II. 2 Quantenmechanik und Statistik

Elektrodynamik ✓
Es fehlt ✗ Thermik

II 2. a) Dichtematrixtheorie

System befindet sich im Zustand $|\psi\rangle$
Messwert für O $\langle\psi|O|\psi\rangle =: \langle O\rangle$
Reales Experiment
10^{23} Moleküle nicht bekannt wie diese präpariert sind
Auch einer Messung am einzel Molekül
durch Wiederholung Unsicherheit bei Präparation

$$\langle O\rangle := \sum_n p_n \langle\psi_n|O|\psi_n\rangle$$

Wie berechnen wir die zeitliche Dynamik.

$$\langle O\rangle = \sum_n p_n \langle\psi_n|O|\psi_n\rangle = \sum_{nm} p_n \langle\psi_n|O|m\rangle\langle m|\psi_n\rangle$$

$\{|n\rangle\}$

$$= \sum_{nm} \langle m|\psi_n\rangle p_n \langle\psi_n|O|m\rangle$$

$$= \sum_m \langle m| \underbrace{\sum_n |\psi_n\rangle p_n \langle\psi_n|}_{=: \rho} O|m\rangle$$

Dichtematrix $\rho := \sum_n |\psi_n\rangle p_n \langle\psi_n|$

$$\boxed{= \mathrm{tr}(\rho O) = \langle O\rangle}$$ wichtig da Exp.

Unter Stunden
Mittel
durch sinfolke nur

Dichtematrix ρ Wellenfunktion über
Zustand des Systems

|| $tr(\rho^2) = 1 \Leftrightarrow$ System im reinen Zustand ||

|| $tr(\rho^2) < 1 \Leftrightarrow$ 4 kein reiner Zustand ist ||

|| $tr(AB) = tr(BA)$

Liouville von-Neumann

$$\partial_t \rho = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho]_-$$

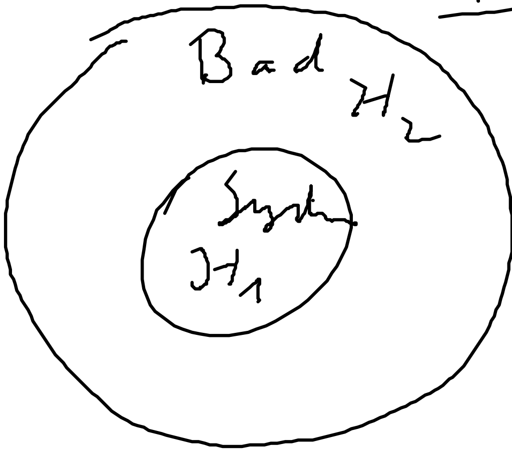
ρ kann einzelne elektronische System sein
Vielteilchen systeme sein.

Materialtheorie über Dichtematrixtheorie

Bei Gasen bei Flüssigkeit, wenn die
System gut entkoppelt sind kann
für jeden Punkt $\underline{r}$ eine Dichtematrix
verwendet werden.

$$\rho(\underline{r}, t)$$

Kurzer Vorgriff Wiederholung VTS unterscheidbarer Teilchen



$$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$$

$$H = H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2 + H_{12}$$

Wellenfkt $|\psi\rangle = \sum_{nm} c^{(n,m)} |n\rangle \otimes |m\rangle$

Dichtematrix von zusammengesetzten System

$$\rho = \sum_{\substack{n,m\\ n',m'}} c^{n'm'}_{nm} |n\rangle \otimes |m\rangle \langle n'| \otimes \langle m'|$$

Wichtig gemischte Zustände nur im Liouville Raum beschreiben

Nicht im Hilbertraum.

