IV Relaxationsprozesse

Ziel: Motivation der phänomenologisch eingeführten Relaxationsterme γ, Γ in den Dichtematrixgleichungen

$$\dot{\rho}_{ij}\Big|_{rel} = \begin{cases} -\gamma_{ij}\,\rho_{ij} & (i \neq j) \\ -\Gamma_i\,(\rho_{ii} - \rho_{ii}^0) & \end{cases}$$

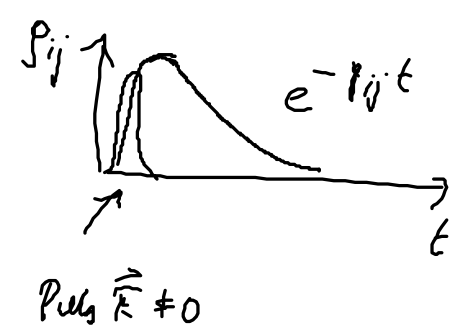
Bedeutung der Terme:

beschreiben den Weg ins Gleichgewicht wenn $\vec{E} = 0$

a) γ_{ij} beschreibt Zerfall der Übergangsamplituden ρ_{ij}

(Kohärenz, Dipoldichte, Überlagerung von $|i\rangle$ und $|j\rangle$)

$$\rho_{ij}\big|_{rel} \;\hat{=}\; \rho_{ij}(0)\, e^{-\gamma_{ij} t}$$

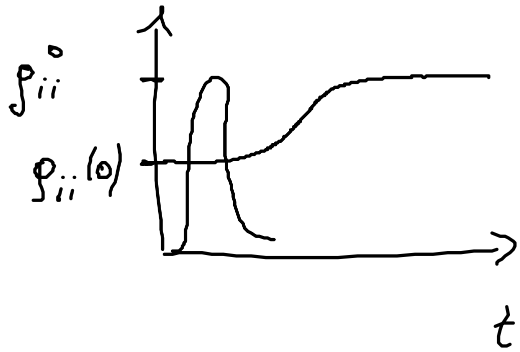


b) Γ_i beschreibt Zerfall einer Besetzg. $\rho_{ii} \to \rho_{ii}^0$,

ρ_{ii}^0 wird von außen vorgegeben über das chem. Potential der Umgebung

$$\rho_{ii}\big|_{rel} \simeq \rho_{ii}^0 \left(1 - e^{-\Gamma_i t}\right) + \rho_{ii}(0)\, e^{-\Gamma_i t} \xrightarrow[t \to \infty]{} \rho_{ii}^0$$

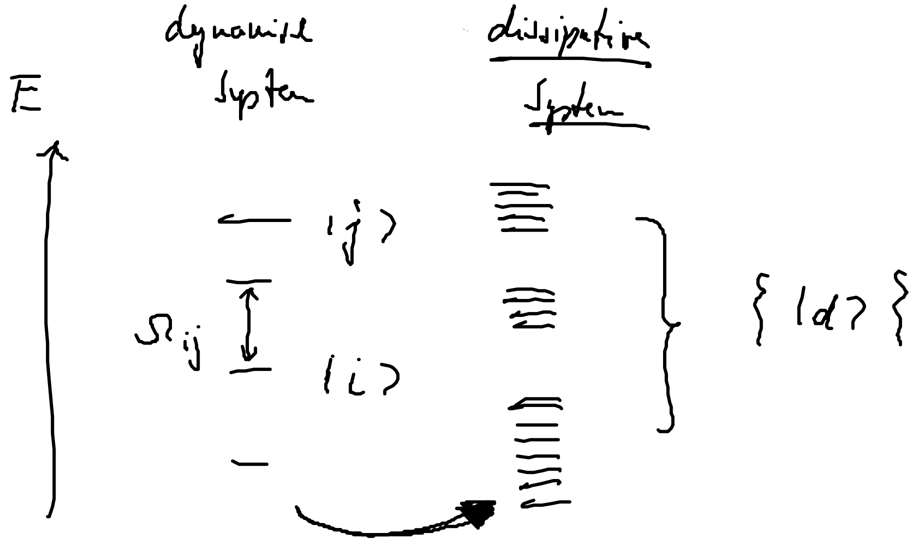
Anfangswert nach dem Puls



Beide Prozesse (a, b) werden durch Ankopplg. an Umgebung bestimmt.

