

Wiederholung des betrachteten Systems zur Kollision

ds Temperaturdefinition:

$$E = E_1 + E_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

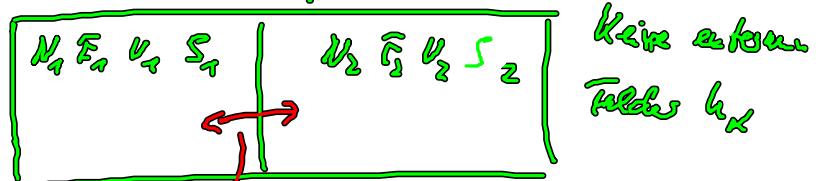
$$N = N_1 + N_2$$

einheitig

$$S = S_1 + S_2$$

beziehen sich auf E, N, V

abgesetztes System



keine atomare
Wechselwirkung

Enges und Tiefes annehmen sgl.,

dann gilt, weil keine atomare Wechselwirkung
und $\dot{p} = \dot{H} = \dot{N} = \dot{V} = 0$

\downarrow \downarrow

$$dS = 0, \quad dE = 0, \quad dN = 0, \quad dV = 0,$$

für alle einzeln 1+2 stattfindende Prozesse

Anwendung des Differentials auf E, N, V, S :

$$dE = dE_1 + dE_2 = 0 \rightarrow dE_1 = -dE_2$$

$$dN = dN_1 + dN_2 = 0 \rightarrow dN_1 = -dN_2$$

$$dV = dV_1 + dV_2 = 0 \rightarrow dV_1 = -dV_2$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \rightarrow dS_1 = -dS_2$$

$$S = S(E, N, V) = S_1(E_1, N_1, V_1) + S_2(E_2, N_2, V_2)$$



gilt für Fundamentalsgl.

$$dS_{1/2} = \frac{\partial S_{1/2}}{\partial E_{1/2}} dE_{1/2} + \frac{\partial S_{1/2}}{\partial N_{1/2}} dN_{1/2} + \frac{\partial S_{1/2}}{\partial V_{1/2}} dV_{1/2}$$

aus $dS_1 = -dS_2$ folgt:

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 = -\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} dN_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 \right)$$

bezieh $dE_1 = -dE_2$, usw

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) dN_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1$$

V_1, E_1, N_1 sind unabhängige Variable,
kann man unabhängig von einander variieren

$$\rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}, \quad \frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2}, \quad \frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}$$

Wir interpretieren jetzt dies folg.:

Differential gibt 3 Eigenschaften die das System in Kontakt
gebracht werden wenn sie sich selbst überlappen werden.

Die 3 Eigenschaften benennen Namen:

Die 3 Eigenschaften benennen Namen:

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad \xrightarrow{=} k\beta \quad \rightarrow \text{unabhängiger Faktor ist} \\ \beta = 1/kT \quad \underline{\text{wissen:}} \quad S = k\beta E - k\beta \mu_N \\ g^k + k \ln Z \text{ zu } (\beta, \mu, V)$$

"intrinsic Temperature"

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E} = -k\beta_\mu \quad \cdot \text{dien Ref. ist also sinnvoll,} \\ \text{denn } \beta = \frac{1}{kT}$$

"chemical Potential
Temperature"

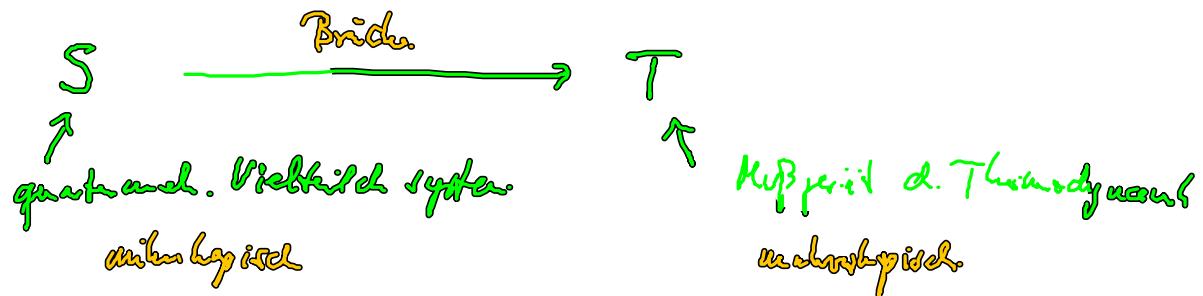
$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, E} = k \beta_V \ln Z g^k$$

"Pressure / Temperature"

stimmt mit der Druckaffinität
die wir im Lett VL definiert haben.