N Teilchensystem

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N$$

Gesamtwellenfkt $|\psi\rangle = \sum_{n_1 \dots n_N} c^{(n_1, \dots n_N)} |n_1\rangle \otimes \cdots \otimes |n_N\rangle$

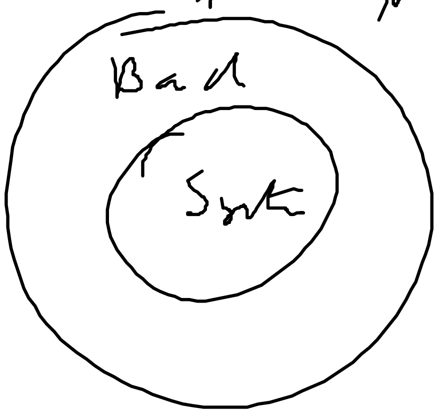
Hamiltonoperator

$$H = \sum_n \mathbb{1} \otimes \dots \otimes H_n \otimes \cdots \otimes \mathbb{1}$$

$+ H_{WW}$

Dichtematrix

$$\rho = \sum_{\substack{n_1 \ldots n_N \\ n_1' \ldots n_N'}} c^{n_1 \ldots n_N}_{n_1 \ldots n_N} |n_1\rangle \otimes \cdots \otimes |n_N\rangle \cdots \langle n_1'| \otimes \cdots \otimes \langle n_N'|$$



$$\rho = \sum_{ij} c^{ij} \rho_S^i \otimes \rho_B^j$$

$\{|m\rangle\}$ Basis des Bads

$$\rho_R = tr_B(\rho) = \sum_m \langle m|\rho|m\rangle$$

S Observable von S

$$tr(S\rho) = tr_S(S\, tr_B(\rho)) = tr_S(S\, \rho_R)$$

II 2. b) Semiklassische Theorie

Fertig

1) ED, Wellenausbreitung, Einfache Materialtheorie

2) Quantenmechanik

Verbindungsstück

1.) Lichtfeld auch quantisieren, voll quantenmechanische Theorie (später Fluoreszenz und Raman)

2.) Lichtfeld klassisch und Teilchen, Moleküle Quantenmechanik

semiklassisch

Aus I a)

Teilchen Moleküle — Felder

QM $\longleftrightarrow$ ED

?

$$\Delta \underline{E} - \frac{1}{c^2}\partial_t^2 \underline{E} = \mu_0 \partial_t^2 \underline{P}$$

Input QM

$$\underline{P}(\underline{R}) = \int_{V(R)} dr'\, r'\, \rho(\underline{R}+\underline{r}')$$

$\Downarrow$ Übersetzen in QM Observable

$$\underline{P}(\underline{R}) \hat{=} \sum_{n \in R} \int_{V(R)} dr'\, r'\, \varphi_n^{*}(\underline{r}')\varphi_n(\underline{r}')\, q_n$$

Möglichkeit des Moleküls am Ort R

$$\hat{=} \sum_n q_n \langle \varphi_n | r | \varphi_n \rangle = \sum_n q_n \langle r \rangle$$

$$\hat{=} \sum_n q_n\, \mathrm{tr}(r_n \rho)$$

Molekül Eigenzustände $|n\rangle$ mit $H|n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$

$$q\underline{r} = q\sum_{mn} |m\rangle \underbrace{\langle m|\underline{r}|n\rangle}_{d^{mn}} \langle n|$$

Dipolmatrix

$$P(\underline{R}) = \sum_{mn} \underline{d}^{mn}\, \mathrm{tr}(|m\rangle\langle n|\rho)$$

QM $\longrightarrow$ $\underline{E}$ D

Wie EM das Molekül beeinflusst?

QM

$$H_{kin} = \sum_n \left(\frac{(p_n - q_n A(r_n))^2}{2 m_n} + e\varphi(r_n) \right)$$

WW

$$H_{el-Licht} = \sum_n \left(- \frac{q_n \hat{p}_n \cdot A(r_n)}{m_n} + \underline{\underline{\frac{q_n^2 A^2(r_n)}{2 m_n}}} \right)$$

$p \cdot A$ Kopplung

1) Gleichung ist nicht direkt E-Feld
2) WW hat schon Nichtlinearität

Lösung: Power-Zienau-Woolley Transformation
kanonische Transformationen, sind automatisch auch unitär.

