

Wiederholung des betrachteten Systems zur Motivation

der Temperaturdefinition:

$$\bar{E} = E_1 + E_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

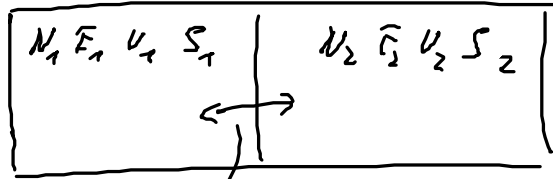
$$N = N_1 + N_2$$

←  
wichtig

$$S = S_1 + S_2$$

benutzen in letzter VL

abgeschlossenes Gesamtsystem



Keine externen  
Felder  $h_x$

← →  
Energie und Teilchen austausch mögl.,

ebenso gilt, weil keine externen Felder anliegen

$$\text{und } \dot{p}, \dot{H}, \dot{N}, \dot{V} = 0$$

↓ ↓

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

für alle zwischen 1+2 stattfindende Prozesse

Anwendung der Differentialen auf  $E, N, V, S$ :

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

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

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

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

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

↑  
Gibbische Fundamentalg.

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

aus  $dS_1 = -dS_2$  folgt:

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

beachte  $dE_1 = -dE_2$ , usw

$$0 = \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left( \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) dN_1 + \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1$$

$V_1, E_1, N_1$  sind unabhängige Variable,

kann man unabhängig voneinander 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 folgf.:

Differenzial gibt es 3 Eigenschaften die bei System in Kontakt

gleich sind wenn sie sich selbst überlassen werden.

Diese Eigenschaften bekommen Namen:

$$T^{-1} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$$

$= k\beta$

→ unabh. L-Faktor ist

$$\beta = 1/kT$$

Wissen:

$$S = k\beta E - k\beta \mu N$$

$$+ k \ln Z_{gk}(\beta, \mu, V)$$

" inverse Temperatur "

$$-\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E}$$

$$= -k\beta \mu$$

• diese Def. ist also sinnvoll,

$$\text{denn } \beta = \frac{1}{kT}$$

" chemische Potential  
Temperatur "

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S_{gk}}{\partial V} \right)_{N, E}$$

$$= k \partial_V \ln Z_{gk}$$

" Druck / Temperatur "

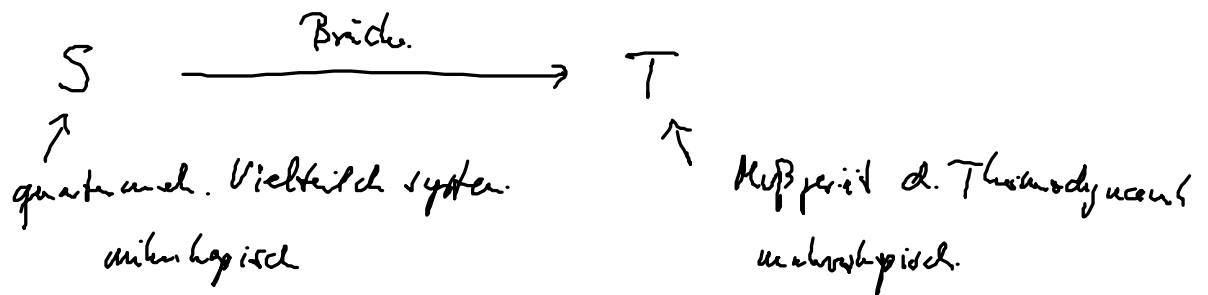
stimmt mit der Druckdefinition

die wir in Blatt VL diskutiert haben

überein.

Bemerkung • 1. gl.  $\hat{=}$  Temperaturdefinition

verbindet die Anknüpfung des Mikroskops an Mesroskop. Welt



- 2. fl.  $\hat{=}$  kalorisch Zustandsgleich.

kann als  $\bar{E} = \bar{E}(T, \mu, V, N)$  geschrieben werden  
 „inwiefern  $\bar{E}$  ist als Fkt. der Temperatur“

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

kann als  $p = p(T, V, N, \mu)$  geschrieben werden  
 z.B. ideale Gasgleichg.  $p = \frac{N}{V} kT$

(Achtg.  $\mu$  und  $N$  sind nicht unabhängig  $\rightarrow$  später)