Brennely d. • 1. gl. $\hat{=}$ Temperaturdefinition

macht die Abhängigkeiten mikroskopisch oder makroskopisch einfacher



• 2. fl. $\hat{=}$ kanonisch Zustandsgleich.

Kann als $\bar{E} = \bar{E}(\bar{T}, p, V, N)$ geschrieben werden
„in der Folge als Fkt. der Temperatur“

• 3. fl. $\hat{=}$ thermische Zustandsgl.

Kann als $p = p(\bar{T}, V, N, \cancel{k})$ geschrieben werden
z.B. ideale feststehend. $p = \frac{N}{V} k \bar{T}$

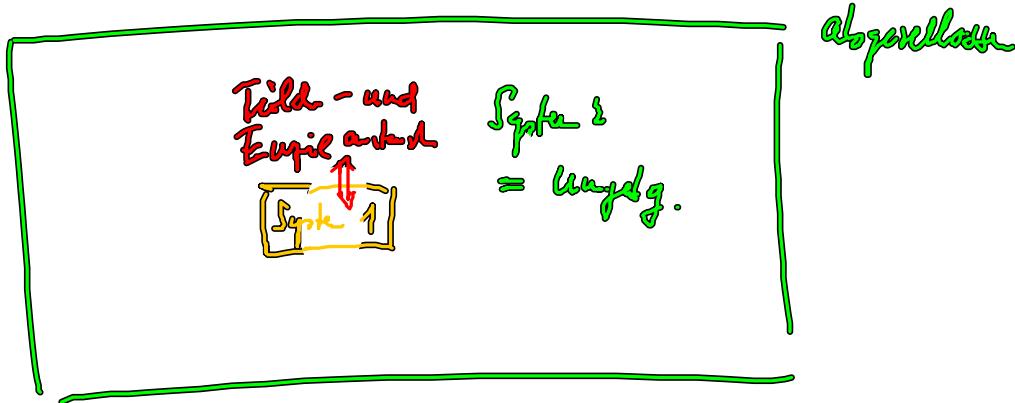
(Folg. p und N sind voneinander unabhängig \rightarrow großer)

Offensichtlich gilt der Walter-Hamiltonsatz:

Es existiert eine solche Größe Temperatur \bar{T} zur Charakterisierung eines Systems. Im Gleichgewicht sind die \bar{T} zweier kontaktierter System gleich $\bar{T}_1 = \bar{T}_2$.

Analog: f. 2 mit früher - chem. Potenzial $\mu_1 = \mu_2$
- Druck $p_1 = p_2$.

Interpretation d. gr.-Energies



$$\bar{T}_1 = \bar{T}_2, \mu_1 = \mu_2, p_1 = p_2$$

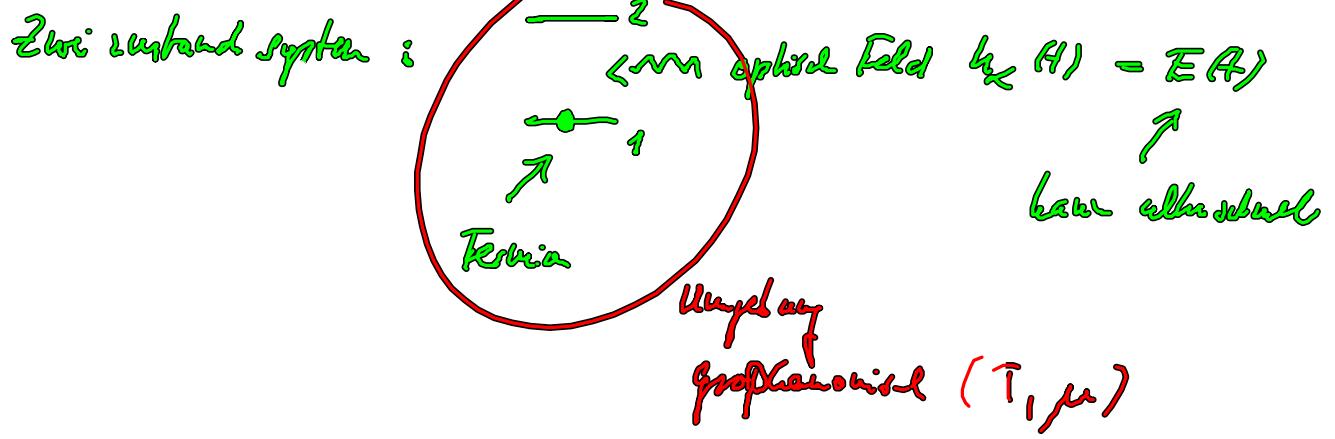
Bei elektrischen Feldern, im Nichtgleichgewicht, bei zeitabhängigen Phänomenein die Temperatur nicht definiert werden.
(i.a.)