„Phasenrelaxation" „Energierelaxation"

1.) Modellvorstellung f. Umgebung



Energietransfer („dissipativ")

Zustände des dissipativen Systems, beschreibt Umgebung

$|d\rangle$: könnte Phononen sein, Photon vakuum zustände

$$H = H_0 + H_{WW} + H_{diss}$$

freie Bewegg. v. System und Umgebg. $|i\rangle$ $|d\rangle$

Ankopplg. an optisches Feld

Wechselwirkg zwischen System und Umgebung

$$H_{diss} = V(\{d\}, \vec{r})$$

Elektronkoordinate an die das elektrische Feld ankoppelt

dissipative Koordinaten

ein Bsp:

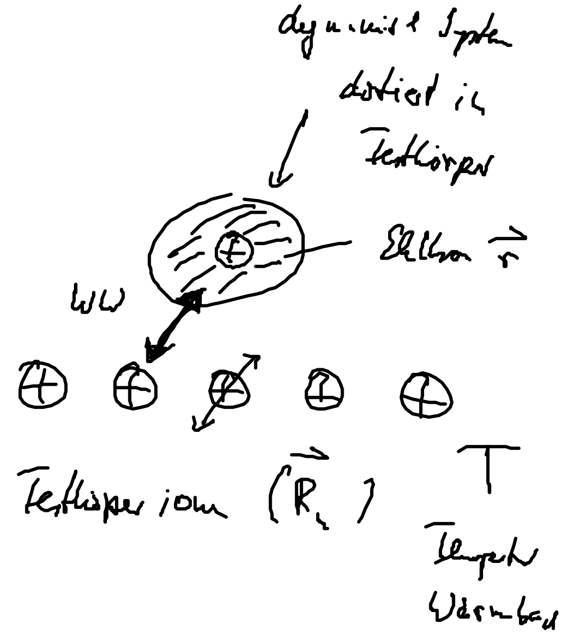
$$V = \sum_n W(\vec{r} - \vec{R}_n(t))$$

Wechselwirkungspotential

stochastische Größe

fluktuiert,

weil auf Temperatur T gehalten



$\longrightarrow$ es macht Sinn, die Umgebg. mittels stochastischer Größen $V(t)$ zu beschreiben.

2.) Dichtematrixgleichungen bei gleichzeitiger Ankopplung an Felder und dissipative Umgebung

2.1. Observable

Systemobservable Dipoldichte $\vec{P} = \langle \Psi | q\vec{r} | \Psi \rangle$

enthält Umgebung und System

$|d\rangle$ $|i\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_i c_{i\alpha}\, |\varphi_i\rangle\, |\chi_\alpha\rangle$$

trägt die Zeitabhängigkeit

Eigenzustände von H_0

Systemobservable

$$\vec{P} = \sum_{\substack{i\alpha \\ j\alpha'}} c^*_{i\alpha}\, c_{j\alpha'}\, \underline{\langle\varphi_i|}\, \underbrace{\langle\chi_\alpha|\, \underline{q}\,\vec{r}\, |\chi_{\alpha'}\rangle}_{\delta_{\alpha\alpha'}}\, \underline{|\varphi_j\rangle}$$

Dipolmomente $\vec{d}_{ij}$

$$= \sum_{ij} \vec{d}_{ij} \sum_\alpha \underbrace{c^*_{i\alpha}\, c_{j\alpha}}_{\rho_{ij\alpha}} = \sum_{ij} d_{ij}\, \rho_{ij}$$

$$\rho_{ij} = \sum_\alpha \rho_{ij\alpha}$$

<u>Bemerkungen:</u> a) um Systemvariable zu bestimmen benötigt wird $\sum_\alpha \rho_{ij\alpha}$, diese Größe wird reduziert [über Umgebung abgespurt]