$$\langle O \rangle = \langle \psi | \underset{U^\dagger U}{O} | \underset{U^\dagger U}{\psi} \rangle = \underbrace{\langle \psi | U^\dagger}_{\langle \psi' |} \underbrace{U O U^\dagger}_{O'} \underbrace{U | \psi \rangle}_{| \psi' \rangle}$$

$$\mathrm{tr}(O \rho) = \sum_n \langle n | U U^\dagger O U U^\dagger \rho U U^\dagger | n \rangle$$

$$= \sum_n \langle n' | O' \rho | n \rangle$$

$$U = \exp\left(-i \frac{q_n r_n \cdot \hat{A}(r_0, t)}{\hbar} \right)$$

$$i\hbar \partial_t \psi'(r,t) = i\hbar \partial_t \left(U(r,t)\, \psi(r,t) \right)$$

$$= i\hbar \left(\partial_t U(r,t)\right) \psi(r,t) + i\hbar\, U(r,t)\, \underbrace{\partial_t \psi(r,t)}_{= H\psi(r,t)}$$

$$= q_n r_n \underbrace{\dot{A}(r,t)}_{\cdot E(r,t)} U(r,t)\psi(r,t) + U(r,t) H \psi(r,t)$$

$$\Gamma\left(\frac{(p - Aq)^2}{2m} + V(r)\right) \exp\left(-i \frac{q r \cdot A(r_0,t)}{\hbar}\right) \psi(r,t)$$

$$= \exp\left(-i\, q r \cdot \frac{A(r_0,t)}{\hbar}\right) V(r)\, \psi(r,t)$$

$$+ \frac{\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - A(r,t)\right)\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - qA\right)}{2m} \exp\left(-i \frac{q r \cdot A(r,t)}{\hbar}\right) \psi(r,t)$$

$$= \exp\left(-i\, q r \cdot \frac{A(r,t)}{\hbar}\right) V(r)\, \psi(r,t)$$

$$+ \frac{\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - A\right)}{2m} \exp\left(-i q \frac{r \cdot A(r,t)}{\hbar}\right) \left(q \cdot A(r,t) + \frac{\hbar}{i}\nabla - q A(r,t)\right) \psi(r,t)$$

$$= \exp\left(-q r \cdot \frac{A(r,t)}{\hbar}\right) V(r) \psi(r,t)$$

$$+ \exp\left(-q r \cdot \frac{A(r,t)}{\hbar}\right) \left(q A(r,t) + \frac{\hbar}{i}\nabla - q A(r,t)\right) \cdot \left(q A(r,t) + \frac{\hbar}{i}\nabla - q A(r,t)\right) \psi(r,t)$$

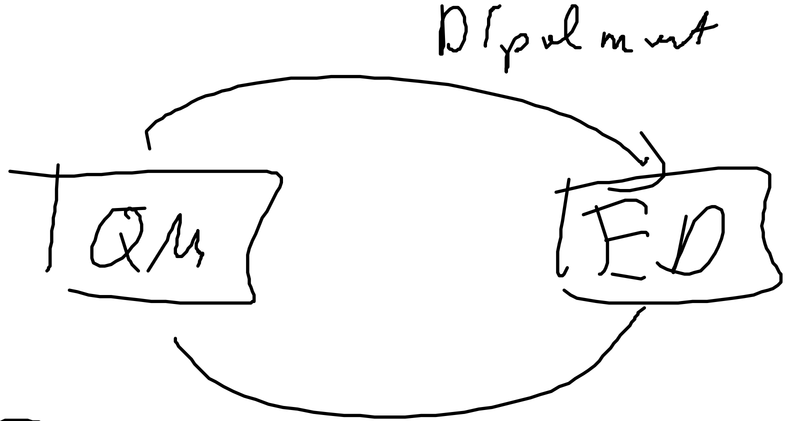
$$= \left(q r \cdot E(r,t) + \frac{2 q A(r,t) \cdot \frac{\hbar}{i}\nabla - A^2(r,t)}{2m}\right) U(r,t)\psi(r,t)$$

$$+ H\, U(r,t)\, \psi(r,t) = H' \psi'(r,t)$$

$$H_{el-Licht} = \sum_n \left(-\frac{q_n\, p \cdot A(r_n)}{m_n} + \frac{q^2}{2m} A^2(r_n)\right)$$

$$\Downarrow$$

$$H'_{el-Licht} = \sum_n \underbrace{q_n r_n}_{} \cdot E(r,t) \quad \text{Dipolkopplung}$$



Zusammenfassung

Dynamik der Systeme über

1) Liouville von Neumann Gl.
   f. Moleküle
2) Maxwell Gl.
   Selbstkonsistent Dipolkopplung + Polarisation