

Für jedes Tripel natürlicher Zahlen (m, n, o) sind jeweils zwei unabhängige Moden erlaubt. Die übliche Zerlegung ist jene in TE-Moden ($Z = 0$) und TM-Moden ($\tilde{Z} = 0$). Diese Indizes m, n, o werden im Folgenden nicht explizit aufgeführt, wenn aus dem Kontext ersichtlich ist, auf welche Mode sich eine Größe bezieht. Für jede dieser Moden ergibt sich die dazugehörige Frequenz zu :

$$\omega = \pi \sqrt{\frac{m^2 + n^2}{L_\perp^2} + \frac{o^2}{L^2}} \quad (\text{B.2})$$

Nichtverschwindende Amplituden sind nur möglich, wenn höchstens eine der Zahlen des Tripels 0 wird. Ist $m = 0$ oder $n = 0$, so sind nur TE-Moden erlaubt, ist $o = 0$ nur TM-Moden. Dies bedeutet für die Amplituden :

Für $m = 0$ gilt

$$Y = \tilde{X} = 0, \quad (\text{B.3})$$

für $n = 0$ gilt

$$X = \tilde{Y} = 0 \quad (\text{B.4})$$

und für $o = 0$ gilt

$$X = Y = 0. \quad (\text{B.5})$$

Aus den Maxwellgleichungen ergeben sich weitere Bedingungen für TE-Moden :

$$\begin{aligned} \omega \tilde{Z} &= Y \frac{m\pi}{L_{\perp}} - X \frac{n\pi}{L_{\perp}} \\ X m &= -Y n \\ \tilde{X} n &= \tilde{Y} m \\ \frac{o\pi}{L} X &= \omega \tilde{Y} \\ \frac{o\pi}{L} Y &= -\omega \tilde{X} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Und analog für TM-Moden :

$$\begin{aligned} \omega Z &= -\tilde{Y} \frac{m\pi}{L_{\perp}} + \tilde{X} \frac{n\pi}{L_{\perp}} \\ X m &= Y n \\ \tilde{X} n &= -\tilde{Y} m \\ \frac{o\pi}{L} \tilde{X} &= -\omega Y \\ \frac{o\pi}{L} \tilde{Y} &= \omega X \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

All diese stehenden Wellen können in einen einlaufenden und einen auslaufenden Teil in z -Richtung zerlegt werden. Wellen mit $o = 0$ propagieren nicht in z -Richtung, können also auch am Kolben keinerlei Arbeit verrichten und müssen deshalb nicht weiter berücksichtigt werden.

Der einlaufende Anteil einer Mode hat folgende Gestalt :

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{1}{2} X \cos \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \cos \left(\frac{o\pi z}{L} - \omega t - \phi_0 \right) \\ E_y &= \frac{1}{2} Y \sin \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \cos \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \cos \left(\frac{o\pi z}{L} - \omega t - \phi_0 \right) \\ E_z &= -\frac{1}{2} Z \sin \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin \left(\frac{o\pi z}{L} - \omega t - \phi_0 \right) \\ B_x &= \frac{1}{2} \tilde{X} \sin \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \cos \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \cos \left(\frac{o\pi z}{L} - \omega t - \phi_0 \right) \\ B_y &= \frac{1}{2} \tilde{Y} \cos \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \cos \left(\frac{o\pi z}{L} - \omega t - \phi_0 \right) \\ B_z &= \frac{1}{2} \tilde{Z} \cos \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \cos \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin \left(\frac{o\pi z}{L} - \omega t - \phi_0 \right) \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Nun gilt es, die Energie einer einzelnen Moden E_1 in Abhängigkeit von ihren Parametern auszudrücken. Zu diesem Zweck integriert man die Energiedichte des Feldes der Mode.

