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)

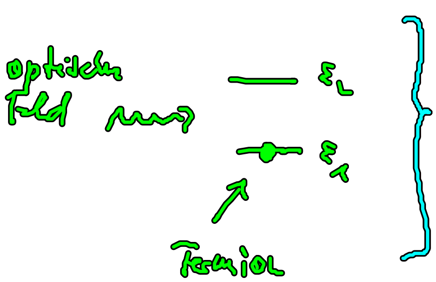
Theorie der Anfangsbedingg. siehe letzte VL

2 Grenzfälle als Beispiel:

- optische Absorption Atom im Wärmebad

- Entstehung von Gleichgewichtszuständen durch interne Wechselwirkung

6.1. Optische Absorption ein Zweiniveausystem



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

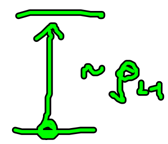
Modell f. atomaren Übergang

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

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

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

ρ_{21} : Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude



Motivation aus ED:

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

Punktdipol in Elektrodynamik

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

Dichtematrix gleichg. auf 2 Niveaus spezialisieren

(Aufgabe 7c)

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

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

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

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

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

→ Besetzungswahrscheinlichkeit ρ_{11} bzw ρ_{22} bestimmen wie stark Kopplg. an das Feld ist

Dgl. erfordert Anfangsbedingg. + Lösung

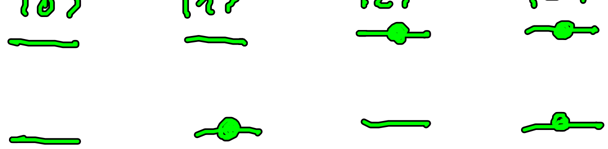
6.1.1. Anfangsbedingg. $\rho_{nm}(t_0)$ festlegen

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

(i) ungl. Zustände

großkanon. Ensemble als Umgebg., Variable Teilchenzahl

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



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

dh: 4 Zustände

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

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

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

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

$$\underline{N} = \underline{N}_1 + \underline{N}_2$$

(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 bestimmt werden

(iii) Bestimmg. 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. Systems ausgedrückt)

6.1.2. Diskussion der Differentialgleichung

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

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

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

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

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

T – leicht zu verstehen

μ – schwer zu verstehen

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

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

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

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

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

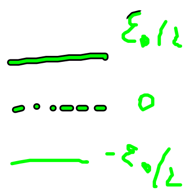
$$= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1-\mu)}+1} + \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_2-\mu)}+1}$$

kann gewählt werden f. $\mu \to \mu(\langle N \rangle)$

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

Zurück z. Quellterm der Dipoldichte

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

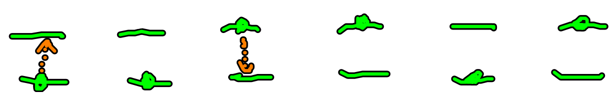


$$= \frac{1}{Z_{gk}} \left(e^{\beta\frac{\varepsilon_0}{2}} - e^{-\beta\frac{\varepsilon_0}{2}} \right)$$

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

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

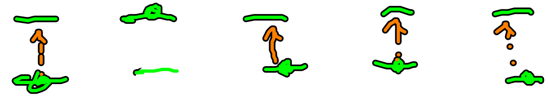
  $T \to \infty$ Ensemble, im Mittel genauso viele oben wie unten



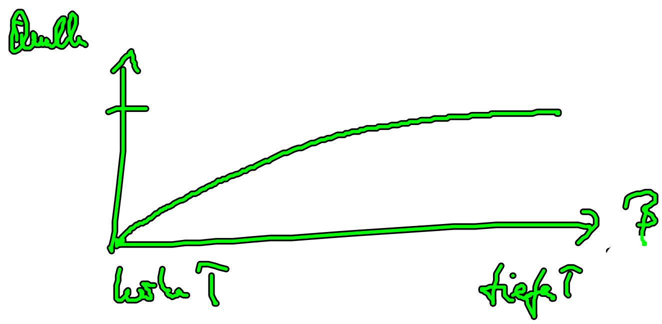
  Absorption und Emission heben sich weg $\rho_{21} = 0$

