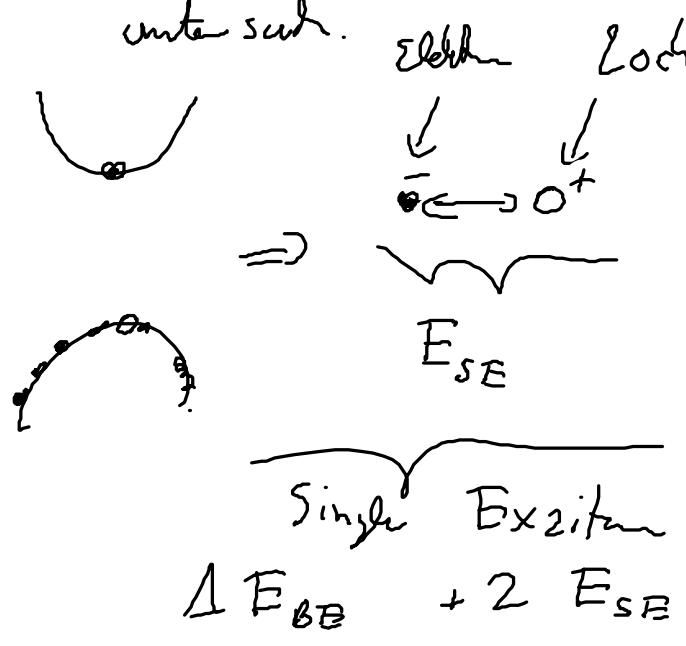


# XII. Kohärente Spektroskopie - Kopplungen sichtbar machen

Mit ausgeklügelten Spektroskopie kann man Kopplungen sichtbar machen und untersuchen.

Hier zum Abschluss eine kurze Skizze einer solchen Methode.

Ziel ist z.B. Exzitation und Biexzitation zu untersuchen.



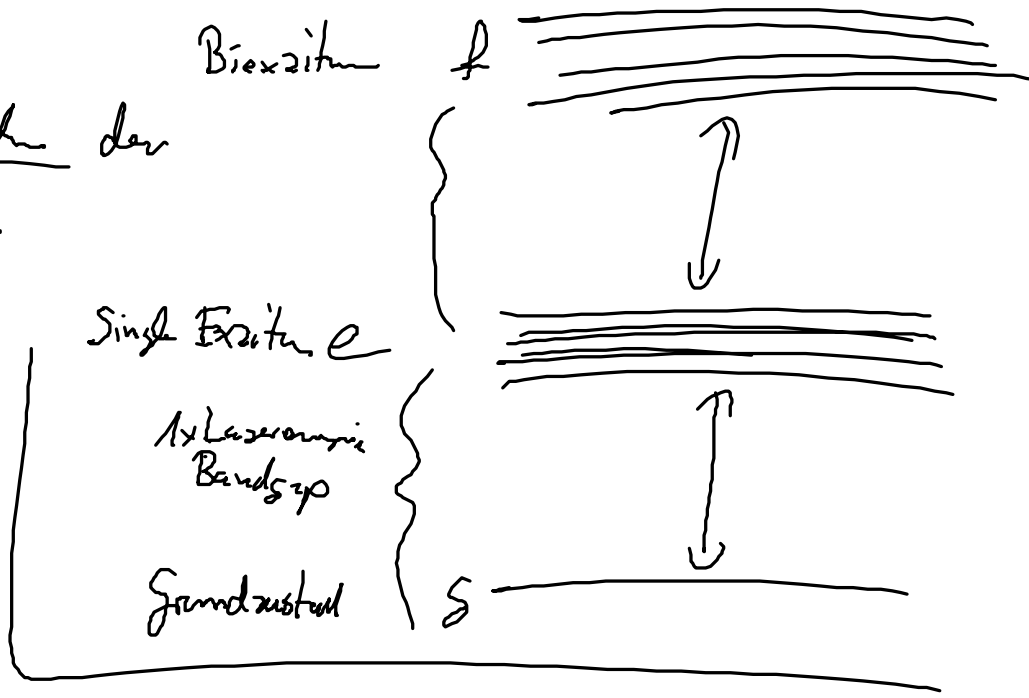
## Level scheme:

Wir denken Eigenzustände der Moleküle der Zustände

Ein allgemeines Hamiltonoperator sieht dann folgendermaßen aus:

$$H = H_0 + H_{el-Licht}$$

Entwickelt das gelöste Coulombproblem



$$H_0 = E_g |g\rangle\langle g| + \sum_e E_e |e\rangle\langle e| + \sum_f E_f |f\rangle\langle f| + \dots$$

Grundzustand
höheren Anzeigen

Bedingung: Das Vielteilchenproblem muß schon gelöst sein!

