NICHTGLEICHGEWICHT: ZUM PROBLEM DER WÄRMELEITUNG

Motivation:

1) In der "Begründung der Thermodynamik aus der Quantenmechanik" wird ein statischer Ansatz verwendet, um den Gleichgewichtszustand von Quantensystemen zu betrachten. Auf welchem Weg das System jedoch ins Gleichgewicht kommt bleibt zunächst offen. Deshalb soll im Folgenden Dynamik betrachtet werden!
2) Innerhalb der Theorie offener Quantensysteme können in der Tat Zerfälle ins Gleichgewicht beobachtet werden. Man erhält eine vollständig dynamische Beschreibung. Leider sind diese Ansätze auf unendlich große Bäder beschränkt. Insbesondere für Fragen der Wärmeleitung benötigt man jedoch eine Beschreibung für endliche Systeme, wie im Folgenden zu sehen sein wird.
3) Desweiteren wird eine vergröberte Beschreibung (Coarse Graining) im Ortsraum nötig sein, um diffusives Verhalten aus der Schrödingergleichung zu erhalten. Die mikroskopische Beschreibung bleibt reversibel und kann extremes nichtklassisches Verhalten zeigen. Trotzdem kommt es auf mesoskopischer Ebene zu normalem (standard) Transportverhalten.

Inhalt:
A) ZERFALL ins GLEICHGEWICHT
B) WÄRMELEITUNG

A) ZERFALL ins GLEICHGEWICHT:

1) Erinnerung an die Quantenthermodynamik: (2. Vorlesungstermin)

Hilbertraum-Mittelwert des Erwartungswertes eines hermiteschen Operators $\hat{A}$:

$$[\![\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle]\!] = \frac{\mathrm{Tr}\{\hat{A}\}}{n} \qquad n\text{: Dimension des Hilbertraumes}$$

Erweiterung auf Unterräume (ohne Beweis):

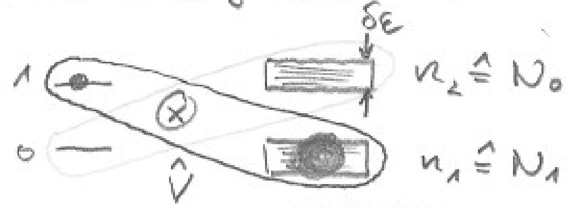
$$[\![\langle\psi|\hat{P}_i\hat{A}\hat{P}_j|\psi\rangle]\!] = \frac{\langle\psi|\hat{P}_i\hat{P}_j|\psi\rangle}{N_i}\,\mathrm{Tr}_i\{\hat{A}\} \qquad (1)$$

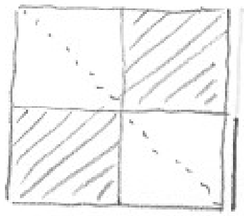
$$\langle\psi|\hat{P}_i\hat{P}_j|\psi\rangle = \begin{cases} 0, & i\neq j \\ P_i, & i=j\end{cases}$$

$\mathrm{Tr}_i\{\dots\}$ Teilspur im i-ten Unterraum

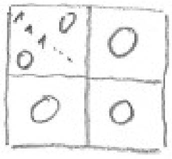
N_i Zahl der Niveaus im i-ten Unterraum

Erinnerung an das KANONISCHE GLEICHGEWICHT:

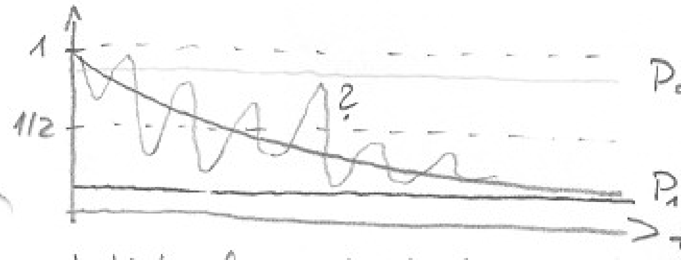


$\hat H =$ 

Projektoren auf Unterräume:

$\hat P_0 = \sum_{j=1}^{N_0} |j\rangle\langle j|$ ⟶ $\hat P_0 =$ 

$\hat P_1 = \sum_{k=1}^{N_1} |k\rangle\langle k|$

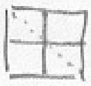
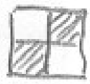


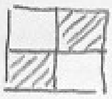
$P_0(t \to \infty) = [\![\langle\psi|\hat P_0|\psi\rangle]\!] = \frac{N_0}{N_0+N_1}$

$P_1(t \to \infty) = [\![\langle\psi|\hat P_1|\psi\rangle]\!] = \frac{N_1}{N_0+N_1}$

statistisches Verhalten ist typischerweise durch einen exponentiellen Zerfall ins Gleichgewicht gekennzeichnet

2) Zeitentwicklung: (siehe Schwabl)

Wechselwirkungsbild: $\hat H = \hat H_0 + \hat V =$  + 

$\hat V(t) = e^{i\hat H_0 t/\hbar}\,\hat V\, e^{-i\hat H_0 t/\hbar} =$  ⇒ Erhaltung der Blockstruktur

zeitabhängige Störungstheorie im Wechselwirkungsbild:

kurzer Zeitschritt τ $\quad |\psi(\tau)\rangle = \underbrace{\hat D(\tau)}_{\text{Zeitentwicklungsoperator}} |\psi(0)\rangle$

Dyson-Entwicklung:

$$\hat D(\tau) = \hat 1 - \frac{i}{\hbar}\hat U_1(\tau) - \frac{1}{\hbar^2}\hat U_2(\tau) + \dots$$

mit $\hat U_1(\tau) = \int_0^\tau d\tau'\, \hat V(\tau')$ (hermitescher Operator)

$$\hat U_2(\tau) = \int_0^\tau d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau''\, \hat V(\tau')\,\hat V(\tau'')$$

Normerhaltung: $\langle\psi(\tau)|\psi(\tau)\rangle = \langle\psi(0)|\hat D^+ \hat D|\psi(0)\rangle \stackrel{!}{=} 1$

$\Rightarrow D^+ D = \hat 1$

$$= \left(\hat 1 + \frac{i}{\hbar}\hat U_1(\tau) - \frac{1}{\hbar^2}\hat U_2^+(\tau) + \dots\right)\left(\hat 1 - \frac{i}{\hbar}\hat U_1(\tau) - \frac{1}{\hbar^2}\hat U_2(\tau) + \dots\right)$$

$= \hat 1 + \frac{1}{\hbar^2}\left(\hat U_1^2 - \hat U_2^+ - \hat U_2\right)$ + höhere Ordnungen

$\Rightarrow \boxed{\hat U_1^2 = \hat U_2^+ + U_2}$ ②

3) Wahrscheinlichkeit im angeregten Niveau:

$$P_1(\tau) = \langle \psi(\tau) | \hat{P}_1 | \psi(\tau) \rangle = \langle \psi(0) | \underbrace{\hat{D}^+ \hat{P}_1 \hat{D}}_{=?} | \psi(0) \rangle$$

$$\approx [\![\langle \psi(0) | \hat{D}^+ \hat{P}_1 \hat{D} | \psi(0) \rangle]\!] \qquad (3)$$

$$\hat{D}_2^+ \hat{P}_1^2 \hat{D}_2 = \hat{P}_1^2 - \frac{i}{\hbar}(\hat{P}_1^2 \hat{U}_1 - \hat{U}_1 \hat{P}_1^2) - \frac{1}{\hbar^2}(\hat{P}_1^2 \hat{U}_2 - \hat{U}_1 \hat{P}_1^2 \hat{U}_1 + \hat{U}_2^+ \hat{P}_1^2)$$

N.R.