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} \int dV (E^2 + B^2) \\ &= \frac{V}{16} ((X^2 + Y^2 + Z^2) \sin^2(\omega t + \phi_0) + (\tilde{X}^2 + \tilde{Y}^2 + \tilde{Z}^2) \cos^2(\omega t + \phi_0)) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

TE-Mode :

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{V}{16} (X^2 + X^2 \frac{m^2}{n^2}) \sin^2(\omega t + \phi_0) \quad (\text{B.10}) \\ &\quad + \frac{V}{16} ((X^2(1 + \frac{m^2}{n^2}) \frac{\pi^2 o^2}{\omega^2 L^2} + (Y^2 m^2 + X^2 n^2 - 2XY mn)) \frac{\pi^2}{\omega^2 L_{\perp}^2}) \cos^2(\omega t + \phi_0) \\ &= \frac{V}{16} (X^2(1 + \frac{m^2}{n^2})) (\sin^2(\omega t + \phi_0) + (\frac{\pi^2 o^2}{\omega^2 L^2} + \frac{c^2 \pi^2}{\omega^2 L_{\perp}^2}) (m^2 + n^2) \cos^2(\omega t + \phi_0)) \\ &= \frac{V}{16} X^2 (1 + \frac{m^2}{n^2}) \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

TM-Mode

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{V}{16} (X^2 + X^2 \frac{n^2}{m^2} + \frac{\pi^2}{\omega^2 L_{\perp}^2} (\tilde{Y}^2 m^2 + \tilde{X}^2 n^2 - 2\tilde{X}\tilde{Y} mn)) \sin^2(\omega t + \phi_0) \quad (\text{B.12}) \\ &\quad + \frac{V}{16} ((\tilde{Y}^2(1 + \frac{n^2}{m^2}) \cos^2(\omega t + \phi_0)) \\ &= \frac{V}{16} (X^2(1 + \frac{n^2}{m^2})) (\sin^2(\omega t + \phi_0) (1 + \frac{L^2}{L_{\perp}^2} \frac{m^2 + n^2}{o^2}) + \cos^2(\omega t + \phi_0) (\frac{\omega^2 L^2}{\pi^2 o^2})) \end{aligned}$$

$$= \frac{V}{16} X^2 (1 + \frac{n^2}{m^2}) \frac{\omega^2 L^2}{\pi^2 o^2} \quad (\text{B.13})$$

$$= \frac{V}{16} \tilde{X}^2 (1 + \frac{m^2}{n^2}) \quad (\text{B.14})$$

Moden mit $m = 0$

$$E_1 = \frac{1}{2} \int dV (E^2 + B^2) \quad (\text{B.15})$$

$$= \frac{V}{8} (X^2 \sin^2(\omega t + \phi_0) + (\tilde{Y}^2 + \tilde{Z}^2) \cos^2(\omega t + \phi_0))$$

$$= \frac{V}{8} (X^2 \sin^2(\omega t + \phi_0) + X^2 (\frac{o^2 \pi^2}{\omega^2 L^2} + \frac{n^2 \pi^2}{\omega^2 L_{\perp}^2}) \cos^2(\omega t + \phi_0))$$

$$= \frac{V}{8} X^2 \quad (\text{B.16})$$

Moden mit $n = 0$

$$E_1 = \frac{1}{2} \int dV (E^2 + B^2) \quad (\text{B.17})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{V}{8} (Y^2 \sin^2(\omega t + \phi_0) + (\tilde{X}^2 + \tilde{Z}^2) \cos^2(\omega t + \phi_0)) \\ &= \frac{V}{8} (Y^2 \sin^2(\omega t + \phi_0) + Y^2 (\frac{o^2 \pi^2}{\omega^2 L^2} + \frac{m^2 \pi^2}{\omega^2 L_{\perp}^2}) \cos^2(\omega t + \phi_0)) \\ &= \frac{V}{8} Y^2 \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

B.2. Reflexion von Hohlraummoden

Nach [38] lauten die Transformationsvorschriften für elektromagnetische Felder folgendermaßen, wenn sich das gestrichene System mit einer Geschwindigkeit v in positive z -Richtung bewegt. :

$$\begin{aligned} E'_x &= \gamma(E_x - vB_y) \\ E'_y &= \gamma(E_y + vB_x) \\ E'_z &= E_z \\ B'_x &= \gamma(B_x + vE_y) \\ B'_y &= \gamma(B_y - vE_x) \\ B'_z &= B_z \end{aligned}$$