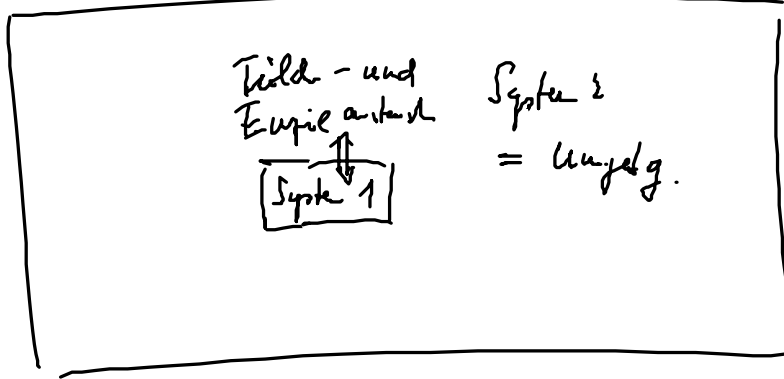
Offenheit gilt ein Nullter Hauptsatz:

Es existiert eine skalare Größe Temperatur  $T$  zur  
 Charakterisierung eines Systems. Im Gleichgewicht sind  
 die  $T$  zweier kontaktierter System gleich  $T_1 = T_2$ .

Analog: f. 2 weitere Größen - chem. Potential  $\mu_1 = \mu_2$   
 - Druck  $p_1 = p_2$ .

Interpretation d. gk-Ensembles

abgeschlossen



$$T_1 = T_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad p_1 = p_2$$

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

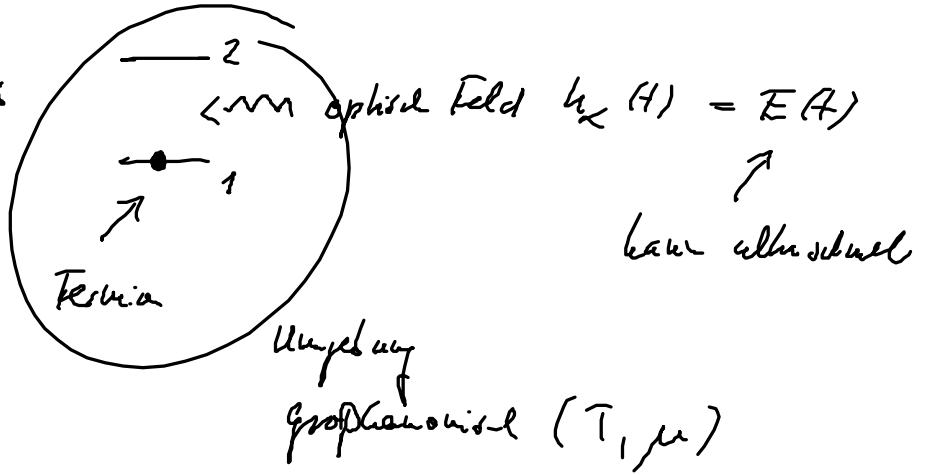
## 2.4.5. Optisch Absorption eines fermionischen Zweiniveausystems

Bsp. für den „ferment Apparat“

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

### 2.4.5.1. Dichtematrixdynamik

Zwei Zustand System:



Man interessiert sich für die Übergangswahrscheinlichkeit  $\rho_{21}$  amplitud

$\rho_{11} = \rho_{22}$ , als die Wahrsch. d. d. p. Fermion (Elektron)

von 1 nach 2 bzw. umgekehrt übergeht

### Aufgabe 7

$$i\hbar \partial_t \rho_{21} = (\epsilon_2 - \epsilon_1) \rho_{21} + V_{21} (\rho_{11} - \rho_{22})$$

reduz. in Zustände:  $H = H_0 + V$   $\rightarrow$  beinhaltet wo Feld

$$H_0 |1\rangle = \epsilon_1 |1\rangle$$

$$H_0 |2\rangle = \epsilon_2 |2\rangle$$

$$V = \vec{d} \cdot \vec{E}(t)$$

(P. 9)

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

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

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

$\uparrow$   
Dipolmoment des Atoms an Ort  $\vec{r}$

Beschreibt Ophit ein Atom

denke störungstheoretisch, und sage folgendes

$$p_{21} \sim V \quad (1. \text{ Ordng.})$$

$$\underbrace{p_{22} \sim k_0 V^2 + V^2}_{(2. \text{ Ordng.})}$$

Die Beschleunigung des Licht vor  $|u\rangle$  soll zeitlich konstant sein

Stand: Dichtematrix  $\rho_{12}$  löse  $\dot{\rho}_{21} = \dots \rightarrow \rho_{12}(t) = ?$

