IV Relaxationsprozesse

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

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

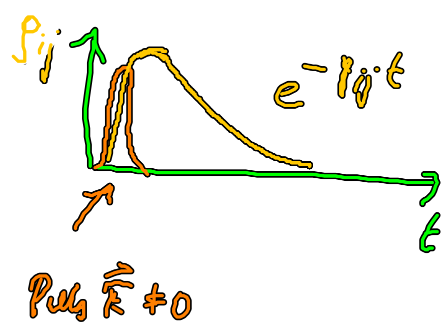
Bedeutung der Terme:

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 $|j\rangle$)

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

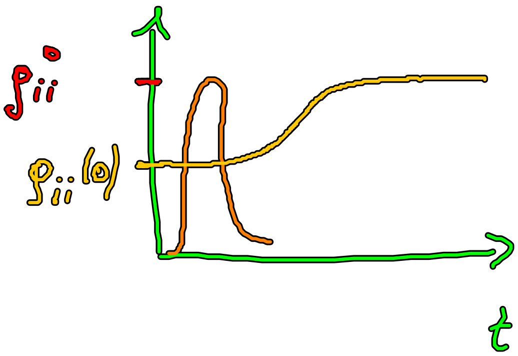


b) Γ_i beschreibt Zerfall einer Besetzg. $\rho_{ii} \to \rho_{ii}^0$,

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

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

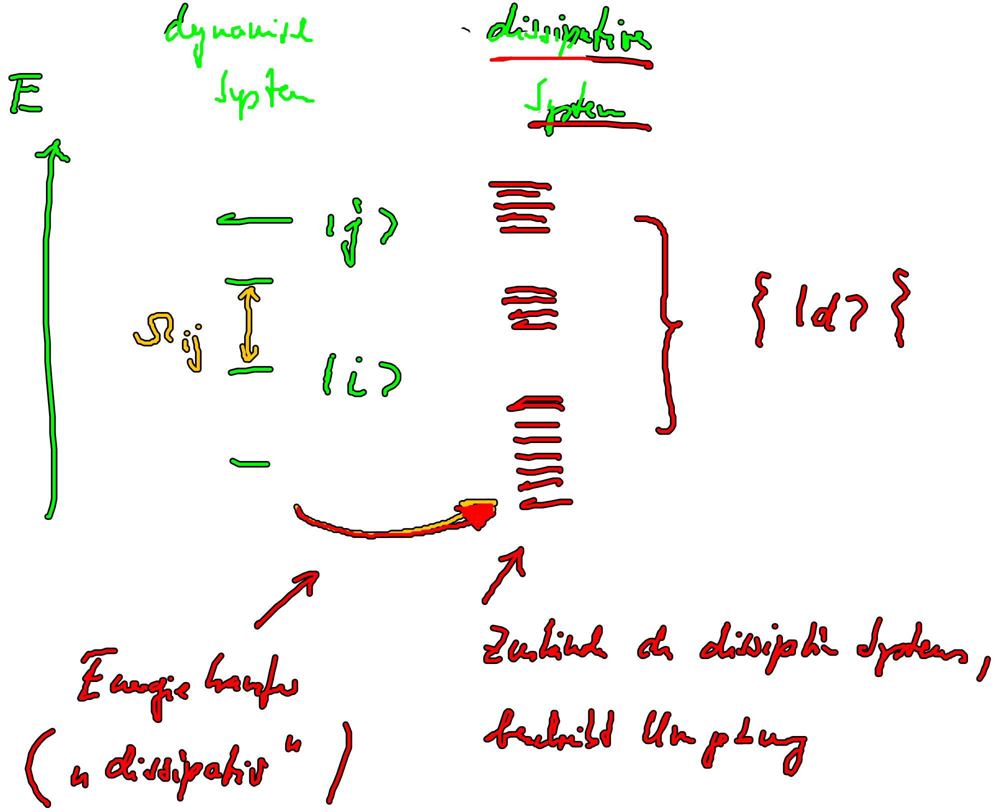
Anfangswert nach dem Puls



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

„Phasenrelaxation" „Energierelaxation"

1.) Modellvorstellung f. Umgebung



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

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

H_0: freie Beweg. v. System und Umgebg. ($|i\rangle$, $|d\rangle$)

H_{WW}: Ankopplg. an optisches Feld

H_{diss}: Wechselwirkung zwischen System und Umgebung

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

$\vec{r}$: Elektronkoordinate an die das elektrische Feld ankoppelt

$\{d\}$: dissipative Koordinaten

ein Bsp:

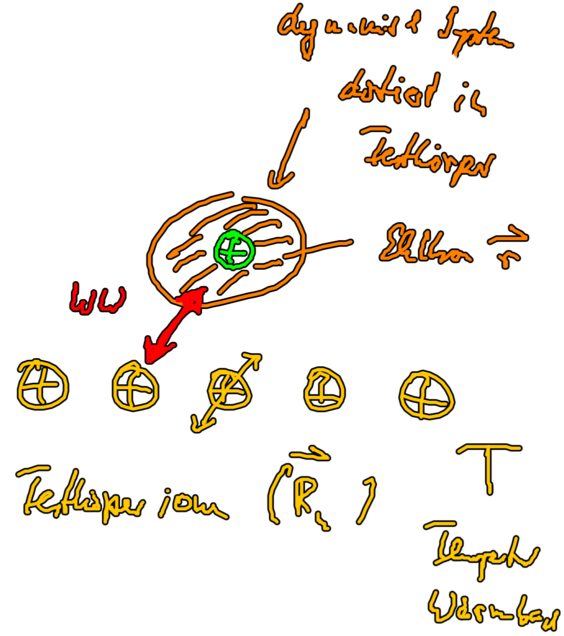
$$V = \sum_n W(\vec{r} - \vec{R}_n(t))$$

Wechselwirkungspotential

stochastische Größe

fluktuiert,

weil auf Temperatur T gehalten



→ 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

System observable

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

$\delta_{\alpha\alpha'}$

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

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

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

Bemerkungen: a) um System variable 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 $\rho_{i\alpha j\alpha}$ ableiten 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 $\rightarrow \rho_{ij}$

WW mit Umgebung

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

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

Energie der freien Systems, freien Umgebung

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

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

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

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

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

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

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

freie Bewegg.

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

WW System – optisches Feld (alt)

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

WW System – Umgebung

Annahmen über die dissipative Umgebung,

die diese zum „Bad" macht

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

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

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

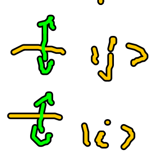
3. Kurzer Exkurs zu Gaußsche Zufallsvariablen

vgl. Modell:

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

und prägt im Lauf der Zeit verschiedene Phasen auf

$\longrightarrow \gamma_{ij}$



Gaußsche Zufallsvariablen: Größe mit Wahrscheinlichkeitsverteilung

$a \longleftrightarrow V$

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

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

<u>Beispiel f. Ableitungsregel-Anwendung</u> $\bar{a} = 0$ oBdA

<u>Ziel</u>: $\int da\; e^{a}\,\rho(a)$ = 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 $\langle a^4 \rangle$ der 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. höhere Momente auf, diese können dann auf den einfachsten Moment rückgeführt werden.

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

führt zu ∞ dimensionalem Raum v. Ereignissen

Zufallsvariablen:

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

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

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

zurückgeführt werden