$$\hat{V}\hat{P}_1 = \begin{bmatrix} 0 & \omega \\ \omega^+ & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \hat{1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \omega \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{P}_0 \hat{V} = \begin{bmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & \omega \\ \omega^+ & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \omega \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\left.\right\} \quad \hat{V}_1 \hat{P}_1 = \hat{P}_0 \hat{V} \implies \hat{U}_1 \hat{P}_1 = \hat{P}_0 \hat{U}_1$$

$$\hat{V}\hat{V} = \begin{bmatrix} 0 & \omega \\ \omega^+ & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \omega \\ \omega^+ & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \omega\omega^+ & 0 \\ 0 & \omega^+\omega \end{bmatrix} \qquad \omega\omega^+ \neq \hat{1} \text{ (muß nicht unitär sein)}$$

$$(\hat{V}\hat{V})\hat{P}_1 = \hat{P}_1(\hat{V}\hat{V}) \implies \hat{U}_2 \hat{P}_1 = \hat{P}_1 \hat{U}_2$$

$$\implies \hat{D}_2^+ \hat{P}_1 \hat{D}_2 = \hat{P}_1^2 - \frac{i}{\hbar}(\hat{P}_1 \hat{U}_1 \hat{P}_0 - \hat{P}_0 \hat{U}_1 \hat{P}_1) - \frac{1}{\hbar^2}(\underbrace{\hat{P}_1 \hat{U}_2^+ \hat{P}_1}_{} - \hat{P}_0 \hat{U}_1^2 \hat{P}_0 + \underbrace{\hat{P}_1 \hat{U}_2 \hat{P}_1}_{})$$

mit (2) $\qquad \to \hat{P}_1 \hat{U}_1^2 \hat{P}_1 \leftarrow$

4) Hilbertraummittel: in (3)

$$P_1(\tau) \approx [\![\langle \psi(0) | \hat{D}_2^+ \hat{P}_1 \hat{D}_2 | \psi(0) \rangle]\!]$$

$$= \underbrace{\langle \psi(0) | \hat{P}_1 | \psi(0) \rangle}_{P_1(0)} - \frac{i}{\hbar} \underbrace{[\![\langle \psi(0) | (\hat{P}_1 \hat{U}_1 \hat{P}_0 - \hat{P}_0 \hat{U}_1 \hat{P}_1) | \psi(0) \rangle]\!]}_{\to 0 \text{ (siehe Formel (1))}}$$

$$- \frac{1}{\hbar^2} [\![\langle \psi(0) | (\hat{P}_1 \hat{U}_1^2 \hat{P}_1 - \hat{P}_0 \hat{U}_1^2 \hat{P}_0) | \psi(0) \rangle]\!] \qquad (4)$$

mit (1):

$$P_1(\tau) - P_1(0) = -\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{P_1(0)}{N_1} \mathrm{Tr}_1 \{ U_1^2 \} - \frac{P_0(0)}{N_0} \mathrm{Tr}_0 \{ U_1^2 \} \right) \qquad (5)$$

5) Fermis Goldene Regel: Was ist $\mathrm{Tr}_1\{U_1^2\} = ?$

$$\mathrm{Tr}_1\{U_1^2\} = \sum_{k=1}^{N_1} \langle k| \int_0^\tau d\tau' \,\hat V(\tau') \underbrace{\;}_{\sum_{j=1}^{N_0}|j\rangle\langle j|} \int_0^\tau d\tau'' \,V(\tau'')\,|k\rangle$$

