2.5.3. Ableitung der Ratengleichungen

Ratengleichungen sind dynamische Gleichungen für die Besetzungswahrscheinlichkeiten $\rho_{nn} \equiv \rho_n$.

die quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeiten ρ_{mn} mit $m \neq n$ werden dabei vernachlässigt, also auch bestimmte Aspekte der Quantentheorie: Stöße werden nicht zeitlich aufgelöst

Start: $\quad i\hbar \partial_t \rho_{nn} = \sum_m \left(V_{nm} \rho_{mn} - V_{mn} \rho_{nm} \right)$ (diagonal ρ_{nn})

koppeln an Nichtdiagonalelemente:

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

müßten eigentlich selbstkonsistent gelöst werden.

kommt aus: $\quad H = H_0 + V$

$\nearrow$

Stöße oder
schwach zeitlich
abhängigen Feld

wie bekommt man Gleichungen für ρ_{nn} allein?

naiv: Nichtdiagonalelemente in $\dot\rho_{nn}$ weglassen, $(\rho_{mn} \to \delta_{mn}\rho_{nn})$

dann: rechte Seite $=0$ $\to$ nicht zielführend

besser: iteriere einmal die Gleichung f. ρ_{mn}'s,

um bessere Näherung zu kriegen

lösen $\partial_t \rho_{mn} = -i(\omega_m - \omega_n)\rho_{mn} - iQ(t)$

$$\left(\frac{E}{\hbar} = \omega \quad , \quad Q(t) = \sum_i (V_{mi}\rho_{in} - V_{in}\rho_{mi}) \right)$$

linear Dgl. 1. Ordng., inhomogene Lsg:

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

$$Q(t) \simeq \frac{1}{\hbar}\left(V_{mn}\,\rho_{nn} - V_{mn}\,\rho_{mm}\right)$$

$\rho_{mn} = \delta_{mn}\,\rho_{nn}$: wegmitteln von Interferenzen,

Summe $_i$ geht über viele Phasen

$e^{i\Delta\omega_i t}$, also nur Diagonal-

elemente mitnehmen

einführen einer neuen Koordinate

$\xi = t - t'$ ÜA

$$\dot{\rho}_{nn} = -i\int_0^\infty d\xi\; Q(t-\xi)\; e^{-i(\omega_m-\omega_n)\xi}$$

man setzt, um die Stoßprozesse nicht so genau

zeitlich aufzulösen $Q(t-\xi) \simeq Q(t)$,

dazu: Zeitraster Δt, auf dem kurze

Prozesse wie „ξ" „durchratschen".

auf der Zeitskala der Oszillation $e^{i\Delta\omega\xi}$ wird

$Q(t-\xi)$ als langsam betrachtet

$$\rho_{mn}(t) = -i\,Q(t)\underbrace{\int_0^\infty d\xi\, e^{-i(\omega_m-\omega_n)\xi}}_{\text{kann man ausrechnen}}\;\underbrace{e^{-\mu\xi}}_{\substack{\text{phänomenologischer}\\ \text{Dämpfungsfaktor}\\ \text{(konvergenzerzeugend)}}}$$

μ - physikalisch:
- Wechselwirkung langsam einschalten
- berücksichtigt und korrigiert etwas die Fehler bisher

$$\rho_{mn}(t) = -i\,Q(t)\,\xi_\mu(\omega_m-\omega_n)$$

$$\xi_\mu = \frac{\mu - i(\omega_m-\omega_n)}{(\omega_n-\omega_m)^2+\mu^2} \quad \text{iA}$$

$$\Big(\quad \text{Realteil}: \xi_{\mu\to 0} = \pi\,\delta(\omega_m-\omega_n) \quad\Big)$$

drückt E-Erhaltg. beim Stoß aus. (Diskussion später)

ρ_{mn} geht in die Gleichg. für $\rho_{nn} = \rho_n$ einsetzen ÜA

<u>Resultat sind die Ratengleichungen / Mastergleichungen</u>

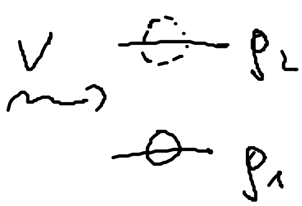
$$\partial_t \rho_n(t) = -\sum_m W_{n\to m}\,\rho_n(t) + \sum_m W_{m\to n}\,\rho_m(t)$$

mit den Raten:

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

<u>Bemerkungen:</u>

- beschreibt die Dynamik von den Besetzungswahrscheinlichkeiten ρ_n als Fkt der Zeit unter Einfluß einer WW: V



- rechts stehen W's, Einheit $\frac{1}{s}$, sind Raten mit denen die ρ_n sich verändern, kann mit Fermis-Goldenen Regel interpretiert werden

- die zwei Terme sind Konkurrenzprozesse:

„ − ": Ausstreuterm, entleert ρ_n

„ + ": Einstreuterm, füllt ρ_n

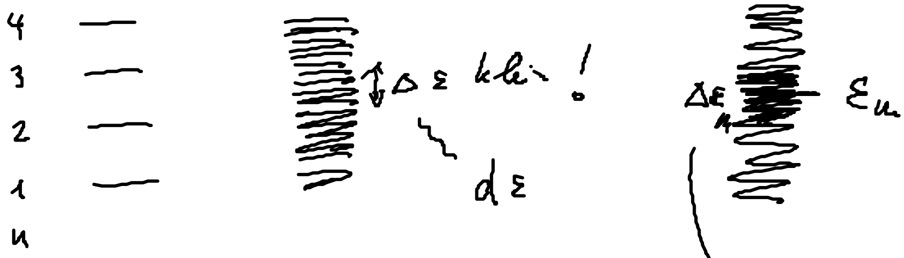
$$\dot{\rho}_n = \quad \boxed{m} \xrightarrow{W_{m\to n}} \boxed{n} \xrightarrow{W_{n\to m'}} \boxed{m'}$$

