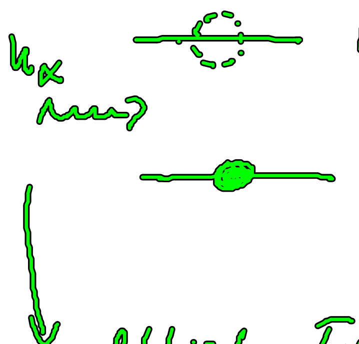
2.4.4. Optische Absorption eines Zweiniveausystems:

Dichtematrixdynamik u. Zustandsgleichung

Dichtematrixdynamik f. 2Niveausystem: 1 Teilchen $= \bar{N}$



$|2\rangle = |0,1\rangle$

$|1\rangle = |1,0\rangle$

Besetzungszahl-darstellg.

elektrisches Feld $E(t)$, z.B. Laserfeld

Wechselwirkung: $\vec{d}\cdot\vec{E}(t) = V$ / $V_{11} = V_{22} = 0$ (Auswahlregel)

$H = H_0 + V$; $H_0|i\rangle = \varepsilon_i |i\rangle \rightarrow$ bekannt

HA: $i\hbar\,\partial_t\,\rho_{21} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\rho_{21} + V_{21}(\rho_{11} - \rho_{22})$

$$i\hbar\,\partial_t\,\rho_{11} = V_{12}\,\rho_{21} - V_{21}\,\rho_{12}$$

Absorption: um Zshg. zur Elektrodynamik zu zeigen

Quelle in den Maxwellgleichungen: (schematisch)

$$\vec{P} = \vec{d}\ \mathrm{Re}\left(\rho_{21}(t)\right)\ \delta(\vec{r})$$

Dipol am Ort $\vec{r} = 0$

Erwartungswert d. Dipoloperators

ρ_{21} $\hat{=}$ Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude

$\left(\hat{=} \left(c_2^* c_1\right) \right)$

$\vec{P}$ bestimmt Absorption: Einfluss der Umgebung auf Absorptionsstärke.

$$\partial_t \rho_{21} = -i\left(\omega_2 - \omega_1\right)\rho_{21} - i\,\Omega\,\left(\rho_{11} - \rho_{22}\right)$$

$\left(\varepsilon = \frac{\omega}{\hbar}\right)$

Rabifrequenz $\frac{\vec{d}\cdot\hat{\vec{E}}}{\hbar}$

Anfangsbedingungen für lineare Absorption

$$\rho_{21} \sim E\ ,\quad \rho_{11}, \rho_{22} = \text{konstant}$$

Term $\Omega\left(\rho_{11} - \rho_{22}\right)$ treibt

ρ_{21} Oszillator: um die Gleichg. für Absorption müßte man die Anfangsbedingg. haben.

$\rho_{12}(t_0)$, $\rho_{11}(t_0)$, $\rho_{22}(t_0)$

t_0 sei vor Einschalten des Felds

naiv ohne Umgebung: $\rho_{11}(t_0) = 1$

$\rho_{22}(t_0) = 0$

wir bestimmen mit Umgebung die Quelle: $\Omega(\rho_{11} - \rho_{22})$

als Funktion von μ, T im großkanonisch Ensemble

$$\rho_{ii}(t_0) = \langle i | \rho(t_0) | i \rangle = \langle i | R_{gk} | i \rangle$$

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

$$\rho_{11}(t_0) = \frac{1}{Z_{gk}} \langle 1,0 | e^{-\beta(H_0 - \mu N)} | 1,0 \rangle$$

$$= \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)}$$

$$\rho_{22}(t_0) = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)}$$

$$\rho_{21}(t_0) = 0 \quad , \text{weil } \langle 1|2\rangle = 0$$

T, also $\beta = \frac{1}{kT}$ ist einstellbar von außen (Heizplatte)

aber μ, Z_{gk} noch unklar!

(i) $Z_{gk} = ?$

$$Z_{gk} = sp\left(e^{-\beta(H-\mu N)}\right)$$

$$= \sum_{\substack{\text{alle Zustände} \\ \text{ein vollständiges System}}} \langle N_1, N_2 | e^{-\beta(H_0-\mu N)} | N_1, N_2\rangle$$

alle Kombinationen im Zustandsraum nehmen und zwar weil großkanonisches Ensemble ist für alle möglichen N

$$= \sum_{\{N_1\}} \sum_{\{N_2\}} \underbrace{\langle N_1, N_2 | N_1 N_2\rangle}_{1} e^{-\beta(\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2 - \mu(N_1+N_2))}$$

$$= \sum_{N_1} e^{-\beta(\varepsilon_1 N_1 - \mu N_1)} \sum_{N_2} e^{-\beta(\varepsilon_2 N_2 - \mu N_2)}$$

N_1, N_2 ~ welche Werte?