2.4. 5. Optisch Absorptioa eines festsied Zwischenraumsystems

Bsp. für den "ferent Apparat"

$\rho(t) \rightarrow$ beobachtbare Größe, und im Nichtgleichgewicht

2.4. 5. 1. Dichtematrix dynam.



Wir interessieren uns für die Übertragungsrate zwischen den Systemen
 $P_{21} = P_{21}(t)$, also die Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen (Elektronen)
 von 1 nach 2 bzw. umgekehrt übergeht

Aufgabe 7

$$i(t) \stackrel{!}{=} P_{21} = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \rho_{21} + V_{21} (\rho_{12} - \rho_{22})$$

reduziert zu Zählpunkten: $H = H_0 + V$

$$\begin{aligned} H_0(1) &= \varepsilon_1(1) & V &= \vec{d} \cdot \vec{E}(t) \\ H_0(2) &= \varepsilon_2(2) & (\text{Feld}) \end{aligned}$$

$$\rho_{12} = \langle 1 | \rho | 2 \rangle$$

$$V_{21} = \langle 2 | V | 1 \rangle$$

Motivation: $\vec{P} = R(\vec{d}_{12} \rho_{21}(t)) \delta(\vec{r})$

Dipoldurchfluss durch ein Volumen an Ort \vec{r}

bedeutet Ophiel die Abours

denke Störungen linear hoch, und sage folgender

$$\rho_{21} \sim V \quad (1. \text{ Ordn.})$$

$$\rho_{21} \sim \text{Koulli} + V^2 \quad (? \text{. Ordn.})$$

Die Beobachtungswerte liegen vor $\langle 1 \rangle$ soll zeitlich konstant sein

Stand: Dicke Matrix ρ_{21} linie $\hat{\rho}_{21} = \dots \rightarrow \rho_{21}(t) = ?$

dazu braucht man Auflösungsbedingg.)

bevor Feld kommt herrscht gleichgewicht mit Umgebung

dl. Ausatz gilt: großkanonisch Erwartung für
 ρ_{21} vor dem Feld

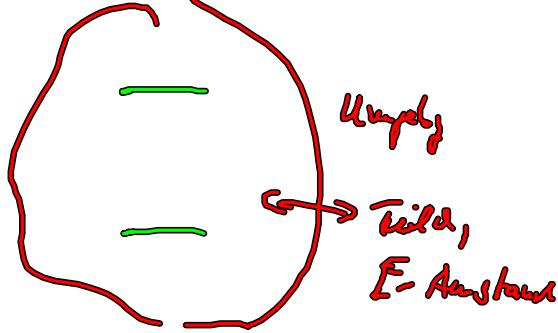
Umgeb. kommt über die AB in das Problem

$$\rho_{21}(t_0) = \langle 1 | \rho | 1 \rangle \stackrel{j^k}{=} \langle 1 | R_{\rho_{21}} | 1 \rangle$$

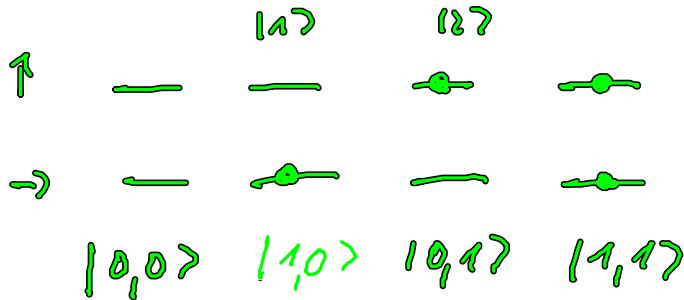
Vor dem Feld

welch Zustand?

sind aufg.



