2.5. Grenzfälle der Dichtematrixgleichungen:

Von der Quantendynamik über Kinetik zum Gleichgewicht

2.5.1 Dichtematrixgleichungen f. dynamisch System mit WW

von Neumann Gleichg: $i\hbar\, \partial_t \rho = [H, \rho]$

verwende ein vollständiges System $\{ |n\rangle \}$, n-Quantenzahlen

a) Gleichg. f. Diagonalelemente $\langle n|\rho|n\rangle = \rho_{nn}$

Wahrscheinlichkeit System im Zustand $|n\rangle$ zu finden

$$i\hbar\, \partial_t \rho_{nn} = \sum_m \left(H_{nm} \underline{\underline{\rho_{mn}}} - \rho_{nm} H_{mn} \right); \quad \Big(\underbrace{\sum_m |m\rangle\langle m| = \underline{1}}_{\text{einschieben}}\Big)$$

Nichtdiagonalelemente (QM: Übergangswahrscheinlichkeiten)

um System geschlossen behandeln: $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$

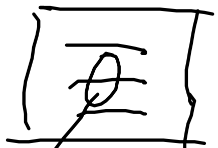
b) Gleichg. f. Nichtdiagonalelemente

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

$n \neq m$

$h_\alpha(t) \hat{=} V_e(t)$

anstelle



$\{|n\rangle\}$

freie Teilchen

Wechselwirkg. V_i (intern)

$$H = H_0 + V_i + V_e(t)$$

externe Felder

Stöße zwischen freie Teilchen

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

freie Teilchen

entwickle ρ_{nm} nach $|n\rangle$, $V = V_i + V_e$

$$H_{nm} = \langle n | H_0 + V | m \rangle \quad , \quad \langle n|V|m\rangle = V_{nm}$$

$$= \varepsilon_n \delta_{nm} + V_{nm}$$

zunächst unbekannt, kann berechnet werden, da

$\{|n\rangle\}$ bekannt ist.

einsetzen in Dichtematrixgl. (zu Hause)

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

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

Hierarchie von Gleichg. ableiten (über Näherungen)

die verschied. Grenzfälle d. Beschreibg. darstellen

1. Stufe) volle quantenmech. Dynamik

$\hat{=}$ volle Dichtematrix dynamik, weil

keine Nähg. an ext. Felder etc. gemacht werden

$\Delta t \cdot \Delta E \;\hat{=}\;$ quantenmech. Unschärfe

$\Delta t \rightarrow$ wird durch externen Felder induziert (schnell)

$\rightarrow \Delta E$ - Unschärfe $\Rightarrow$ Welleneffekte wichtig

2. Stufe) „nicht so genau hinsehen", z.B. nur langsam

Felder verwenden: $\Delta t \rightarrow$ groß

$\to$ ΔE - Unschärfe verschwindet $\Rightarrow$ Teilcheneffekt wichtig

Teilchen stoßen wie beim Billard $\to$ E-Erhaltg.

$\Longrightarrow$ hier wird Übergang ins Gleichgewicht

3. Stufe) „sehr ungenau hinsehen", eben langsame Felder verwenden

$\to$ Abfolge v. Gleichgewichtsprozessen

$$\boxed{1 \to 3} \longrightarrow \boxed{\begin{matrix} \rho_{nm}(t) \\ \rho_{nn}(t) \end{matrix} \to \overset{\text{nur}}{\rho_{nn}(t)} \to \rho_{nn}(h_\alpha(t))}$$

Quantenkinetik, Kinetik, Hydrodynamik

2.5.2. Ableitung der Ratengleichg. der Kinetik

Inhomogenität der Dgl.

schreibe $\dot{\rho}_{mn} = -i(\omega_m - \omega_n)\rho_{mn} - i\,Q(t)$

$(\varepsilon_i = \hbar\omega_i)$ $(\hat{=} \sum V)$

$$\rho_{mn}(t) = -i \int_{-\infty}^{t} dt'\, Q(t')\, e^{-i(\omega_m - \omega_n)(t-t')}$$

formale Lsg.