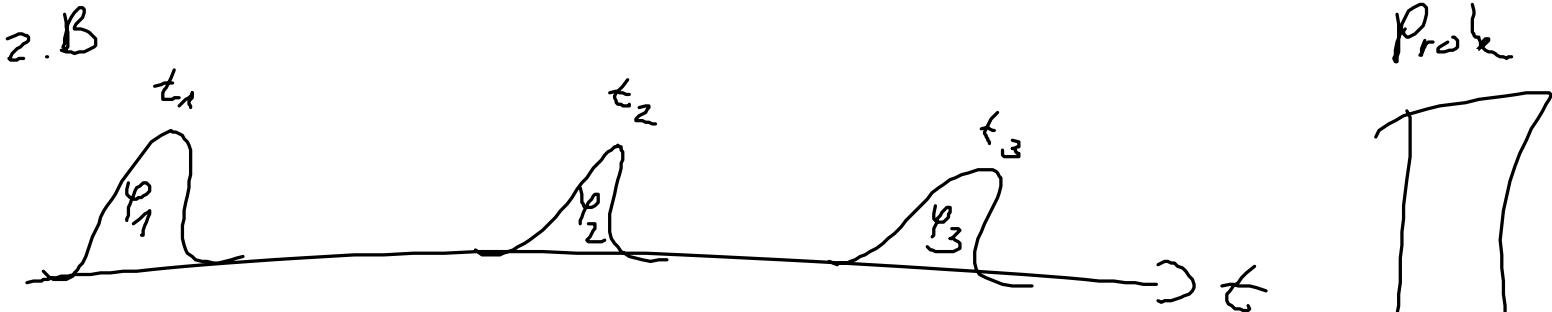
Elektron Licht Wechselwirkung (z.B.)

$$H_{e-L} = \sum_e N_{ge} \cdot E(t) |g\rangle\langle e| + \sum_{e,f} N_{ef} \cdot E(t) |e\rangle\langle f| + \dots + h.a.$$

Übergang vom Grundzustand zum single Exziton
Übergang vom single Exziton zum Biexziton

Analyse des Problems erfolgt meistens in Liouville Raum (wie bei Quantensystemen)!

Bei kohärenter multi dimensionaler Spektroskopie wird eine Pulssequenz verwendet um den Zustand der Materie zu kontrollieren:



Es werden dann, das von der Probe emittierte Signal gemessen. Die Pulse haben die Form

$$E_{\text{Puls}}(t) = \frac{1}{\sqrt{E_{\text{Puls}}}} (t) e^{i\omega_e t} e^{i\varphi} + c.c$$

Einheitsnorm

Die Phasenabhängigkeit wird verwendet um Signale zu trennen

Am Anfang ( $t_0$ ) sei das System im Grundzustand

$$\rho(t_0) = |g\rangle\langle g|$$

Somern wird die Polarisierung

$$\rho(t) = \sum_e N_{se} \text{tr}(|s\rangle\langle e| \rho(t)) + \sum_{e \neq f} N_{ef} \text{tr}(|e\rangle\langle f| \rho(t)) + \dots + c.c.$$

Man muß aber die Dichtematrix berechnen!

Die Dichtematrix erfüllt die Liouville Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\frac{i}{\hbar} H_{\text{He-L}}(t) \rho$$

Diese Gleichung kann man lösen über

$$\rho(t) = U(t, t_0) \rho(t_0) \quad (t > t_0)$$

$$U(t, t_0) = T_{\leftarrow} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H_{\text{He-L}}(\tau) d\tau\right)$$

Bei der Spektroskopie wird meist in Ordnungen des der externen Pulses entwickelt.

Es wäre daher gut  $U(t, t_0)$  in Ordnungen des Lichtfelds zu entwickeln, also Ordnung des He-L.

Dazu verwenden wir die Feynman-Dysongleichungstheorie! dann ist mit

$$U_0(t, t_0) = T_{\leftarrow} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H_{\text{He-L}}(\tau) d\tau\right)$$

$$U(t, t_0) = U_0(t, t_0) T_{\leftarrow} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau U_0(t_0, \tau) H_{\text{ext}}(\tau) U_0(\tau, t_0)\right)$$

Das ist im Prinzip eine Reihe darstellbar, wir können jetzt Beiträge 1. Ordnung im Feld extrahieren.

z.B. 0. Ordnung

$$U(t_1, t_0) |_0 = U_0(t_1, t_0)$$

1. Ordnung

$$U(t_1, t_0) |_1 = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \underbrace{U_0(t_1, \tau)}_{\text{Äußere Störung}} \underbrace{H_{e-L,-}(\tau)}_{\text{Freie Propagation}} \underbrace{U_0(\tau, t_0)}_{\text{Freie Propagation}} d\tau$$