$|N_1 N_2\rangle$
 $\uparrow \uparrow$
 Zahl der Part.
 im Zustand $1,2$.



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

$$= \langle 1,0 | \frac{1}{Z_{g^k}} e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)} | 1,0 \rangle$$

$$= \underbrace{\langle 1,0 | 1,0 \rangle}_{1} \frac{1}{Z_{g^k}} e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)}$$

$$\langle 2 | R_{g^k} | 2 \rangle = \frac{1}{Z_{g^k}} e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu)}$$

$$\langle 1 | R_{g^k} | 2 \rangle = \langle 1,0 | R_{g^k} | 0,1 \rangle = 0, \text{ weil}$$

$$\langle 1,0 | 0,1 \rangle = 0 \text{ ist.}$$

$\rightarrow p_{12} = 0 \rightarrow$ kein Dipolfeld vor der akt. Teil

zur Korrel. Differenz braucht man aus $Z_{gk}(\bar{\mu}_A)$

$$Z_{gk} = \text{sp} \left(e^{-\beta(H - \mu N)} \right) = \sum_{\substack{\text{Zustandszustand} \\ \uparrow \\ \text{"Zahl v. Zustand"}}} \langle N_1 N_2 | e^{-\beta(H - \mu N)} | N_1 N_2 \rangle$$

aber
zusätzlich
 $\sum^1 \sum^1$

$N_1 \geq 0 \quad N_2 \geq 0$

$$\begin{aligned} &= \sum_{N_1} \sum_{N_2} \langle N_1 N_2 | e^{-\beta(\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2 - \mu(N_1 + N_2))} | N_1 N_2 \rangle \\ &= \sum_{N_1} \sum_{N_2} \langle N_1 N_2 | \underbrace{e^{-\beta(\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2)}}_{1} | N_1 N_2 \rangle \\ &= \sum_{N_1} e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu) N_1} \sum_{N_2} e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu) N_2} \\ &\quad N_1 = \infty \quad N_2 = 0 \end{aligned}$$

$$\boxed{Z_{gk} = (1 + e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)}) (1 + e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu)})}$$

Wie Mittelwerte gg. berechnen:

$$\langle N \rangle = \partial_{\beta\mu} \ln Z_{\text{GA}} =$$

$$(\langle g_0 \rangle = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \lambda_\nu^2} \tau)$$

$$= \partial_{\beta\mu} \left(\ln (1 + e^{-\beta(\epsilon_i + \mu)}) + \ln (1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}) \right)$$

$$= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} + \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1}$$

Die mittlere Teilzahl im Zustand $|1\rangle$ ($a_{10} = |1,0\rangle$)

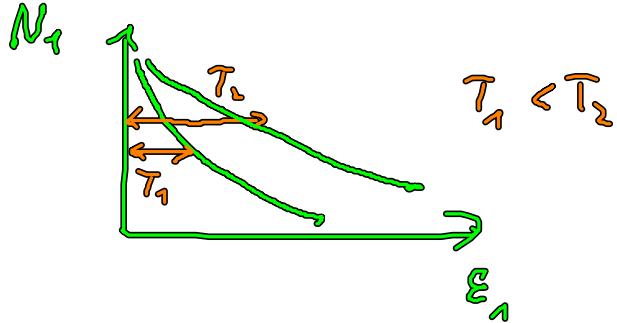
ist $N_1 = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_1 - \mu)} + 1} = N_1(\beta, \mu)$

Einheitsinterpretation: klassisch freifall $\mu \rightarrow \infty$ f. klassisch viele

$$N_1 \propto e^{-\beta \epsilon_1} = e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}$$

Wiewel Haffeld d
Ensemble sind in Zustand $|1\rangle$

mittlere Teilzahl wird mit der Temperatur abnehmen:



Während die T_1 absteigt wird N_{11} leer.