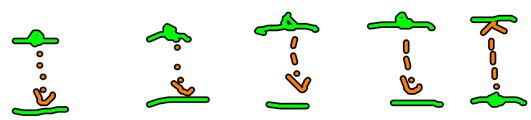
  (ii) $\beta \to \infty$, $T \to 0$ $\Rightarrow$ Quellterm $\neq 0$

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



Absorptionsprozesse finden statt



es gilt auch
Laser: $\Longrightarrow$ 

(auch Theorie) „System negativer Temperatur"

Interpretation ist fragwürdig

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

6.2. Grenzfälle d. Dichtematrixgleichungen

Von der Quantendynamik über Kinetik zur Fluiddynamik

6.2.1. Dichtematrix f. System mit innerer Wechselwirkung.

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
$m \neq n$

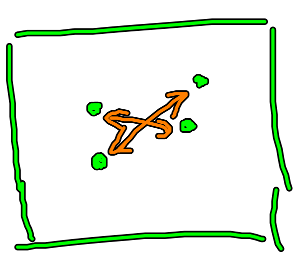
Ursachen f klassische Physik (Quant. Überlagerung)

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 klassisches Verhalten die nur durch ρ_{nn} bestimmt ist?
(Diagonalelemente ρ_{nn})

dazu System mit innerer WW



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

$H_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$ 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: Formeln bzgl. dieser Gleichg. finden, in der die QM beseitigt ist (Energie-Zeit Unschärfe)

$\Rightarrow$ 3 Betrachtungsweisen:

a) volle Quantendynamik aus DM-Gleichungen
Energie-Zeit-Unschärfe voll ausgebildet

$\Delta t \cdot \Delta E \geq$ konstant

Dauer der Wechselwirkg. bzw. Beobachtg. — Energieunschärfe beim Stoß

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

c) „sehr ungenaues hinsehen“

langsam Felder werden angelegt
d.h. während der Beobachtungszeit passieren sehr viele Stöße,
es bildet sich immer sofort ein neues Gleichgewicht
heraus und es findet eine Abfolge
von Gleichgewichtsprozessen statt

Quantenkinetik → Kinetik → Hydrodynamik

$$a \longrightarrow b \longrightarrow c$$

$\rho_{nm}(t)$ $\qquad$ $\rho_{nn}(t)$ $\qquad$ $\rho^0_{nn}(h_\alpha(t))$

$n \neq m$

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

6.2.2. Ableitg. d. Mastergleichungen

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

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

Einschalten der WW

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

jetzt Näherg. um E-Zeit Unschärfe los zu werden

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

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

2 Näherungen machen

a) in Q werden nur gleiche Photonen mitgenommen

$$\sum_i \underbrace{e^{-i(\omega_i - \omega_k)t}}_{\substack{\text{Term soll sich ausintegrieren} \\ \text{(Zustände sollen dicht liegen)}}} \rho_{ik} \longrightarrow \delta_{ik}$$

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

$Q \sim$ Wechselwirkung.

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

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

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

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

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

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

Bemerkungen:

a) Dgl. system f. Besetzungen ρ_{nn}

„Rategleichungen", „Mastergleichungen"

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

beschreiben Übergangsrate d. Systems

von Zustand $n \longrightarrow$ Zustand m

c)

$$\underset{\rho_{nn}}{\boxed{n}} \; \underset{W_{m\to n}}{\overset{W_{n\to m}}{\rightleftarrows}} \; \underset{\rho_{mm}}{\boxed{m}}$$

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 Näherung.

$Q(t-\cancel{s}) \longrightarrow Q(t)$ d.h. Beobachtg. auf langsamer Zeitskala

$\longrightarrow$ man beobachtet es <u>zwischen</u> den Stößen, nicht während

der Stöße, es ist genügend Zeit vergangen damit

Energie scharf ist