Bezeichnet man die Amplituden der Komponenten des mitbewegten Feldes analog zum Laborsystem mit X', Y' und Z' , bleibt die Abhängigkeit des Feldes von den Koordinaten erhalten. Mit den Transformationen $z = \gamma(z' + vt)$ und $t = \gamma(t' + vz')$ hat das Feld der einlaufenden Wellen im Bezugssystem des Kolbens also wieder folgende Gestalt :

$$\begin{aligned} E'_x &= \frac{1}{2} \alpha' \cos \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \cos \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right) \\ E'_y &= \frac{1}{2} Y' \sin \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \cos \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \cos \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right) \\ E'_z &= -\frac{1}{2} Z' \sin \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right) \\ B'_x &= \frac{1}{2} \tilde{X}' \sin \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \cos \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \cos \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right) \\ B'_y &= \frac{1}{2} \tilde{Y}' \cos \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \cos \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right) \\ B'_z &= \frac{1}{2} \tilde{Z}' \cos \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \cos \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right) \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Das reflektierte Feld ist dann :

$$\begin{aligned}
 E'_x &= -\frac{1}{2}X' \cos \frac{m\pi x}{L_\perp} \sin \frac{n\pi y}{L_\perp} \cos \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right) \\
 E'_y &= -\frac{1}{2}Y' \sin \frac{m\pi x}{L_\perp} \cos \frac{n\pi y}{L_\perp} \cos \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right) \\
 E'_z &= -\frac{1}{2}Z' \sin \frac{m\pi x}{L_\perp} \sin \frac{n\pi y}{L_\perp} \sin \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right) \\
 B'_x &= \frac{1}{2}\tilde{X}' \sin \frac{m\pi x}{L_\perp} \cos \frac{n\pi y}{L_\perp} \cos \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right) \\
 B'_y &= \frac{1}{2}\tilde{Y}' \cos \frac{m\pi x}{L_\perp} \sin \frac{n\pi y}{L_\perp} \cos \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right) \\
 B'_z &= -\frac{1}{2}\tilde{Z}' \cos \frac{m\pi x}{L_\perp} \cos \frac{n\pi y}{L_\perp} \sin \left(\gamma \left(z' \left(\frac{o\pi}{L} - v\omega \right) - \left(\omega - \frac{o\pi v}{L} \right) t \right) - \phi_0 \right)
 \end{aligned} \tag{B.20}$$

Die Amplituden der reflektierten Wellen ergeben sich aus den Amplituden des Anfangszustandes entsprechend der eingangs zitierten Transformationsvorschriften zu

$$X' = (X - v\tilde{Y})\gamma \tag{B.21}$$

$$Y' = (Y + v\tilde{X})\gamma$$

$$Z' = Z \tag{B.22}$$

$$\tilde{X}' = (\tilde{X} + vY)\gamma$$

$$\tilde{Y}' = (\tilde{Y} - vX)\gamma$$

$$\tilde{Z}' = \tilde{Z} .$$

B.3. Von Hohlraummoden verrichtete Arbeit

Für den Druck wird die doppelte resultierende Impulsstromdichte der einlaufenden Wellen herangezogen, welche auch der Gesamtimpulsstromdichte entspricht. Diese erhält man über die z -Komponente des Poynting-Vektors. Es ergibt sich für den Druck :

$$p' = \left(2\vec{E}' \times \vec{B}' \right)_z = 2 \left(\sum_{mno} (\vec{E}'_{TM} + \vec{E}'_{TE}) \times \sum_{\underline{mno}} (\vec{B}'_{TM} + \vec{B}'_{TE}) \right)_z \tag{B.23}$$

Um nicht die Indizes der Amplituden die ganze Zeit mitzuführen, werden sie ab sofort nicht mehr explizit aufgeführt. Größen, die zu den unterstrichenen Indizes gehören, werden selbst durch einen Unterstrich gekennzeichnet.