Und zu zweitem System, AB sind bekannt

$$\text{ist } \partial_\mu p_{21} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / p_{21} + V_{21} (p_{11} - p_{22})$$



verte

$$(p_{11} - p_{22}) = \left(\frac{e^{-(\varepsilon_1 - \mu)} \beta}{Z_{gk}} - \frac{e^{-(\varepsilon_2 - \mu)} \beta}{Z_{gk}} \right) = \begin{array}{l} \text{Quellen f-} \\ \text{optisch Absorben} \end{array}$$

Was kann ich da mit μ in der Formel tun?

Man μ rauswerfen indem man

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

und μ auswählt $\rightarrow \mu = \mu(N)$

Statt μ kann man N festlegen

$$\boxed{N, T}$$

ÜA: $N=1 \rightarrow \underline{\mu=0}$, wenn

$$\varepsilon_0 \xrightarrow{\uparrow} \varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_0}{2}$$

$$\varepsilon_0 \xrightarrow{\downarrow} \varepsilon_1 = -\frac{\varepsilon_0}{2}$$

Ausschlenken der Dipoloszillationen diskutieren:

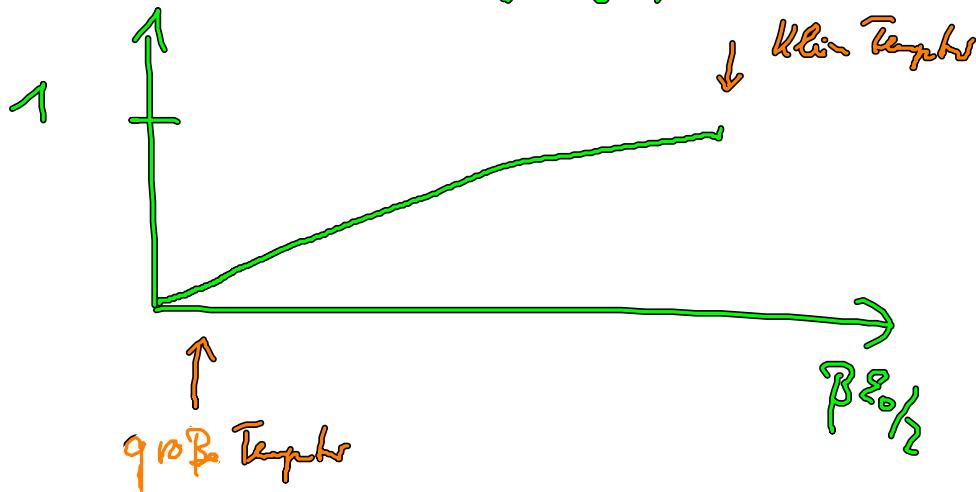
$$(\rho_{11} - \rho_{22}) = \frac{1}{2g_{\mu}(p)} \left(e^{\beta \varepsilon_0/2} - e^{-\beta \varepsilon_0/2} \right)$$



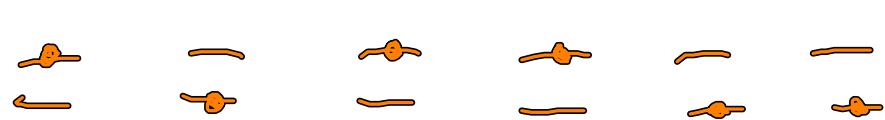
für große $\beta \rightarrow 0 \quad T \rightarrow \infty \quad (0)$

$\beta \rightarrow \infty \quad T \rightarrow 0 \quad (1)$

Ausschlenken der Dipoloszillation $V(\rho_{11} - \rho_{22})$



- für große Temperatur wird $\rho_{11} - \rho_{22} \approx 0$ und
- für kleine Temperatur genauso wie Abschirmung wie Emissionsprozess und

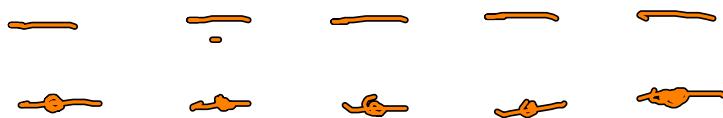


$$\beta_{11} \sim e^{-\beta \epsilon_1}$$

$$\beta_{22} \sim e^{-\beta \epsilon_2}$$

- für kleine Temperatur wird $\beta_{11} - \beta_{22} = 1$ und

für hohe Temperatur



und das Feld kann Absorptionsprozesse verhindern