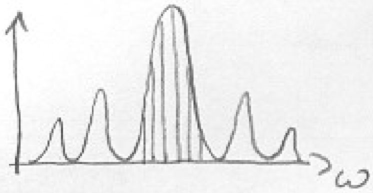
$$= \sum_{k=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_0} \int_0^\tau d\tau' \langle k|\hat V(\tau')|j\rangle \int_0^\tau d\tau'' \langle j|\hat V(\tau'')|k\rangle$$

$$= \sum_{k=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_0} \Big| \int_0^\tau d\tau' \underbrace{\langle k|\hat V(\tau')|j\rangle}_{=\langle k| e^{iH_0\tau'/\hbar}\hat V e^{-iH_0\tau'/\hbar}|j\rangle = e^{i\omega_{kj}\tau'}\langle k|\hat V|j\rangle} \Big|^2$$

$$= \sum_{k=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_0} \underbrace{\Big| \int_0^\tau d\tau' e^{i\omega_{kj}\tau'} \Big|^2}_{=\frac{4\sin^2\left(\frac{\omega_{kj}\tau}{2}\right)}{\omega_{kj}^2}} |\langle k|\hat V|j\rangle|^2$$

$$= 4 \sum_{k=1}^{N_1} \underbrace{\sum_{j=1}^{N_0} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{kj}\tau}{2}\right)}{\omega_{kj}^2}} \underbrace{|\langle k|\hat V|j\rangle|^2}_{\approx \lambda^2}$$

$\approx \lambda^2$ (gleich starke Koppl. aller Niveaus)



$\approx$ Fläche $\times$ Zustandsdichte im Zielband

$$= 4\lambda^2 \sum_{k=1}^{N_1} \frac{\pi\tau}{2} \left(\frac{\hbar N_0}{\delta\varepsilon}\right) = \frac{2\pi\hbar\lambda^2 N_0 N_1}{\delta\varepsilon}\,\tau$$

$$\boxed{\mathrm{Tr}_1\{U_1^2\} = \mathrm{Tr}_0\{U_1^2\} = \frac{2\pi\hbar\lambda^2 N_0 N_1}{\delta\varepsilon}\,\tau} \qquad (6)$$

6) Ratengleichung: (6) in (5)

$$P_1(\tau) - P_1(0) = -\frac{2\pi\lambda^2 N_0 N_1}{\hbar\delta\varepsilon}\left(\frac{P_1(0)}{N_1} - \frac{P_0(0)}{N_0}\right)\tau$$

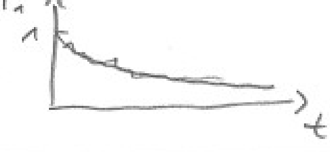
$\rightarrow$ vom Differenzenquotient zum Differentialquotient

$$\frac{dP_1}{dt} = -\frac{2\pi\lambda^2}{\hbar\delta\varepsilon}\left(N_0P_1 - N_1P_0\right)$$

$$\frac{dP_0}{dt} = -\frac{2\pi\lambda^2}{\hbar\delta\varepsilon}\left(N_1P_0 - N_0P_1\right) \qquad (7)$$

$\rightarrow$ Lösung des DGL-Systems liefert exponentiellen Zerfall ins Gleichgewicht: (für $P_1(0) = 1$)

$$P_1(t) = \frac{1}{N_0+N_1}\left(N_1 + \exp\left\{-\frac{2\pi\lambda^2}{\hbar\delta\varepsilon}(N_0+N_1)\,t\right\}\right)$$



B) WÄRMELEITUNG: PRL 95, 180602 (2005); PRE 73, 016101 (2006)