Dichtematrix genannt.

b) Ziel: effektive Gleichungen nicht nur für $\rho_{ij\alpha}$ abzuleiten sondern für ρ_{ij}, denn $\rho_{ij\alpha}$ wird nur mittelbar gebraucht

2.2. Dichtematrixgleichungen mit Umgebung

Ausgangspunkt: Schrödingergleichung

$$i\hbar\,|\dot{\Psi}\rangle = H\,|\Psi\rangle$$

+ Ansatz einsetzen, um Koeffizienten $c_{i\alpha}$ zu bestimmen $\to \rho_{ij}$

WW mit Umgebung

$$i\hbar \sum_{i\alpha} \dot{c}_{i\alpha}\,|\varphi_i\rangle|\chi_\alpha\rangle = \sum_{i\alpha}\left(H_0 + H_{WW} + V\right) c_{i\alpha}\,|\varphi_i\rangle|\chi_\alpha\rangle$$

$$= \sum_{i\alpha}\left(\varepsilon_i + \varepsilon_\alpha + H_{WW} + V\right) c_{i\alpha}\,|\varphi_i\rangle|\chi_\alpha\rangle$$

Energie des freien Systems, freier Umgebung

Von links mit $\langle\varphi_j|\langle\chi_{d'}|$ multiplizieren und

Orthogonalität nutzen:

$$i\hbar\, \dot{c}_{jd'} = (\varepsilon_j + \varepsilon_{d'})\, c_{jd'} + \sum_i H^{WW}_{ji}\, c_{id'} + \sum_{id} V^{d'd}_{ji}\, c_{id}$$

$$\langle\varphi_j|H|\varphi_i\rangle^{WW} \qquad \langle\chi_{d'}|\langle\varphi_j|\,V\,|\varphi_i\rangle|\chi_d\rangle$$

aus diesen Gleichungen kann man $\rho_{ij}^{d_1 d_2} = c^*_{id_1}\, c_{jd_2}(t)$ bestimmen.

durch (*) und multiplizieren mit c bzw c^*

Übergangsamplitude von $i \to j$, wenn $d_1 \to d_2$ stattfindet

$$\dot{\rho}_{ij}^{d_1 d_2} = \left[\, i(\omega_i - \omega_j) + i(\varepsilon_{d_1} - \varepsilon_{d_2})\,\right] \rho_{ij}^{d_1 d_2}$$

freie Bewegg.

$$- i \sum_k \left(\Omega^*_{ik}\, \rho_{kj}^{d_1 d_2} - \Omega_{jk}\, \rho_{ik}^{d_1 d_2} \right)$$

WW System – optischen Feld (alt)

$$- i \sum_{kd} \left(V_{ik}^{d_1 d}\, \rho_{kj}^{d d_2} - V_{jk}^{d_2 d}\, \rho_{ik}^{d_1 d} \right)$$

WW System – Umgebung

Annahmen über die dissipative Umgebung,

die diese zum „Bad" macht

nimmt Anregg. von System weg,
heizt sich dabei aber selbst
nicht auf (ist selbst groß!)

a) Umgebung ist im Gleichgewicht: $\rho_{ij}^{d_1 d_2} \simeq \delta_{d_1 d_2}\, \rho_{ijd}$

denn $d_1 \neq d_2$ wäre Nichtgleichgewicht

b) für die reduzierte Dichtematrix brauchen wir nur $\rho_{ijd} = \rho_{ij}(d)$

$$\longrightarrow \quad \dot{\rho}_{ij}(d) = i(\omega_i - \omega_j)\, \rho_{ij}(d) \qquad \text{alt}$$

$$- i \sum_k \left(\Omega_{ik}\, \rho_{kj}(d) - \Omega_{jk}\, \rho_{ik}(d) \right) \qquad \text{alt}$$

$$- i \sum_k \left(V_{ik}(d)\, \rho_{kj}(d) - V_{jk}(d)\, \rho_{ik}(d) \right)$$

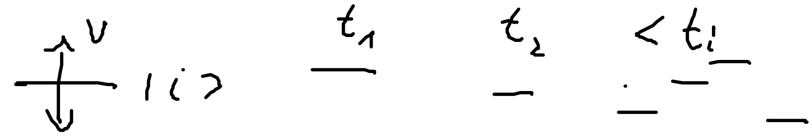
neu (WW)

