6. Dichtematrixdynamik (Aspekte)

dynamische Prozesse:

QM $\quad \psi(t_0) \xrightarrow{\text{Schrödinger}} \psi(t) \quad \Rightarrow \quad \langle \psi | O | \psi \rangle = \langle O \rangle$

Q-Statistik $\quad \rho(t_0) \xrightarrow{\text{von Neumann}} \rho(t) \quad \Rightarrow \quad sp(O\rho) = \langle O \rangle$

$$\langle O \rangle = \sum_{n,m} \langle n | O | m \rangle \underbrace{\langle m | \rho | n \rangle}_{\rho_{mn}(t)}$$

↳ Dichtematrix $\rho_{mn}(t)$ bestimmt die zeitliche Entwicklung der Observablen O (Schrödingerbild)

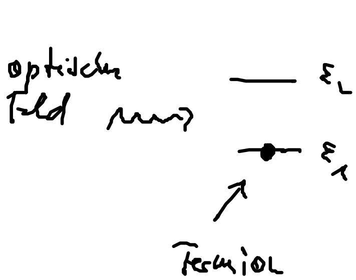
Theorie der Anfangsbedingungen siehe letzte VL

2 Grenzfälle als Beispiel:

- optische Absorption Atom im Wärmebad

- Entstehung von Gleichgewichtszuständen durch interne Wechselwirkung

6.1. Optische Absorption eines Zweiniveausystems



Umgebung, großkanonisch gekennzeichnet durch Lagrangeparameter $\lambda = \mu, \beta$ bzw μ, T

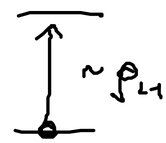
Modell f. atomaren Übergang

interessant $\underline{O} = \vec{r}e$ (Dipoloperator), d.h.

man benötigt $\underline{\underline{\rho_{21}}}$ bzw $\underline{\underline{\rho_{12}}}$, weil nach Auswahlregeln $O_{11} = 0 = O_{22}$

$O_{12} \neq 0 \neq O_{21}$

ρ_{21} : Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude



<u>Motivation aus ED:</u>

$$\underbrace{\vec{P}(R,t)}_{\text{Dipoldichte}} = \underbrace{\langle e\vec{r}\rangle}_{} \delta(\vec{R}) \qquad \text{Punktdipol in Elektrodynamik}$$

$$\hat{=}\ sp(\rho\, e\vec{r}) = \sum_{\substack{n=1\\m=1}}^{2,2} \langle n|\rho|m\rangle \underbrace{\langle m|e\vec{r}|n\rangle}_{\substack{\text{nur} \neq 0\\ \text{f. } m\neq n}}$$

Dichtematrix gleichg. auf 2 Niveaus spezialisieren

(Aufgabe 7e)

$$i\hbar\partial_t\rho = [H,\rho] \longrightarrow i\hbar\partial_t\, \rho_{21}(t) = \underbrace{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)\rho_{21}}_{\substack{\text{freie}\\ \text{Schwingung}}} + \underbrace{V_{21}\,(\rho_{11}-\rho_{22})}_{\substack{\text{Kopplung an das}\\ \text{Feld (Quelle)}}}$$

u. Vorauss. $H = \underbrace{H_0}_{\text{Atom}} + \underbrace{V}_{\substack{\text{Wechselwirkung mit}\\ \text{extern. elektromagn. Feld}}}$

$$H_0|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle \qquad n = 1,2$$

$$V_{nm} = \langle n|V|m\rangle, \quad n,m = 1,2$$

es erscheint Kopplung an ρ_{11}, ρ_{22}. = konstant gesetzt

→ Besetzungswahrscheinlichkeit ρ_{11} bzw ρ_{22} bestimmen

wie stark Kopplg. an den Feld ist

Dgl. erfordert Anfangsbedingg. + Lösung

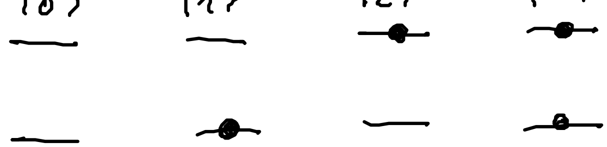
6.1.1. Anfangsbedingg. $\rho_{nm}(t_0)$ festlegen