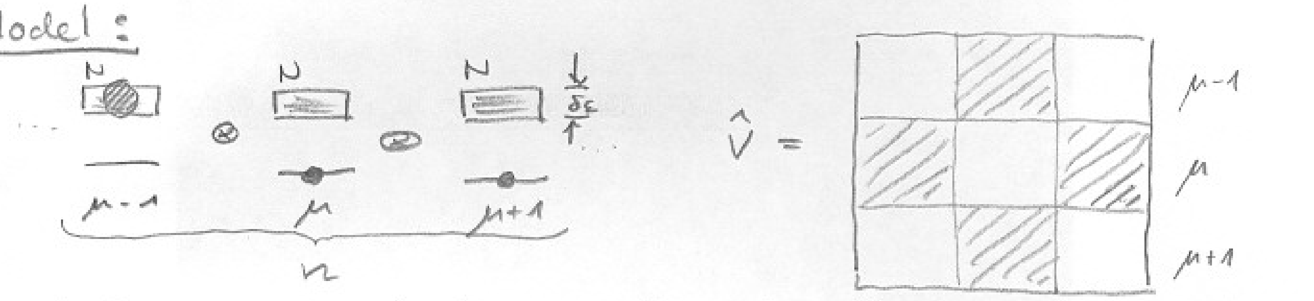
Wird ein Festkörper auf einer Seite erhitzt und auf der anderen gekühlt findet man einen linearen Temperaturgradient im Material. Fourier fand heraus, dass der Wärmestrom der durch das Material fließt, dann prop. zu diesem Gradienten ist d.h.

$$J = -\kappa \nabla T \qquad \text{(Fourier Gesetz)}$$

mit der Wärmeleitfähigkeit κ einer reinen Materialkonstante.

Betrachtet man nun ein System, dass nicht geheizt bzw. gekühlt wird, sondern anfangs in einem Nichtgleichgewichtszustand startet und dann ins globale Gleichgewicht zerfällt sollte auch die Wärmeleitfähigkeit κ eine entscheidende Rolle spielen. Bei dem im Folgenden betrachteten Zugang werden keine Phononen und deren Umklapp-Prozess benötigt um normale Wärmeleitung zu erhalten. Alleine durch die vergröberte Betrachtung eines rein quantenmechanischen Systems findet man diffusives Verhalten.

1) Model:



Endliche Untereinheiten ⇝ Theorie offener Quantensysteme
Coarse Graining ⇝ wir interessieren uns nur für die Anregungswahrscheinlichkeit einer Untereinheit

2) Reduziertes Model: nur zwei Untereinheiten

⇒ Hamiltonian ist genau gleich wie für Relaxation

⇒ alles kann von oben übernommen werden

$$\frac{dP_1}{dt} = -\kappa (P_1 - P_2) \qquad \text{mit} \quad \kappa = \frac{2\pi \lambda^2 N}{\hbar\, \delta\varepsilon}$$

$$\frac{dP_2}{dt} = -\kappa (P_2 - P_1)$$

3) Wärmestrom:

Innere Energie einer Untereinheit: $U_\mu = \Delta E\, P_\mu$

Energiestrom: $$J = \frac{1}{2}\left(\frac{dU_2}{dt} - \frac{dU_1}{dt}\right)$$
$$= \frac{\Delta E}{2}\left(\frac{dP_2}{dt} - \frac{dP_1}{dt}\right)$$

4) Fourier - Gesetz:

Verwendung der Ratengleichung:
$$J = -\kappa\, \Delta E\, (P_2 - P_1)$$
Fourier Gesetz der Energie: $J = -\kappa \underbrace{(U_2 - U_1)}_{\text{Energiegradient}}$

für echten Wärmetransport braucht man einen thermischen Anfangszustand mit kleinem Temperaturunterschied ΔT zwischen den Systemen
$$J_{th} = -\kappa_{th}\, \Delta T$$
man findet für die Wärmeleitfähigkeit:
$$\kappa_{th} = c\, \kappa$$
mit c spez. Wärme des μ-ten Systems