Anhang B. Hohlraummoden

Um den Druck auf den Kolben zu erhalten, muss $z' = 0$ gesetzt werden. Die Abhängigkeit von t' lässt sich aus dem Ausdruck herausziehen :

$$p' = \sum_{mno=1}^{\infty} \sum_{\underline{mno}=1}^{\infty} M'(t') N'(x, y) \quad (\text{B.24})$$

$$M'(t') = \frac{\gamma^2}{2} \cos\left(\gamma\left(\frac{o\pi v}{L} - \omega\right)t' - \phi_0\right) \cos\left(\gamma\left(\frac{ulo\pi v}{L} - \omega\right)t' - \phi_0\right) * (1 - v^2)^{-1} \quad (\text{B.25})$$

$$\begin{aligned} p' = & \sum_{mno=1}^{\infty} \sum_{\underline{mno}=1}^{\infty} M'_{\underline{mno}mno}(t') (X'_{TM} + X'_{TE})(\underline{Y}'_{TM} + \underline{Y}'_{TE}) \\ & \cos\frac{m\pi x}{L_{\perp}} \cos\frac{\underline{m}\pi x}{L_{\perp}} \sin\frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin\frac{\underline{n}\pi y}{L_{\perp}} \\ & - \sum_{mno=1}^{\infty} \sum_{\underline{mno}=1}^{\infty} M'_{\underline{mno}mno}(t') (Y'_{TM} + Y'_{TE})(\underline{X}'_{TM} + \underline{X}'_{TE}) \\ & \sin\frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin\frac{\underline{m}\pi x}{L_{\perp}} \cos\frac{n\pi y}{L_{\perp}} \cos\frac{\underline{n}\pi y}{L_{\perp}} \\ & + \sum_{no=1}^{\infty} \sum_{\underline{mno}=1}^{\infty} M'_{0no\underline{mno}}(t') X'_{TE}(\underline{Y}'_{TM} + \underline{Y}'_{TE}) \cos\frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin\frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin\frac{\underline{n}\pi y}{L_{\perp}} \\ & + \sum_{no=1}^{\infty} \sum_{\underline{no}=1}^{\infty} M'_{0no\underline{no}}(t') X'_{TE} \underline{Y}'_{TE} \sin\frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin\frac{\underline{n}\pi y}{L_{\perp}} \\ & + \sum_{mno=1}^{\infty} \sum_{\underline{no}=1}^{\infty} M'_{\underline{mno}no}(t') (X'_{TE} + X'_{TM}) \underline{Y}'_{TE} \cos\frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin\frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin\frac{\underline{n}\pi y}{L_{\perp}} \\ & - \sum_{mo=1}^{\infty} \sum_{\underline{mno}=1}^{\infty} M'_{m0\underline{mno}}(t') Y'_{TE}(\underline{X}'_{TM} + \underline{X}'_{TE}) \sin\frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin\frac{\underline{m}\pi x}{L_{\perp}} \cos\frac{n\pi y}{L_{\perp}} \\ & - \sum_{mo=1}^{\infty} \sum_{\underline{mo}=1}^{\infty} M'_{m0\underline{mo}}(t') Y'_{TE} \underline{X}'_{TE} \sin\frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin\frac{\underline{m}\pi y}{L_{\perp}} \\ & - \sum_{mno=1}^{\infty} \sum_{\underline{mo}=1}^{\infty} M'_{\underline{mno}m0}(t') (Y'_{TE} + Y'_{TM}) \underline{X}'_{TE} \sin\frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin\frac{\underline{m}\pi x}{L_{\perp}} \cos\frac{n\pi y}{L_{\perp}} \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Schreibt man den Druck, welcher im Kolbensystem ausgeübt wird, in Anhängigkeit von den Amplituden des Laborsystems, erhält man :

