II.2 Quantenmechanik und Statistik

Elektrodynamik ✓
Es fehlt ✗ Thermie

II 2. a) Dichtematrixtheorie

System befindet im Zustand $|\psi\rangle$
Messwert für O $\langle\psi|O|\psi\rangle =: \langle O\rangle$
Reales Exp. präpariert
10^{23} Moleküle nicht bekannt wie diese präpariert sind
Auch einer Messung an 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.

unsere Statistik
Mittel
durch erfüllt wird

Dichtematrix ρ (Infos über Zustand des Systems

$\operatorname{tr}(\rho^2) = 1 \Leftrightarrow$ System im reinen Zustand

$\operatorname{tr}(\rho^2) < 1 \Leftrightarrow$? kein reiner Zustand ist!

$\operatorname{tr}(AB) = \operatorname{tr}(BA)$

Liouville von-Neumann

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

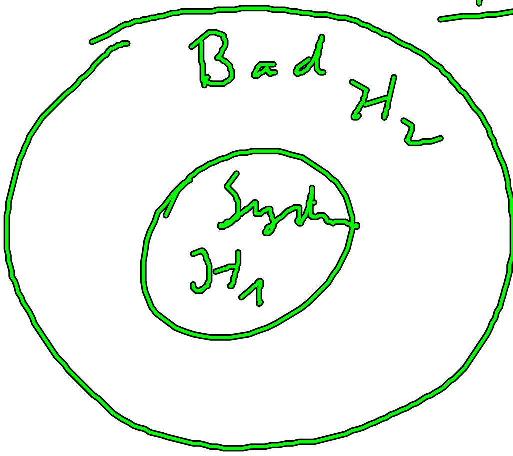
ρ kann einzelne elektronische System sein
Vielteilchensystem sein.

Materialtheorie über Dichtematrixtheorie

Bei Gasen bei Flüssigkeit, wenn die Systeme gut entkoppelt sind kann für jeden Punkt r eine Dichtematrix verwendet werden:

$$\rho(r, t)$$

Kurzer Vorgriff Wiederholung VTS unterscheidbarer Teilchen



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

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

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

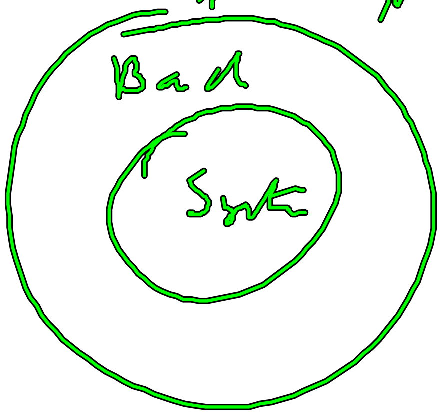
Hamiltonoperator

$$H = \sum_n 1\!\!1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_n \otimes \cdots \otimes 1\!\!1$$

$+ H_{WW}$

Dichtematrix

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



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

$\{|m\rangle\}$ 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, vollquantenmechanische Theorie (später Fluoreszenz und Raman)
2.) Lichtfeld klassisch und Teilchen, Moleküle quantenmechanisch
semiklassisch

Anw I.w)

Teilchen / Moleküle: QM $\longleftrightarrow$ ED :Felder

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

Input QM

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

$\Downarrow$ Übersetzen in QM Observable

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

Möglichkeit des Moleküls am Ort R

$$\triangleq \sum_n q_n \langle \psi_n | r | \psi_n \rangle = \sum_n q_n \langle r \rangle$$

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

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 $\longleftrightarrow$ ED

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

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

$p \cdot A$ Kopplung

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

Lösung: Power-Zienau-Woolley Transformation

kanonische Transformationen, sind automatisch auch unitär.

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

$$tr(O \rho) = \sum_n \langle n | U U^+ O U U^+ \rho U U^+ | n \rangle$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

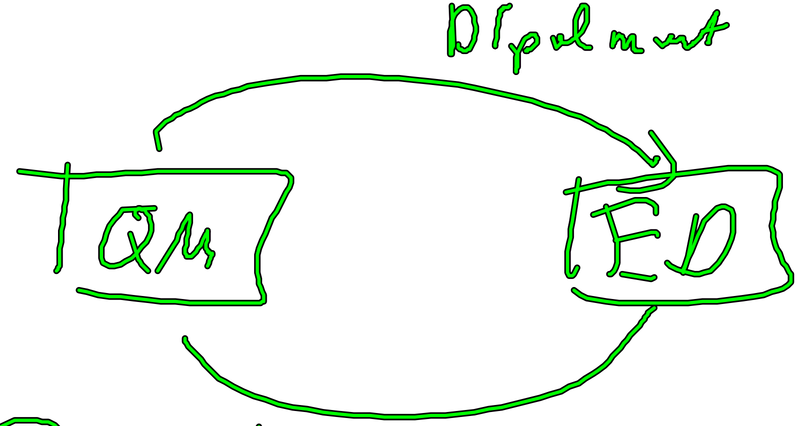
$$= \left(q r\cdot E(r,t) + \frac{2qA(r,t)\cdot\frac{\hbar}{i}\nabla - A^2(r,t)}{2m}\right)U(r,t)\,\psi(r,t)$$

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

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

$$\Downarrow$$

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



Zusammenfassung

Dynamik der Systeme über

1) Liouville von Neumann Gl.
   f. Moleküle

2) Maxwell Gln.
   Selbstkonsistent Dipolkopplung + Polarisation