- wenn ein Nichtgleichgewichtszustand ($\dot{\rho}_n \neq 0$) vorliegt, so wird im allgemeinen das System sein Gleichgewichtszustand durch Stöße finden ($\dot{\rho}_n = 0$)

$$\rho_n(t) \xrightarrow[V]{} \rho_n^0$$

- <u>Zustandsdichte</u> einführen:

man möchte System beschreiben wo Energien dicht liegen



diskreten → kontinuierlicher Index

$\sum_n$ $\int d\varepsilon$

$$M = \sum_{n=1}^{M} 1 = \sum_{\text{alle } \Delta\varepsilon_m} \Delta m(\varepsilon_m) = \underline{\underline{\sum_{\{\Delta\varepsilon_m\}}}} \underbrace{\frac{\Delta m(\varepsilon_m)}{\Delta\varepsilon_m}} \underline{\Delta\varepsilon_m}$$

Zahl aller Zustände

Δm ist Zahl der Zustände um ε_m im zugehörigen Intervall $\Delta\varepsilon_m$

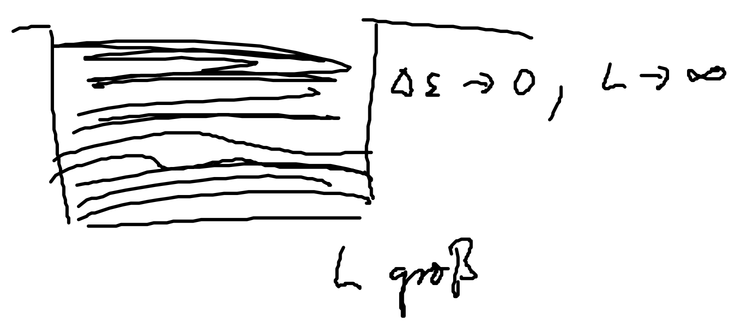
$\Delta\varepsilon_m \to 0$

$$M = \underline{\underline{\int d\varepsilon}}\ \underbrace{D(\varepsilon)}$$

Zustandsdichte $D(\varepsilon)$

≙ Anzahl der Zustände pro Energieintervall

<u>wichtig</u>: Kasten



<u>Raten ansehen:</u>

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

Ausbruchrate

$$= \sum_m \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mn}|^2 \, \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n)$$

Idee

$$\left| \sum_m \to \int d\varepsilon \, D(\varepsilon) \right| = \int d\varepsilon_m \, D(\varepsilon_m) \, 2\pi \left|\frac{V(\varepsilon_n, \varepsilon_m)}{\hbar}\right|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)$$

$$= D(\varepsilon_n) \, \frac{2\pi}{\hbar} |V(\varepsilon_n, \varepsilon_n)|^2$$

Mastergleichg.

$$\dot{\rho}_\varepsilon \Big|_{\text{Ausbr.}} = - D(\varepsilon) \, \frac{2\pi}{\hbar} |V(\varepsilon, \varepsilon)|^2 \, \rho_\varepsilon$$

proportional zu Zustandsdichte

Was sind die Lösungen der Rategleichg. im Gleichgewicht?

2.6 Gleichgewicht

2.6.1. Was bedeutet Gleichgewicht?

Im Gleichgewicht gibt es keine Zeitabhängigkeit der

Mittelwerte der Observablen

$$\langle \dot{g}_\nu \rangle = 0 ,$$

z.B. Druck eines Gases, Lage nach der Mitte des Behälters

$$\partial_t \langle g_\nu \rangle = \partial_t \, sp(\rho \, g_\nu) = 0$$

Zeitabhängigkeit

$\longrightarrow \dot{\rho} = 0$, ρ ist in GG. zeitunabhängig

$$\rho_{nn} = \langle n | \rho | n \rangle \rightarrow \partial_t \rho_{nn} = 0 = \partial_t \rho_n$$

ρ_n ist in Gleichgewicht nicht mehr zeitabhängig

setze $\rho_n \equiv \rho_n^0$ ($0 \hat{=}$ Gleichgewicht)

Ziel: wie findet man ρ_n^0 für das Gleichgewicht.

weitere Folgerung:

$$\partial_t \langle g_\nu \rangle = 0 = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \rho] \, g_\nu \rangle$$

aus von Neumann-Gleichung

$\longrightarrow$ im Gleichgewicht:

$$[H, \rho] = 0 \rightarrow$$ H und ρ haben gemeinsame Eigenfunktionen

$$\rho = \sum_n \rho_n |n\rangle\langle n|, \quad \text{wenn} \quad H|n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$$

$$\rho_n = \langle n|\rho|n\rangle$$

Kennen Sie schon ein Gleichgewichtensemble?

$$R_{gk} = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(H - \mu N)}$$ ist ein Gg. statist. Operator

$$[R_{gk}, H] = 0 \quad \text{weil} \quad \underbrace{[H, H] = 0}_{g_1}, \; \overbrace{[H, N] = 0}^{g_2}$$

kein effektiver Teilchenerzeugungsprozess drin

$$\rightarrow \dot{N} = 0 \approx [H, N]$$