f. $\rho_{nm}(t_0)$ sind Zustände wichtig $\langle n|\rho|m\rangle$

(i) mgl. Zustände

großkanon. Ensemble als Ausgangs., Variable Teilchenzahl

$\|n\rangle \rightarrow$	$\|0\rangle$	$\|1\rangle$	$\|2\rangle$	$\|3\rangle$



$\|N_1 N_2\rangle \rightarrow$	$\|0,0\rangle$	$\|1,0\rangle$	$\|0,1\rangle$	$\|1,1\rangle$

dh: 4 Zustände

$\rho_{nm}(t_0)$ als Anfangsbedingg. $n,m: 0 \cdots 3$ aus Eigenwertproblem

$$H_0 |0,1\rangle = \varepsilon_1 |0,1\rangle$$

$$\underline{N} |0,1\rangle = 1 |0,1\rangle$$ usw. ÜA

$$H_0 = \varepsilon_1 \underline{N}_1 + \varepsilon_2 \underline{N}_2$$

$$\underline{N} = \underline{N}_1 + N_2$$

(ii) Matrix zum (t_0)

$$\rho(t_0) = R_{gk}(t_0) = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(H_0 - \mu N)}$$

$$\langle 1,0 | R_{gk} | 1,0 \rangle = \langle 1,0 | \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(H_0 - \mu N)} | 1,0 \rangle$$

$$= \underbrace{\langle 1,0 | 1,0 \rangle}_{1} \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} \equiv \rho_{11}(t_0)$$

andere analog: $\rho_{22}(t_0) = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)}$

$$\rho_{33}(t_0) = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu)}$$

$$\rho_{21}(t_0) = \langle 0,1 | R_{gk} | 1,0 \rangle = 0$$

es existiert zu Beginn keine Kohärenz bzw. Quantenüberlagerung, wird durch V_{21} hergestellt.

- $\beta, \mu, \varepsilon_i$ bekannt d. Umgebg. bzw System
- Z_{gk} unbekannt, muß berechnet werden

(iii) Berechng. v. $Z_{gk}(T, V, \mu)$

$$Z_{gk} = Sp\left(e^{-\beta(H - \mu N)}\right)$$

$$= \sum \langle n | e^{-\beta(H - \mu N)} | n \rangle$$

$$= \sum_{N_1, N_2} \langle N_1 N_2 | e^{-\beta(H - \mu \underline{N})} | N_1 N_2 \rangle$$

$$= \sum_{N_1, N_2} \langle N_1, N_2 | e^{-\beta(\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2 - \mu(N_1 + N_2))} | N_1 N_2 \rangle$$

$$= \sum_{N_1=0}^{1} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu) N_1} \sum_{N_2=0}^{1} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu) N_2}$$

$$Z_{gk} = \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)}\right)\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)}\right)$$

$$\rightarrow Z_{gk} = Z_{gk}(T, V, \mu), \quad \varepsilon_i = \varepsilon_i(V)$$

Damit sind die Anfangsbedingungen bekannt.
(alles als Fkt. d. Umgebg. bzw. Spotn ausgedrückt)

6.1.2. Diskussion der Diffgleichung

$$i\hbar \partial_t \rho_{21}(t) = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\rho_{21}(t) + V_{21}(\rho_{11} - \rho_{22})$$

$\rho_{21}(t_0) = 0$

$$\rho_{11}(t_0) = \frac{e^{-(\varepsilon_1-\mu)\beta}}{Z_{gk}}$$

$$\rho_{22}(t_0) = \frac{e^{-(\varepsilon_2-\mu)\beta}}{Z_{gk}}$$

$\rho_{21}(t)$ ist gemäß mit Quelle $V_{21}(\rho_{11}(t_0) - \rho_{22}(t_0))$

T – leicht zu verstehen

μ – schwer zu verstehen

oft wird μ auf Kosten v. $\langle N \rangle$ aus der Theorie geworfen

$\lambda_\nu = \lambda_\nu(\langle G_\mu \rangle)$ nutzen

$\mu = \mu(\langle N \rangle)$

wegen Anschaulichkeit geben wir uns $\langle N \rangle$ als mittlere Teilchenzahl im System vor

$\langle N \rangle$ berechnen nach $\langle G_\nu \rangle = -\frac{1}{Z_{gk}} \frac{\partial}{\partial \lambda_\nu} Z_{gk} = -\frac{\partial}{\partial \lambda_\nu} \ln Z_{gk}$

folgt aus $Z_{gk} = Sp\left(e^{-\beta(H-\mu N)}\right)$

$\rightarrow \langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \mu\beta} \ln Z_{gk}$