Modelle für $V_{ik}(d)$ müssen bestimmt werden.

wird hier über stochastische Größe gemacht

3. Kurzer Exkurs zu Gaußsche Zufallsvariable

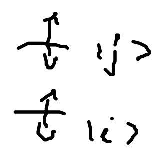
vgl. Modell:



stochastisch $V(t)$ wackelt am E-Niveau v. $|i\rangle$

und prägt im Lauf der Zeit verschiedene Phasen auf

$\rightarrow$ γ_{ij}



Gaußsche Zufallsvariable a: Größe mit Wahrscheinlichkeitsverteilung

$a \leftrightarrow v$

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{2\pi M}} \exp\left(-\frac{1}{2M}(a-\bar{a})^2\right)$$

Mittelwert: $\bar{a} = \int da \, a \, \rho(a)$

Abweichung: $M = \int da \, (a-\bar{a})^2 \rho(a)$

Erwartungswert einer Funktion $F(a)$: $\langle F(a) \rangle = \int da \, F(a) \rho(a)$

Ableitungsregel: $(a-\bar{a})\rho(a) = -M\,\partial_a \rho(a)$

und damit:

$$\langle (a-\bar{a})F(a)\rangle = \int da\,(a-\bar{a})F(a)\rho(a)$$

$$= \int da\,F(a)\left(-M\,\partial_a \rho(a)\right) = M\langle \partial_a F(a)\rangle$$

partiell integriert

$$\boxed{\langle (a-\bar{a})F(a)\rangle = M\langle \partial_a F(a)\rangle}$$ Ableitungsregel

Beispiel f. Ableitungsregel-Anwendung $\quad \bar{a}=0$ oBdA

Ziel: $\int da\,\underline{\underline{e}}^{a}\rho(a)$ = Funktion von M ausdrücken

$$\int da\,a\,F(a)\rho(a) = M\int da\,F'(a)\rho(a)$$

$F(a)$	
a	$\langle a^2\rangle = M$
a^2	$\langle a^3\rangle = 2M\bar{a} = 0$

$a^3 \qquad \langle a^4 \rangle = 3M^2$

$a^4 \qquad \langle a^5 \rangle = 4M \langle a^3 \rangle = 0$

$a^5 \qquad \langle a^6 \rangle = 5M \langle a^4 \rangle = 15 M^3$

$$\int da\, e^a \rho(a) = \langle 1 \rangle + \frac{1}{2} \langle a^2 \rangle + \frac{1}{4!} \langle a^4 \rangle + \frac{1}{6!} \langle a^6 \rangle \ldots$$

exp.-Fkt in Reihe entwickeln

$$= 1 + \left(\frac{M}{2}\right) + \frac{1}{2!}\left(\frac{M^2}{4}\right) + \frac{1}{3!}\frac{M^3}{8} + \ldots$$

$$\Rightarrow e^{M/2}$$

Bei einer Gauß-Verteilg. können die höheren Momente $\langle a^4 \rangle$ das Moment $\langle a^2 \rangle = M$ zurückgeführt werden.

dies ist hilfreich, weil die Lösung der Dichtematrixgleichungen nichtlinear in V sind, d.h. es treten i.a. hohe Momente auf, diese können dann auf das einfachste Moment zurückgeführt werden.

man benötigt auch $\langle V(t_1)\, V(t_2) \rangle$

führt zu ∞ dimensionalen Raum v. Ga[illegible]

Zufallsvariablen:

$$a \to a_i \mathrel{\hat{=}} a(t_i) \to \langle a(t_1)\, a(t_2) \rangle$$

$$\langle a(t_1) \cdots a(t_n) \rangle$$

soll auf $\langle a(t_j)\, a(t_i) \rangle$

zurückgeführt werden