Pauliho kinetická rovnice, zobecněná kinetická rovnice

Šárka Gregorová, 2013

Pozn.: Nerozumím tomu!!! Doufám, že to u státnic nikdo z nás nedostane!

Úvod

Kvůli interakci systému s okolím lze pro řešení časového vývoje systému časovou Schrödingerovu rovnici (1, pro čisté stavy popsatelné jednou vlnovou funkcí) resp. Liouvilleovu rovnici (2, pro smíšené stavy) použít jen po omezenou dobu (~0,1 ps). Kromě toho nás nezajímá celá informace, kterou vlnová funkce nese, ale jen některá její část, porovnatelná s experimentem. Proto se od rovnic (1) resp. (2) přechází k zobecněné kinetické rovnici resp. Pauliho kinetické rovnici.

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi \tag{1}$$

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = [H,\rho] \equiv L\rho \tag{2}$$

Zobecněná kinetická rovnice (Generalized Master Equation)

Zobecněná kinetická rovnice má následující tvar (odvození lze nalézt ve Skálovi):

$$\frac{\partial(P\rho)}{\partial t} = I(t) + \int_0^t K(t-\tau)(P\rho(\tau))d\tau \tag{3}$$

kde ρ je matice hustoty, P je **projekční operátor** (tj. $P^2 = P$), který matici hustoty rozdělí na část, která nás zajímá: $P\rho$, a na zbytek, který nás nezajímá: $(1 - P)\rho$. Tj. $\rho = P\rho + (1-P)\rho$.

Dále $I(t)$ je tzv. **počáteční člen** ($L = [H,\rho]$, viz rovnici (2))

$$I(t) = \frac{1}{i\hbar}PLe^{(1-P)Lt/(i\hbar)}(1-P)\rho(0) \tag{4}$$

a $K(t-\tau)$ je tzv. **paměťová funkce**

$$K(t) = -\frac{1}{\hbar^2}PLe^{(1-P)L(t-\tau)/(i\hbar)}(1-P)LP, \tag{5}$$

Počáteční člen závisí na irelevantní části matice hustoty v čase 0. Druhý člen rovnice (3) závisí přes paměťovou funkci na stavu systému v minulosti. Obecně lze očekávat, že paměťová funkce pro rostoucí časy jde k nule kvůli interakci systému s okolím. Paměť systému dále zkracují: středování přes statistický soubor různých možných uspořádání systému, různé počáteční podmínky pro různé měřené systémy, konečné rozlišení experimentů.

Maticově lze rovnici (3) zapsat ve tvaru:

$$\frac{dP_m}{dt} = I_m(t) + \int_0^t \sum_n K_{mn}(t-\tau)P_n(\tau)d\tau \tag{6}$$

kde $P_m = \rho_{mm}$.

Nejdůležitější kroky odvození: Dosadí se $\rho = P\rho + (1-P)\rho$ do Liouvilleovy rovnice (2), což dá dvě rovnice: pro zajímavou část $P\rho$ a pro zbytek $(1 - P)\rho$. Pomocí Laplaceovy transformace se najde řešení rovnice pro nezajímavou část, to se dosadí do rovnice pro zajímavou část. Pak se použije, že náš projektor P **vybírá diagonální prvky matice $\boldsymbol{\rho}$** (takové mohou být výsledkem experimentu), čímž vypadne jeden člen a dostaneme rovnici (3).

Pauliho kinetická rovnice (Pauli Master Equation)

Pauliho kinetická rovnice je zjednodušením zobecněné kinetické rovnice (3). Pokud paměťové funkce vyhasínají rychleji, než je časové rozlišení experimentu, můžeme je zanedbat, resp. nahradit delta-funkcí:

$$K_{mn}(t-\tau) = F_{mn}\delta(t-\tau) \tag{7}$$

kde F_{mn} jsou **rychlostní konstanty** nezávislé na čase. Dále vzhledem k zanedbání paměťových efektů řekneme, že též $I_m(t) = 0$. Z (6) tak dostaneme Pauliho rovnici

$$\frac{dP_m}{dt} = \sum_n F_{mn}P_n \tag{8}$$

Pokud se zachovává součet pravděpodobností (9), pak platí (10).

$$\sum_m P_m = 0 \tag{9}$$

$$\sum_m F_{mn} = 0. \tag{10}$$

Dále se obvykle předpokládá symetrie matice F, tj. $F_{mn} = F_{nm}$. F_{mn} se často počítá pomocí Fermiho zlatého pravidla. Výpočet pomocí Pauliho kinetické rovnice je jednodušší než výpočet pomocí zobecněné kinetické rovnice, proto se často používá. Formálně je řešením rovnice (8)

$$P(t) = e^{Ft}. \tag{11}$$

Zdroje: Skála: Kvantová teorie molekul