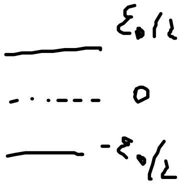
$$= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1-\mu)}+1} + \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_2-\mu)}+1}$$

kann gemacht werd. f. $\mu \to \mu(\langle N \rangle)$

einfachstes Resultat $\langle N \rangle = 1 \to \mu = 0$

zurück z. Quellterm der Dipoldichte

$$(\rho_{11}-\rho_{22}) = \frac{1}{Z_{gk}}\left(e^{-\beta\varepsilon_1} - e^{-\beta\varepsilon_2}\right)$$

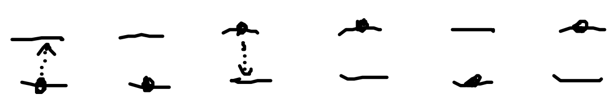


$$= \frac{1}{Z_{gk}}\left(e^{\beta\frac{\varepsilon_0}{2}} - e^{-\beta\frac{\varepsilon_0}{2}}\right)$$

- ist eine Funktion von $\beta = \frac{1}{kT}$

- Grenzfälle: (i) $\beta \to 0$, $T \to \infty$ $\Rightarrow$ Quellterm $\to 0$

  $T \to \infty$ Ensemble, im Mittel genauso viele oben wie unten



  Absorption und Emission heben sich weg $\rho_{21} = 0$

  (ii) $\beta \to \infty$, $T \to 0$ $\Rightarrow$ Quellterm $\neq 0$

  $T \to 0$ Ensemble, im Mittel sind alle 2NS im unteren Zustand

Absorptionsprozesse find statt

Es gilt auch

Laser: $\Longrightarrow$ 

(auch Theorie) „System negativer Temperatur"

Interpretation ist fragwürdig

$\Longrightarrow$ Lagrangeparameter d. Umgebg. bestimmen / modifizieren die bisherige Theorie aus TP I–III

6.2. Grenzfälle d. Dichtematrixgleichungen

Von der Quantendynamik über Kinetik zum Gleichgewicht

6.2.1. Dichtematrix f. System mit innerer Wechselwirkg.

Wiederholung DM-Gleichg.

a) Diagonalelemente ρ_{nn} : Wahrscheinlichkeit System im Zustand $|n\rangle$ zu finden

$$i\hbar \partial_t \rho_{nn} = \sum_m \left(H_{nm} \rho_{mn} - \rho_{nm} H_{mn} \right)$$

ρ_{nn} wird durch ρ_{mn} angetrieben
$m \neq n$ $\longrightarrow$

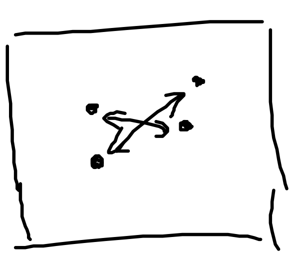
unabhängig klassischer Physik (Quantenüberlagerung)

b) Nichtdiagonalelemente ρ_{mn}

$$i\hbar \partial_t \rho_{mn} = \sum_i \left(H_{mi} \rho_{in} - \rho_{mi} H_{in} \right)$$

Wie entsteht ein klassischer Limes die nur durch ρ_{nn} bestimmt ist?
(Diagonalelemente ρ_{nn})

dazu System mit innerer WW



$$H = H_0 + V_{\text{intern WW}} \equiv H_0 + V$$

$H_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$ sei bekannt

V soll störungstheoretisch behandelt werden berücksichtigt wird $H_{nm} = \varepsilon_n \delta_{nm} + V_{nm}$

einsetzen in Dichtematrixgleichung:

$$i\hbar \partial_t \rho_{mn} = (\varepsilon_m - \varepsilon_n)\rho_{mn} + \sum_i (V_{mi}\rho_{in} - V_{in}\rho_{mi})$$

Ziel: formale Lsg. dieser Gleichg. finden,
in der die QM beseitigt ist (Energie-Zeit Unschärfe)