$$\begin{aligned}
 p' = & \sum_{mno=1}^{\infty} \sum_{\underline{mno}=1}^{\infty} M'_{mno\underline{mno}}(t') (X_{TM}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi}) + X_{TE}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L})) \\
 & (\tilde{Y}_{TM}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L}) + \tilde{Y}_{TE}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi})) \\
 & \cos \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \cos \frac{\underline{m}\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin \frac{\underline{n}\pi y}{L_{\perp}} \\
 - & \sum_{mno=1}^{\infty} \sum_{\underline{mno}=1}^{\infty} M'_{mno\underline{mno}}(t') (Y_{TM}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi}) + Y_{TE}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L})) \\
 & (\tilde{X}_{TM}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L}) + \tilde{X}_{TE}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi})) \\
 & \sin \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{\underline{m}\pi x}{L_{\perp}} \cos \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \cos \frac{\underline{n}\pi y}{L_{\perp}} \\
 + & \sum_{no=1}^{\infty} \sum_{\underline{no}=1}^{\infty} M'_{0no\underline{no}}(t') X_{TE}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L}) (\tilde{Y}_{TM}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L}) + \tilde{Y}_{TE}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi})) \\
 & \cos \frac{\underline{m}\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin \frac{\underline{n}\pi y}{L_{\perp}} \\
 + & \sum_{no=1}^{\infty} \sum_{\underline{no}=1}^{\infty} M'_{0no\underline{no}}(t') X_{TE}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L}) \tilde{\beta}_{TE}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi}) \sin \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin \frac{\underline{n}\pi y}{L_{\perp}} \\
 + & \sum_{mno=1}^{\infty} \sum_{\underline{no}=1}^{\infty} M'_{mno\underline{no}}(t') (X_{TE}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L}) + X_{TM}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi})) \tilde{Y}_{TE}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi}) \\
 & \cos \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \sin \frac{\underline{n}\pi y}{L_{\perp}} \\
 - & \sum_{mo=1}^{\infty} \sum_{\underline{mno}=1}^{\infty} M'_{m0\underline{mno}}(t') Y_{TE}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L}) (\tilde{X}_{TM}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L}) + \tilde{X}_{TE}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi})) \\
 & \sin \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{\underline{m}\pi x}{L_{\perp}} \cos \frac{n\pi y}{L_{\perp}} \\
 - & \sum_{mo=1}^{\infty} \sum_{\underline{mo}=1}^{\infty} M'_{m0\underline{mo}}(t') Y_{TE}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L}) \tilde{X}_{TE}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi}) \sin \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{\underline{m}\pi y}{L_{\perp}} \\
 - & \sum_{mno=1}^{\infty} \sum_{\underline{mo}=1}^{\infty} M'_{mno\underline{mo}}(t') (Y_{TE}(1 - \frac{v\pi o}{\omega L}) + Y_{TM}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi})) \tilde{X}_{TE}(1 - \frac{v\omega L}{o\pi}) \\
 & \sin \frac{m\pi x}{L_{\perp}} \sin \frac{\underline{m}\pi x}{L_{\perp}} \cos \frac{n\pi y}{L_{\perp}}
 \end{aligned}$$

Bei der Integration über x und y verschwinden alle Terme mit $m \neq \underline{m}$ oder $n \neq \underline{n}$. Sie tragen also nicht zur Arbeit des Prozesses bei. Dasselbe gilt für alle Terme in denen Amplituden von TE und TM-Moden gleichzeitig vorkommen. Die auf den Kolben wirkende Kraft ist demnach :

$$\begin{aligned}
 F' = & \frac{L^2}{8}(1-v^2)^{-1} \sum_{o\underline{o}=1}^{\infty} \sum_{mn=1}^{\infty} M'_{mnomn\underline{o}}(t') & (B.27) \\
 & \left(\frac{\omega L}{\pi \underline{o}} X_{TM} \underline{X}_{TM} \left(1 + \frac{n^2}{m^2}\right) \left(1 - v \left(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\omega L}\right) + v^2\right) \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\pi \underline{o}}{\omega L} X_{TE} \underline{X}_{TE} \left(1 + \frac{m^2}{n^2}\right) \left(1 - v \left(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\omega L}\right) + v^2\right) \right. \\
 & \quad \left. + (1-v^2)^{-1} \sum_{o\underline{o}=1}^{\infty} \frac{L^2}{4} \left(1 - v \left(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\omega L}\right) + v^2\right) \right. \\
 & \quad \left. \left(\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\pi \underline{o}}{\omega L} Y_{TE} \underline{Y}_{TE} M'_{m0om0\underline{o}}(t') + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\pi \underline{o}}{\omega L} X_{TE} \underline{X}_{TE} M'_{0no0n\underline{o}}(t') \right) \right)
 \end{aligned}$$

Trotz der vereinfachten Schreibweise sollte man im Gedächtnis behalten, dass die Phasen ϕ_0 bei ein und demselben Tripel m, n, o für TE- und TM-Moden immer noch verschiedene Parameter sind.