dazu braucht man Anfangsbeding.,

bevor Feld kommt herrscht Gleichgewicht mit Umgebung

dh. Ansatz gilt: großkanonisch Ensemble für

$p_{22}$  vor dem Feld

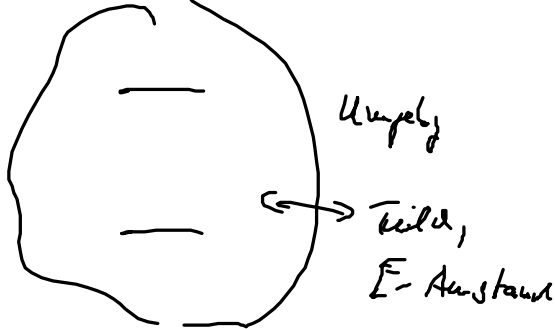
Umgeb. kommt über die AB in das Problem

$$p_{11}(t_0) = \langle 1 | \rho(1) \rangle = \langle 1 | R g^k | 1 \rangle$$

↑  
vor dem Feld

welche Zustände?

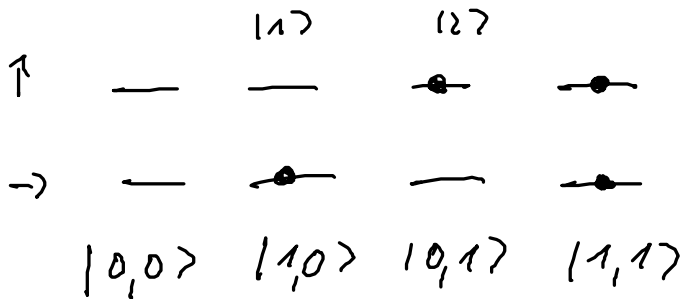
Sind unge.



$|N_1 N_2\rangle$

$\uparrow \uparrow$

Zahl der Fermionen  
im Zustand 1, 2.



Fermion:  $N_i = 0, 1$

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

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

$$= \underbrace{\langle 1, 0 | 1, 0 \rangle}_1 \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)}$$

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

$$\langle 1 | R_{gk} | 2 \rangle = \langle 1, 0 | R_{gk} | 0, 1 \rangle = 0, \text{ weil}$$

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



→  $p_{12} = 0$  → kein Dipoldipol vor dem 1. Feld

Zur korrekten Diskkusion braucht man aber  $Z_{gk}(\beta, \mu)$

$$Z_{gk} = \text{sp} \left( e^{-\beta(H - \mu N)} \right) = \sum_{\text{alle Zustände}} \langle N_1, N_2 | e^{-\beta(H - \mu N)} | N_1, N_2 \rangle$$

↑  
Zustandsumme  
"Zahl v. Zustände"

↓  
 $\sum_{N_1=0}^1 \sum_{N_2=0}^1$

$$= \sum_{N_1, N_2} \langle N_1, N_2 | e^{-\beta(\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2 - \mu(N_1 + N_2))} | N_1, N_2 \rangle$$

$$= \sum_{N_1, N_2} \underbrace{\langle N_1, N_2 | N_1, N_2 \rangle}_1$$

$$= \sum_{N_1=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu) N_1} \sum_{N_2=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu) N_2}$$

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

den Mittelwert in gg. berechnen:

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

$$\left( \langle g_u \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \lambda_u} Z \right)$$

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

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

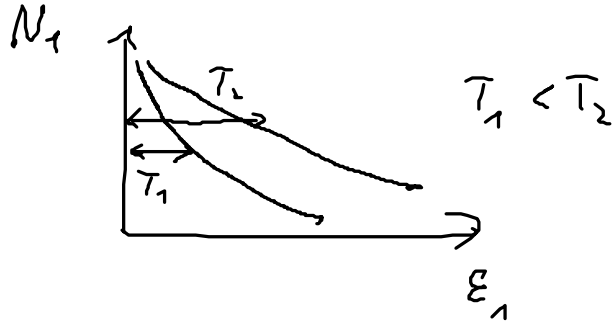
Die mittl. Teilzahl in Zustand  $|1\rangle$  (unter)  $\equiv |1,0\rangle$

$$\text{ist } N_1 = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + 1} = N_1(\beta, \mu)$$

einfache Interpretation: klassisch frez. fall  $\mu \rightarrow -\infty$  f. klassisch Teil

$$N_1 \propto e^{-\beta \varepsilon_1} = e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \quad \begin{array}{l} \text{wieviel Mitglied d} \\ \text{Ensemble sind in Zustand } |1\rangle \end{array}$$

mittl. Teilzahl werde mit der Temp. explizit anzuzeigen:



Je höher die  $T$ , desto mehr wird Niveau bevölkert.