↓ 3 Beschreibungsweisen:

a) volle Quantdynamik aus DM-Gleichgen
Energie-Zeit-Unschärfe voll ausgebildet

$\Delta t \cdot \Delta E \gtrsim$ konstant

Dauer der Wechselwirkg. bzw Beobachtg. — Energieunschärfe beim Stoß

b) durch „nicht genaues Hinschauen"
$\Delta t \to$ groß wird ΔE - klein $\Rightarrow$ klass. Bereich
Teilch verhalten sich wie Billardkugeln
weil Interferenz beim Stoß d. Wellenpakete
nicht wichtig sind.

c) „sehr ungenau hinsehen"

langsame Felder werd angelegt

dh. während der Beobachtungszeit passiere sehr viele Stöße,

es bildet sich immer sofort ein neues Gleichgewicht

heraus und es findet eine Abfolge

von Gleichgewichtsprozessen statt

Quantenkinetik		Kinetik		Hydrodynamik
a	$\rightarrow$	b	$\rightarrow$	c
$\rho_{nm}(t)$		$\rho_{nn}(t)$		$\rho^{0}_{nn}(h_\alpha(t))$
$n \neq m$				

($\rho^{0} \hat{=}$ Gleichgewichtsverteilg.)

6.2.2. Ableitg. d. Mastergleichungen

formal Lsg. v. $\dot{\rho}_{mn} = \ldots$

$$\rho_{mn}(t) = -i \int\limits_{-\infty}^{t} dt' \, \underbrace{Q(t')}_{\text{Quelle der Glg. } (\sim V)} e^{-i(\omega_m - \omega_n)(t-t')}$$

$\nearrow$ Einschalten der WW

$$\omega_m = \frac{E_m}{\hbar}$$

jetzt Näherg. um E-Zeit Ukordinate los zu werden

$$\rho_{mn}(t) = -i \int\limits_{0}^{\infty} d\xi \, Q(t-\xi) \, e^{-i(\omega_m - \omega_n)\xi}$$

$\xi = t - t'$ als neue Koordinate

2 Näherungen machen

a) in Q werden nur gleiche Phasen mitgenommen

$$\sum_i \underbrace{e^{-i(\omega_i - \omega_k)t}} \rho_{ik} \to \delta_{ik}$$

Term soll sich ausinterferieren

(Zustände sollen dicht liegen)

b) die Oszillation von $(\omega_m - \omega_n)$ soll schnell sein im Vergleich zu $Q(t-\xi)$

$Q \sim$ Wechselwirkung.

$\Downarrow$ $Q(t-\xi) \approx Q(t)$

$\hat{=}$ Markoffnäherung / Vernachlässigung v. Gedächtnis

mit (a) + (b) wird ρ_{nn} in $\dot{\rho}_{nn}$ eingesetzt $\Downarrow$

6.2.3. Mastergleichungen f. $\rho_{nn}(t)$

$$\partial_t \rho_{nn} = -\sum_m \Big(\underbrace{W_{n\to m}\, \rho_{nn}(t)}_{\text{Ausstrahlung}} - \underbrace{W_{m\to n}\, \rho_{mm}(t)}_{\text{Einstrahlung}} \Big)$$

$$W_{\substack{n\to m \\ m\to n}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{nm}|^2 \, \delta(\omega_n - \omega_m)$$

Bemerkungen:

a) Dgl. system f. Besetzungen ρ_{nn}

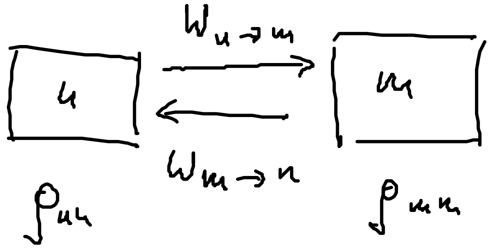
„Rategleichungen", „Mastergleichungen"

b) $W_{n \to m}$ sind Raten (Einheit $\frac{1}{s}$)

beschreiben Übergangsraten d. Systems

von Zustand $n \to$ Zustand m

c)



Übergänge beschreiben Verlust und

Gewinn v. Wahrscheinlichkeit

d) $W \sim$ Fermis goldener Regel

$W_{n \to m}$ wichtig f. Zustände gleicher Energie

beim Übergang ist immer E-Erhaltung gewährleistet

Energie-Zeit Unschärfe ist verschwunden, aufgrund der Näherg.

$Q(t - \cancel{\tau}) \to Q(t)$ d.h. Beobachtg. auf langsamen Zeitskalen

→ man beobachtet w zwischen den Stößen, nicht während

der Stöße, es ist genügend Zeit vergangen damit

Energie scharf ist