Benutzt man statt der Amplituden die Ausdrücke der Energien der jeweiligen Moden, vereinfacht sich die Kraft auf den Kolben zu :

$$\begin{aligned}
 F' = & \frac{\gamma^2}{2L} \sum_{o\underline{o}=1}^{\infty} \sum_{mn=0}^{\infty} \sum_{TE, TM} & (B.28) \\
 & \cos \left(\gamma \left(\frac{o\pi v}{L} - \omega \right) t' - \phi_0 \right) \cos \left(\gamma \left(\frac{u l o \pi v}{L} - \underline{\omega} \right) t' - \phi_0 \right) \\
 & \left(1 - v \left(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\omega L} \right) + v^2 \right) \left(\frac{\pi \underline{o}}{\omega L} + \frac{\pi o}{\omega L} \right) \sqrt{E_1 \underline{E}_1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F' = & \frac{\gamma^2}{4L} \sum_{o\underline{o}=1}^{\infty} \sum_{mn=0}^{\infty} \sum_{TE, TM} & (B.29) \\
 & \left(\cos \left(\gamma \left(\pi v \frac{o - \underline{o}}{L} - \omega + \underline{\omega} \right) t' - \phi_0 + \underline{\phi}_0 \right) \right. \\
 & \quad \left. + \cos \left(\gamma \left(\pi v \frac{o + \underline{o}}{L} - \omega - \underline{\omega} \right) t' - \phi_0 - \underline{\phi}_0 \right) \right) \\
 & \left(1 - v \left(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\omega L} \right) + v^2 \right) \left(\frac{\pi \underline{o}}{\omega L} + \frac{\pi o}{\omega L} \right) \sqrt{E_1 \underline{E}_1}
 \end{aligned}$$

Zur Berechnung der insgesamt verrichteten Arbeit muss diese Kraft noch in das Laborsystem transformiert werden

$$F = F'(1-v^2)^2 \quad (B.30)$$

$$F = \frac{1}{4L}(1-v^2) \sum_{o\bar{o}=1}^{\infty} \sum_{mn=0}^{\infty} \sum_{TE, TM} \left(1 - v \left(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\omega L} \right) + v^2 \right) \left(\frac{\pi\bar{o}}{\omega L} + \frac{\pi o}{\omega L} \right) \sqrt{E_1 E_1}$$

$$\left(\cos \left(\left(\pi v \frac{o - \bar{o}}{L} - \omega + \underline{\omega} \right) t - \phi_0 + \underline{\phi}_0 \right) \cos \left(\left(\pi v \frac{o + \bar{o}}{L} - \omega - \underline{\omega} \right) t - \phi_0 - \underline{\phi}_0 \right) \right) \quad (\text{B.31})$$

Jedes Paar $o \neq \bar{o}$ liefert zwei betragsmäßig verschiedene Beiträge gleichen Vorzeichens. Im Gegensatz zu allen anderen Beiträgen, die aus verschiedenen Moden resultieren, verschwinden diese Beiträge also nicht.

$$W = \int_0^{\tau} dt v F$$

Mit

$$D_- = \pi v \frac{o - \bar{o}}{L} - \omega + \underline{\omega} \quad (\text{B.32})$$

und

$$D_+ = \pi v \frac{o + \bar{o}}{L} + \omega + \underline{\omega} \quad (\text{B.33})$$

bedeutet das für die Arbeit

$$W = \frac{1}{4L}(v-v^3) \sum_{o\bar{o}=1}^{\infty} \sum_{mn=0}^{\infty} \sum_{TE, TM} \left(1 - v \left(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\omega L} \right) + v^2 \right) \left(\frac{\pi\bar{o}}{\omega L} + \frac{o\pi}{\omega L} \right) \sqrt{E_1 E_1}$$

$$\left(\frac{(\sin(\phi - \underline{\phi}) - \sin(\phi - \underline{\phi} + \tau D_-))}{D_-} + \frac{(\sin(\phi + \underline{\phi}) - \sin(\phi + \underline{\phi} + \tau D_+))}{D_+} \right). \quad (\text{B.34})$$