Fermionen: $0, 1 = N_1, N_2$

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

(ii) $\mu = ?$

wird festgelegt über mittlere Teilchenzahl $\bar{N} = 1$

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

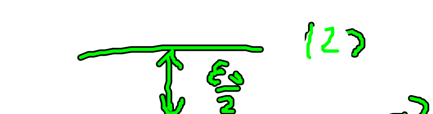
$$\bar{N} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1-\mu)}+1} + \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_2-\mu)}+1}$$

↑

festlegen $\bar{N} = 1$, → Bestimmungsgleichung f. μ

$\bar{N} = 1$, löst $\mu = 0$ die Gleichung (ÜA)

dazu: $\varepsilon_1 = -\frac{\varepsilon_0}{2}$, $\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_0}{2}$



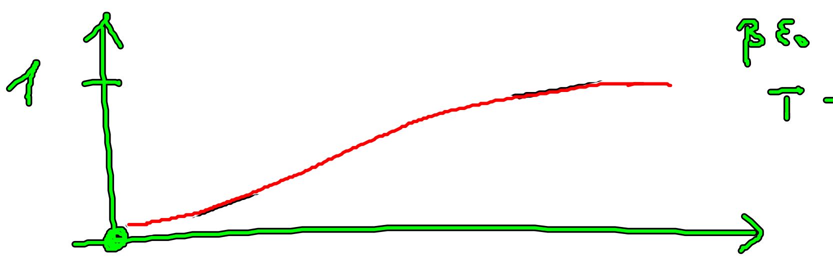
← $\mu = 0$

(1)

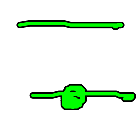
$$\to \left(\rho_{11}(t_0) - \rho_{22}(t_0)\right) = \frac{1}{Z_{ges}}\left(e^{\frac{\beta\varepsilon_0}{2}} - e^{-\frac{\beta\varepsilon_0}{2}}\right)$$

$$= \underbrace{\tanh\left(\frac{\beta\varepsilon_0}{2}\right)}$$

Stärke der Absorption (also Ankopplung des Feldes) bestimmt als Funktion der Temperatur

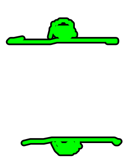


$\left.\begin{array}{l}\beta\varepsilon_0 \to \infty \\ T \to 0\end{array}\right\}$



im Mittel alle unten weil keine thermische Energie da ist

$\underbrace{\begin{array}{l}\beta\varepsilon_0 \to 0 \\ T \to \infty\end{array}}$



im Mittel sind $\frac{1}{2}$ des Ensembles unten $\frac{1}{2}$ oben.

$\to$ kein Absorption

Man kann ein 2NS durch $T \to \infty$ <u>nicht</u> invertieren (also mehr oben als unten haben), nicht lasergeeignet

Thermische Zustandsgleichg.

vor dem Feld:

$$p = kT \partial_V \ln Z_{gk} = \Big| \varepsilon_i = \varepsilon_i(V) \Big|$$

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

$$= kT \sum_{i=1}^{2} \left(\frac{1}{e^{\beta \varepsilon_i}+1} \right) \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}$$

$$= kT \sum_i \left(\frac{1}{e^{\beta \varepsilon_i}+1} \right) \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\hbar^2 \pi^2 n_i^2}{2 m V^{2/3}} \right) \sim \frac{1}{V^{5/3}}$$

Das ist ganz anders als beim idealen Gas, wo $p \sim V^{-1}$, also ein echter Quanteneffekt.

---

man definiert oft die Funktion:

$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}+1}$$ als Fermifunktion, weil

$$\bar{N} = \sum_i f_i = f_1 + f_2$$

$f_i = \langle N_i \rangle$ entspricht der mittlere Zahl von Teilchen im Zustand $|i\rangle$, denn $\bar{N}$ (alle) ergibt sich aus der Summe über alle Zustände.

Oftmals sagt man auch „Besetzungszahl des Zustands $|i\rangle$".

2.5. Grenzfälle der Dichtematrixgleichungen: von Quantendynamik über Kinetik zum Gleichgewicht

2.5.1. Dynamische System mit Wechselwirkung.

$$H = H_0 + V$$

H_0: freies Gas (kinetische Energie im Kasten)

V: Stoßprozesse der freien Teilchen

soll gelöst sein, alle bekannt $\longrightarrow$ Eigenzustand des Gesamtsystems nicht bekannt

$\downarrow$

Approximation ?

Ausgangspunkt: von Neumanngl. f. statist. Operator

$$i\hbar\,\partial_t \rho = [H, \rho]$$ gibt die Dichtematrixgleichung:

Nichtdiagonalelemente:

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

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

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

$$V_{nm} = \langle n|V|m\rangle$$

25.2 Gleichungshierarchie der statistischen Physik

offensichtlich gibt Probleme bei den ρ_{mn} ($m \neq n$) also

Quantenkohärenzen keine Rolle spielen (Dampfmaschine)

es muß also eine Hierarchie von Gleichungen für verschiedene Effekte geben.

<u>Plan:</u> verschiedene Stufen der Näherung

a) volle Nichtgleichgewichtsstatistik, g_{mm'} wichtig!
optische Absorption z.B.

g_{mm'}'s vernachlässigen? wann geht das?

<u>Idee:</u> Energie-Zeit Unschärfe $\Delta E \Delta t > \hbar$

Teilchen-Welle Dualismus:

bei Teilchenstoß wo $\Delta E = 0$, also scharf ist,
so stoßen die Teilchen wie Billardkugeln,
also klassisch! $\rightarrow \Delta t \rightarrow \infty$

also: nicht so genau während des Stoßprozesses hinsehen!

b) schnelle Quantenkohärenzen werden vernachlässigt

→ man erhält Ratengleichungen oder Mastergleichungen für ρ_{nn} (Besetzungen)

→ diese Gleichungen beschreiben Übergang ins Gleichgewicht (alle makroskop. Größen sind zeitlich konstant)

c) im Gleichgewicht aber hat man jetzt als Lösung zB R_{gk} für ρ

$R_{gk}\left(V(t) \right)$

↑

Volumen als externes Feld,
darf sich nur langsam zeitlich ändern,
so daß immer ein Gleichgewichtszustand bei zeitlicher Veränderung sofort einstellt

→ Anwendg. auf Abfolge von Gleichgewichts-zuständen