5) Mehr Untereinheiten:

a) Wechselwirkungsbild → Struktur von $\hat{V}$ bleibt erhalten

b) Dyson - Kurzzeitentwicklung

c) Wahrscheinlichkeit im μ-ten System
$$P_\mu(\tau) = \langle \psi(\tau)|\hat{P}_\mu|\psi(\tau)\rangle = \langle \psi(0)|\hat{D}^+ \hat{P}_\mu \hat{D}|\psi(0)\rangle$$
$$\hat{D}_2^+ \hat{P}_\mu \hat{D}_2 = \hat{P}_\mu - \frac{i}{\hbar}(\hat{P}_\mu \hat{U}_1 - \hat{U}_1 \hat{P}_\mu) - \frac{1}{\hbar^2}(\hat{P}_\mu \hat{U}_2 - \hat{U}_1 \hat{P}_\mu \hat{U}_1 + U_2^+ \hat{P}_\mu)$$

d) Vertauschen der Operatoren:
$$\hat{U}_1 \hat{P}_\mu = (\hat{P}_{\mu-1} + \hat{P}_{\mu+1})\hat{U}_1$$
$$\hat{P}_\mu \hat{U}_2 = \hat{U}_2(\hat{P}_\mu + \hat{P}_{\mu+2} + \hat{P}_{\mu-2})$$

e) Hilbertraummittel: Terme 1. Ordnung verschwinden
$$P_\mu(\tau) \approx P_\mu(0) - \frac{2}{\hbar^2}[\![\langle\psi(0)|\hat{P}_\mu \hat{U}_1^2 \hat{P}_\mu|\psi(0)\rangle]\!]$$
$$+\frac{1}{\hbar^2}\left([\![\langle\psi(0)|\hat{P}_{\mu+1} \hat{U}_1^2 \hat{P}_{\mu+1}|\psi(0)\rangle]\!] + [\![\langle\psi(0)|\hat{P}_{\mu-1} \hat{U}_1^2 \hat{P}_{\mu-1}|\psi(0)\rangle]\!]\right)$$

f) Verwendung von Formel ①:

$$P_\mu(\tau) - P_\mu(0) = -\frac{2}{\hbar^2}\frac{P_\mu(0)}{N}\, Tr_\mu\{U_1^2\} + \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{P_{\mu+1}(0)}{N}\, Tr_{\mu+1}\{U_1^2\} + \frac{P_{\mu-1}(0)}{N}\, Tr_{\mu-1}\{U_1^2\}\right)$$

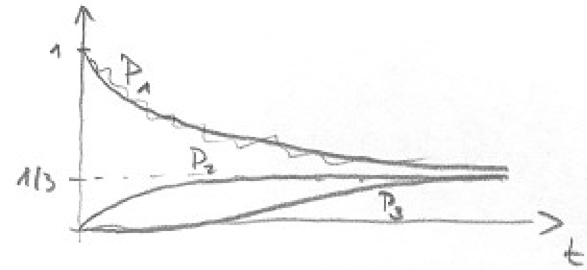
g) Fermis Goldene Regel

h) DGL-System

$$\frac{dP_1}{dt} = -k\,(P_1 - P_2)$$

$$\frac{dP_\mu}{dt} = -k\,(2P_\mu - P_{\mu+1} - P_{\mu-1}) \qquad \mu = 2,\dots,n-1$$

$$\frac{dP_n}{dt} = -k\,(P_n - P_{n-1})$$



MERKSÄTZE:

1) Die statische Hilbertraummittelmethode läßt sich auf dynamische Fragestellungen erweitern. Hier können Relaxation und Transport mit der gleichen Methode behandelt werden und scheinen ähnlichen physikalischen Prinzipien zu gehorchen.

2) Man erhält statistisches Relaxationsverhalten (exponentiellen Zerfall ins Gleichgewicht und diffusiven Transport) direkt aus der Schrödingergleichung für eine Klasse an Modellsystemen ohne weitere Annahmen. Alleine die vergröberte Betrachtungsweise (Coarse Graining) im Ortsraum reicht um Irreversibilität in der mesoskopischen Dynamik (Ratengleichung) zu manifestieren.

3) Aus obigen Betrachtungen ist gezeigt, dass Fouriers Gesetz der Wärmeleitung direkt aus der Schrödingerschen Quantenmechanik folgt. Die Wärmeleitfähigkeit ist dann eine Größe die nur von mikroskopischen Parametern des Systems abhängt.