Bisher wurde die Tatsache, dass das Feld der Startbedingungen sich nicht hinter dem Kolben fortsetzt und manche Moden sich zu langsam bewegen, um den Kolben zu erreichen, nur berücksichtigt, um Moden mit $o = 0$ von der Betrachtung auszuschließen. Jedoch gibt es auch andere Moden, die keinen Beitrag zum Feld am Kolben während des Prozesses und damit zur Arbeit liefern können. Eine Mode mit den Indizes (m, n, o) kann nur dann zur verrichteten Arbeit beitragen, wenn für sie gilt

$$\frac{o\pi}{\omega L} > v. \quad (\text{B.35})$$

Dies ist gleichbedeutend mit

$$o > \frac{v\gamma L}{L_{\perp}} \sqrt{m^2 + n^2} \quad (\text{B.36})$$

Die tatsächlich verrichtete Arbeit lautet also

$$W = \frac{v - v^3}{4L} \sum_{o\underline{q}=1}^{\infty} \sum_{mn=0}^{\infty} \sum_{TE, TM} \theta(o - \frac{v\gamma L}{L_{\perp}} \sqrt{m^2 + n^2}) \theta(\underline{q} - \frac{v\gamma L}{L_{\perp}} \sqrt{m^2 + n^2}) \quad (\text{B.37})$$

$$(1 - v(\frac{\omega L}{o\pi} + \frac{o\pi}{\underline{\omega}L}) + v^2)(\frac{\pi\underline{q}}{\underline{\omega}L} + \frac{o\pi}{\omega L}) \sqrt{E_1 \underline{E}_1} \quad (\text{B.38})$$

$$\left(\frac{(\sin(\phi - \underline{\phi}) - \sin(\phi - \underline{\phi} + \tau D_-))}{D_-} + \frac{(\sin(\phi + \underline{\phi}) - \sin(\phi + \underline{\phi} + \tau D_+))}{D_+} \right).$$

Eine gleichartige Korrektur ist auch bei der Kraft vorzunehmen.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Jarzynski, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2690 (1997)
- [2] C. Bustamante, J. Liphardt, F. Ritort, *Physics Today* **58**, 43 (2005).
- [3] R. C. Lua, A. Y. Grosberg, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6805 (2005)
- [4] B. Cleuren, C. Van den Broeck, *Euro. Phys. Lett.* **79**, 30001 (2007)
- [5] K. Sekimoto, *Prog. Theor. Phys. Supp.* **130**, 17 (1998)
- [6] D. J. Evans, E. G. D. Cohen, G. P. Morris, *Phys Rev. Lett.* **71**, 2401 (1993)
- [7] D. J. Evans, D. J. Searles, *Phys. Rev. E* **50**, 1645, (1994)
- [8] G. Gallavotti, E. G. D. Cohen, *Phys. rev. Lett.* **74**, 2694 (1995)
- [9] G. E. Crooks *Phys. Rev. E* **60**, 2721 (1999).
- [10] C. Jarzynski, *JSTAT*, P09005 (2004)
- [11] G. N. Bochkov, Yu. E. Kuzovlev, *Sov. Phys. JETP* **45**, 125 (1977).
- [12] C. Jarzynski cond-mat/0612305.
- [13] J. Liphardt, S. Dumont, S. B. Smith, I. Tinocco jr, C. Bustamante, *Science* **296**, 1832 (2002)
- [14] D. M. Carberry, J. C. Reid, G. M. Wang, E. M. Sevick, D. J. Searles, D. J. Evans, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 140601 (2004)
- [15] F. Douarche, S. Ciliberto, A. Petrosyan, *J. Stat. Mech.* P09011 (2005)
- [16] G. Hummer, A. Szabo, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **98**, 3658 (2001)
- [17] S. Yukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2367 (2000).
- [18] J. Kurchan, cond-mat/0007360.
- [19] H. Tasaki, cond-mat/0009244.
- [20] S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 170604 (2003).
- [21] M. Esposito, S. Mukamel, *Phys. Rev. E* **73**, 046129 (2006).