Anschaltzeitpkt der WW

möchte ρ_{mn} f. $n \neq m$ loswerden ?!

man muß die schnelle Zeitskala loswerden

neue Koordinate $\xi = (t - t')$

$$\rho_{mn}(t) = -i \int_0^\infty d\xi \, Q(t-\xi) \, e^{-i(\omega_m - \omega_n)\xi}$$

2 Näh.:

a) in Q wird Annahme gemacht, daß
sich ρ_{ik} $(i \neq k)$ unter der Summe wegmitteln

$$\sum_{ik} \rho_{ik} \sim \sum_{ik} e^{-i(\omega_i - \omega_k)t} \longrightarrow \rho_{ik} \sim \delta_{ik} \rho_{ik}$$

Oszillation verschiedener Frequenz,
Phasen mitteln sich weg

b) in $Q(t-\xi)$ wird $\xi \to 0$ gesetzt, weil
die Oszillation $e^{i\Delta\omega\xi}$ schnell schwingen
und $Q(t-\xi)$ als langsame Größe interpretiert
wird, $\hat{=}$ Markoffnäherung f. Gedächtniseffekte der
Quantenmechanik

Q ist langsam weil durch hinreichend langsames

Feld V getrieben. $\rightarrow$ Q als Konstant $(t-\int)$ aus Integral nehmen.

dann mit beiden Näherungen in $\dot{\rho}_{nn}(t)$ einsetzen

Mastergleichungen für $\rho_{nn}(t)$:

$$\partial_t \rho_{nn} = -\sum_m \left(W_{n\to m}\,\rho_{nn} - W_{m\to n}\,\rho_{mm} \right)$$

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

Bemerkg.

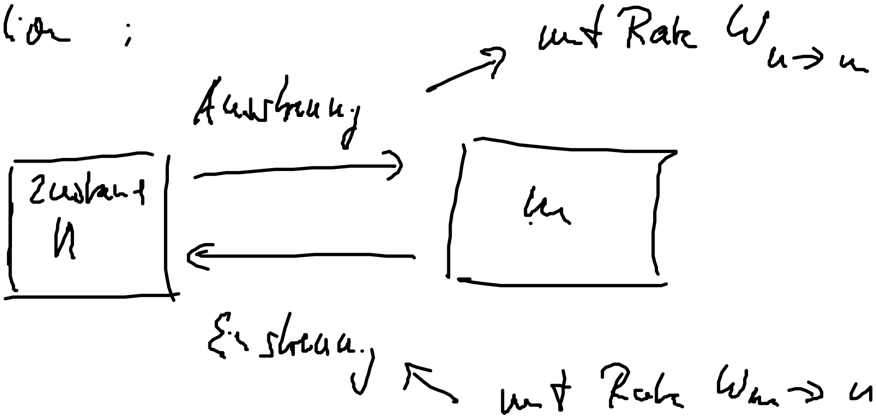
- Die Gleichg. sind Dgl. für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände $|n\rangle$, $\rho_{nn} \equiv \rho_n(t)$

  man nennt diese Mastergleichungen bzw. Ratengleichungen

- $W_{n\to m}$ sind Raten $\left(\frac{1}{s}\right)$ mit der das System

aus dem Zustand ρ_n in einen anderen Zustand übergeht
unter dem Einfluß des externen Felds / internen WW.

• Interpretation:



• langsame externe Felds sind zugelassen.

• $W \hat{=}$ den Übergangsraten v. Fermis Golden Regel (o.B.)

• wir werden sehen, daß die Rategl. den Übergang von Nichtgleichgewicht ins Gleichgewicht enthalten

• Kinetik beschrieben über Ratengleichungen beinhaltet „klassische Physik"

$$\to W_{n\to m} \propto \delta(\omega_n - \omega_m) \to \delta(E_n - E_m)$$

beim Übergang zwischen verschiedenen Zuständen die E-Erhaltung gewährleistet sein $\longrightarrow$ Billardspiel statt Wellenrauschen

2.5.3. Was bedeutet Gleichgewicht?

warte bis $\langle \dot{\xi}_\nu \rangle = 0$

$\partial_t \, sp(\rho \, \xi_\nu) = 0 \longrightarrow$ Gleichgewicht $\hat{=} \, \dot{\rho} = 0$

$\uparrow$

$\rho = \rho(t)$ im Schrödingerbild

und von Neumanngl. $[H, \rho] = 0$

ebenso:

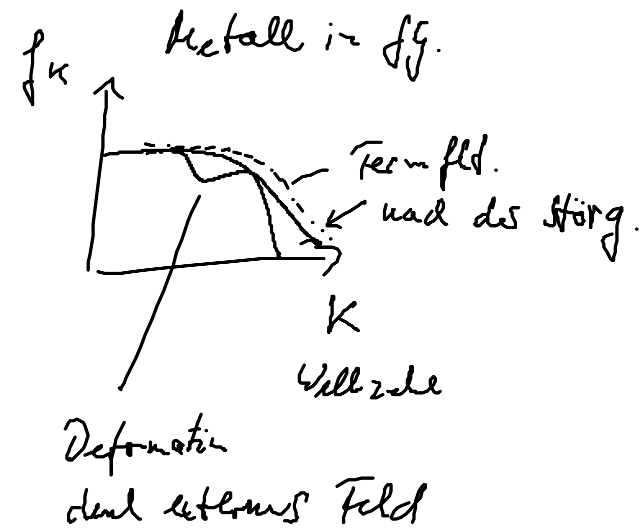
H, ρ haben gemeinsames Eigenfunktionssystem, $[H, N] = 0$

$\rightarrow R_{gk}$ ist ein Gleichgewichtsoperator, denn $R_{gk}(H, N)$

2.5.4. Von den Ratengleichungen zum Gleichgewicht

Metall im GG.

<u>Bsp</u>



nehmen, um Gleichgewichtslösungen zu finden die Ratengleichung:

$\partial_t \rho_n = \dots$ | welche Lsg. hat die Gleichg. f. $\dot{\rho}_n = 0$

Also Gleichgewichtslsg sind gesucht.

$0 = \sum_{m,n} w_{m \to n} (\rho_n^0 - \rho_m^0)$ | $\sum_n$ nehmen

sind die stationären also Gleichgewichtslsg der Mastergl. ρ_n^0

$$w \propto \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)$$

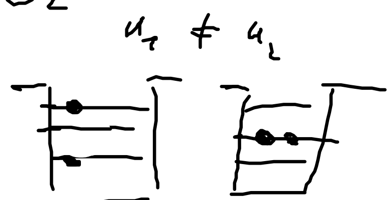
1. Möglichkeit eine Gleichgewichtslsg. zu konstruieren

Gleichg. erfüllt für $\rho_n^0 = \text{konstant} = \dfrac{1}{\text{Zahl aller mögl. Zustände } \Omega}$

$$\sum_n \rho_n^0 \overset{!}{=} 1$$

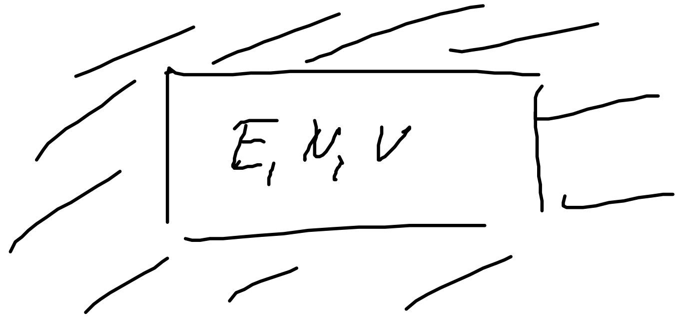
Alle Zustände sind gleichwahrscheinlich $\rho_n^0 = \dfrac{1}{\Omega}$

Da $\varepsilon_m = \varepsilon_n$ gilt interpretiert man:



Die Lsg. $\rho_n^0 = \dfrac{1}{\Omega}$ beschreibt ein System bei <u>fester</u> Energie

und Teilchenzahl und heißt mikrokanonisches Ensemble.



$E_n = E_m \to$ Zustand zur selben E wird gezählt

man zählt also, um Ω zu finden alle Zustände bei festen Energie, sagt diese Zustände sind gleichwahrscheinlich

$$\to \rho_n^0 = \frac{1}{\Omega}$$ „mikrokanonische Verteilg."

$$\Omega = \Omega(E, N, V)$$

daraus kann man die mikrokanonische Entropie S_m konstruieren

$$S_m = -k \, sp(\rho \ln \rho)$$

$$= -k \sum_n \rho_n^0 \ln \rho_n^0 = -k \sum_{n=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \ln \Omega$$

Die mikrokanonische Entropie ist durch $\boxed{S_m = k \ln \Omega}$ gegeben

Da $\Omega = \Omega(E, V, N)$ kann man jetzt Zustandsgleichg. cf letzte VL bestimmen. $\frac{\partial S}{\ } \hat{=} \frac{1}{\ }$

$\partial E \qquad T$

$\rightarrow T = T(E, N, V)$