Zurück zu zwei Niveaus System, AB sind abgeklirrt

$$it \partial_{\epsilon} p_{21} = (\epsilon_2 - \epsilon_1) / \beta_{21} + V_{12} (p_{11} - p_{22}) /$$

↑  
v.a. de

$$(p_{11} - p_{22}) = \left( \frac{e^{-(\epsilon_1 - \mu) \beta}}{Z_{gl}} - \frac{e^{-(\epsilon_2 - \mu) \beta}}{Z_{gl}} \right) = \text{Quotient von f. optisch Absorption}$$

auslöser ist daß man  $\mu$  in der Formel hat:

man  $\mu$  rauswerfen indem man

$$N = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_1 - \mu)} + 1} + \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_2 - \mu)} + 1}$$

und  $\mu$  umstellt  $\rightarrow \mu = \mu(N)$

Statt  $\mu$  kann man  $N$  setzen

$$\boxed{N, T}$$

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

$$\begin{array}{c} \overline{\phantom{f_0}} \\ \uparrow \\ \varepsilon_0 \quad f_0 \\ \downarrow \\ \overline{\phantom{f_0}} \\ \varepsilon_1 \end{array} \quad \begin{array}{l} \varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_0}{2} \\ \varepsilon_1 = -\frac{\varepsilon_0}{2} \end{array}$$

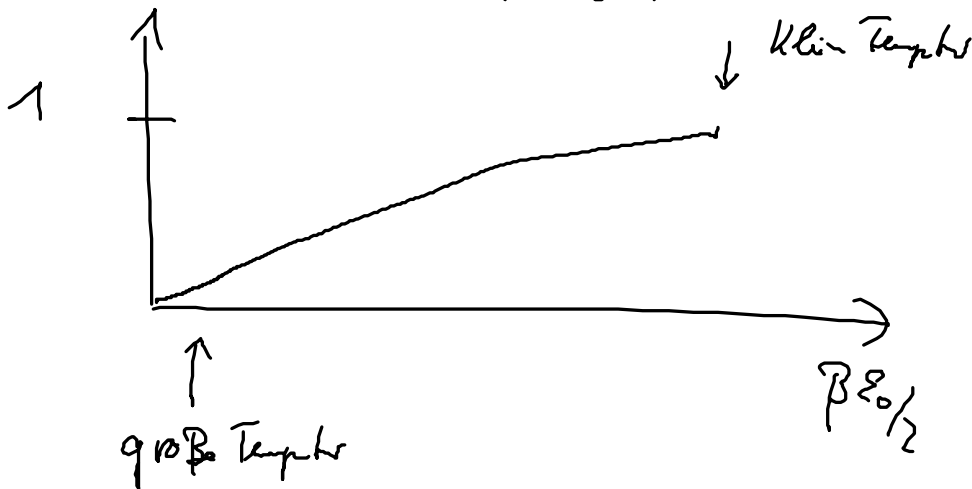
Quelle der Dipoloszillation drehen:

$$(p_{11} - p_{22}) = \frac{1}{z_{gk}(\beta)} \left( e^{\beta \varepsilon_0 / 2} - e^{-\beta \varepsilon_0 / 2} \right)$$

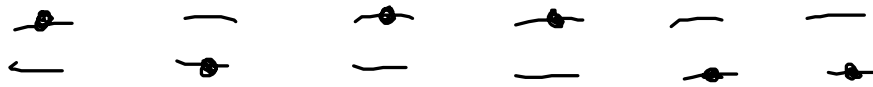
Grenzfälle:  $\beta \rightarrow 0 \quad T \rightarrow \infty \quad \left( \begin{array}{c} 0 \\ \phantom{0} \end{array} \right)$

$\beta \rightarrow \infty \quad T \rightarrow 0 \quad \left( \begin{array}{c} 1 \\ \phantom{0} \end{array} \right)$

Quelle der Dipoloszillation  $V(p_{11} - p_{22})$



- für große Temp. wird  $p_{11} - p_{22} = 0$  und es findet im Mittel genauso viele Absorption wie Emission pro Zeiteinheit statt



$$\begin{aligned}
 \beta_{11} &\sim e^{-\beta \epsilon_1} \\
 &= e^{-\beta \epsilon_2} \\
 \beta_{22} &\sim e^{-\beta \epsilon_2}
 \end{aligned}$$

fu hoch Temp. gl. 1

• fu klein Temp. wach  $\beta_{11} - \beta_{22} = 1$  und



und der Feld kann Absorption prozentu au lösen