- [22] C. Maes, Sem. Poincaré **2**,29 (2003).
- [23] C. Jarzynski, D. K. Wójcik, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 230602 (2004).
- [24] W. De Roeck, C. Maes, *Phys. Rev. E* **69**, 026115 (2004).
- [25] T. Monnai, H. Tasaki, cond-mat/0308337.
- [26] M. F. Gelin, D. S. Kosov *Phys. Rev. E* **78**, 011116 (2008).
- [27] J. Teifel, G. Mahler *Phys. Rev. E* **76**, 051126 (2007).
- [28] T. Monnai, *Phys. Rev. E* **72**, 027102 (2005).
- [29] A. E. Allahverdyan, Th.M. Nieuwenhuizen, *Phys. Rev. E* **71**, 066102 (2005).
- [30] A. E. Allahverdyan, Th. M. Nieuwenhuizen, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1799 (2000).
- [31] C. Jarzynski *Phys. Rev. E* **56**, 5018 (1997).
- [32] J. A. Oteo, *J. Math. Phys.* **32**, 419 (1991).
- [33] L. D. Landau, E. M. Lifshitz *Statistical Physics* (Butterworth-Heinemann, Oxford 2001), §32.
- [34] B. Cleuren, C. Van den Broeck, R. Kawai, *Phys. Rev. E* **74**, 021117 (2006)
- [35] B. Cleuren, K. Willaert, A. Engel, C. Van den Broeck *Phys. Rev. E* **77**, 022103 (2008)
- [36] R. Nolte, A. Engel, *Physica A* , doi: 10,1016/j,physa,2009.05.041 (2009)
- [37] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, (Elsevier, Amsterdam, 1996), ch. 6
- [38] W. Rindler, *Introduction to Special Relativity*, (Claredon, Oxford, 1990), ch. 3
- [39] L. Mandel, E. Wolf *Optical Coherence and Quantum Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995)
- [40] R. Hanbury Brown, R. Q. Twiss, *Proc. Royal Society of London* **242**, 1230 (1957)
- [41] W. Greiner. *Klassische Elektrodynamik* (Thun, Frankfurt am Main 1991)

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name : Roman Nolte
geboren : 21.6.1979 in Jena
Staatsangehörigkeit : BRD
Familienstand : ledig

Schulbildung

1986-1991 POS "Grete Unrein", Jena
1991-1998 "Carl-Zeiss-Gymnasium", Spezialeil, Jena
Abschluss : Abitur

Wehrersatzdienst

Dienststelle :
Klinikum der Friedrich-Schiller Universität Jena

Studium

1999-2005 Friedrich-Schiller-Universität, Jena
Studium der Physik
Wahlpflichtfach im Grundstudium : Informatik
Wahlpflichtfächer im Hauptstudium : Stochastik, Relativitätstheorie

Thema der Diplomarbeit : *Rotierende Ringe mit zentralem Schwarzen Loch, beschrieben durch die Chandrasekhar-Zustandsgleichung*

Beruf

2006-2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der
Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg
Institut für Physik
Arbeitsgruppe Statistische Physik

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Veröffentlichungen zu dieser Dissertation

Jarzynski equation for a simple quantum system: Comparing two definitions of work
A. Engel, R. Nolte, EPL **79**, 10003 (2007)

Jarzynski equation for the expansion of a relativistic gas and black-body radiation
R. Nolte, A. Engel, Physica A , doi: 10.1016/j.physa,2009.05.041 (2009)

Danksagung

Besonders möchte ich Andreas Engel danken, der mir nicht nur die Möglichkeit geboten hat, diese Dissertation anzufertigen, sondern auch jederzeit erreichbar war, wenn ich Fragen hatte. Er führte mich in dieses spannende Themengebiet ein, und half mir, wann immer ein Problem auftauchte. Er schlug mir auch die genauer untersuchten Systeme vor und wies mich auf neue Entwicklungen in diesem Bereich hin, wann immer er etwas fand, von dem er annahm, es könne mich interessieren.

Weiterhin danke ich der Arbeitsgruppe Statistische Physik für eine angenehme Arbeitsatmosphäre, der Möglichkeit zur Diskussion, wann immer ich sie brauchte und eine sehr gute Zeit, an die ich mich gern zurückdenken werde.

Insbesondere danke ich auch Holger Then, der jederzeit gern bereit war, sein Wissen im Bereich der Elektrodynamik mit mir zu teilen und viele meiner Rechnungen zu überprüfen und nachzuvollziehen. Auch danke ich ihm für zahlreiche Verbesserungsvorschläge und Anregungen.

Ich danke weiterhin Boris Gross, der diese Dissertation probeglesen hat, für seine Mühe und seine Anmerkungen.