← Zeitintervall

2. Ordnung

$$U(t_1, t_0) |_2 = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 U_0(t_1, \tau_2) H_{e-L,-}(\tau_2) U_0(\tau_2, \tau_1) H_{e-L,-}(\tau_1) U_0(\tau_1, t_0)$$

3. Ordnung

$$U(t_1, t_0) |_3 = -\frac{1}{\hbar^3} \int_{t_0}^t d\tau_3 \int_{t_0}^{\tau_3} d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \underbrace{U_0(t_1, \tau_3) H_{e-L,-}(\tau_3) U_0(\tau_3, \tau_2) H_{e-L,-}(\tau_2) U_0(\tau_2, \tau_1) H_{e-L,-}(\tau_1) U_0(\tau_1, t_0)}_{\text{Diagramm}} \quad \text{⊗}$$

Man kann in Exponent die verschiedenen Ordnungen filtern

- ① Intensitätsabhängigkeit
- ② Phasenabhängigkeit.

Wir schauen uns das Signal mit Phasenabhängigkeit

$$\Psi_{III} = \Psi_1 + \Psi_2 - \Psi_3 \text{ an! (Das kann man in Exp. herausfiltern (Double Slits coherence))}$$

Annahme Pulte sind S-Poleartig und jeder Puls trägt ein Signal

Ziel:

$$g(t) |_{\Psi_1 + \Psi_2 - \Psi_3} = \frac{i}{\hbar^3} U(t_1, \tau_3) H_{e-L,-}(\tau_3) U_0(\tau_3, \tau_2) H_{e-L,-}(\tau_2) U_0(\tau_2, \tau_1) H_{e-L,-}(\tau_1) U_0(\tau_1, t_0) g(t_0) |_{\Psi_1 + \Psi_2 - \Psi_3}$$

Fangen wir mit der Analyse an:

$$[i] U_0(t_1, t_0) g(t_0) = U_0(t_1, t_0) |g\rangle \langle g| = |g\rangle \langle g|$$

$$H_0 - |g\rangle\langle g| = 0$$

$$(ii) H_{e-L, r}(t) U_0(t_1, t_0) g(t_0) = H_{e-L, r}(t_1) |g\rangle\langle g|$$

$$E_1(t_1) = \frac{1}{\hbar} \hat{E}_{pro}(t_1) e^{i\omega_e t_1 - i\epsilon_e} + \frac{1}{\hbar} \hat{E}_{pro}^x(t_2) e^{-i\omega_e t_2 + i\epsilon_e}$$

$$= H_{e-L}(t_1) |g\rangle\langle g| - |g\rangle\langle g| H_{e-L}(t_1) \\ = \sum_e (N_{eg} \cdot E(t_1) |e\rangle\langle g| - |g\rangle\langle e| N_{se} \cdot E(t_1))$$

Bemerkung

$$\left( \frac{E_g - E_e}{\hbar} + \omega_e \right) t_1 \approx 0 \quad \text{losgelöst}$$

$$\left( \frac{E_g - E_e}{\hbar} - \omega_e \right) t_1 \approx 2\omega_e t_1 \quad \text{schwingt nur schnell weg! RWA}$$

$$= \sum_e (N_{eg} \cdot \frac{1}{\hbar} \hat{E}_{pro}^x(t_1) e^{-i\omega_e t_1 + i\epsilon_e} |e\rangle\langle g| - |g\rangle\langle e| N_{se} \cdot \frac{1}{\hbar} \hat{E}_{pro}(t) e^{i\omega_e t_1 - i\epsilon_e})$$

$$(iii) U_0(t_2, t_1) H_{e-L, r}(t_1) U_0(t_1, t_0) g(t_0) |e\rangle$$

$$= \sum_e N_{eg} \cdot \frac{1}{\hbar} \hat{E}_{pro}^x(t_1) e^{-i\omega_e t_1 + i\epsilon_e} U_0(t_2, t_1) |e\rangle\langle g|$$

$$= \sum_e N_{eg} \cdot \frac{1}{\hbar} \hat{E}_{pro}^x(t_1) e^{-i\omega_e t_1 + i\epsilon_e} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_e - E_g)(t_2 - t_1)} |e\rangle\langle g|$$

$H_0 - |e\rangle\langle g| = (E_e - E_g) |e\rangle\langle g|$

(iv) Analogy:

$$U_0(t_3 - t_2) U_{e-L_1}(t_2) U_0(t_2, t_1) U_{e-L_1}(t_1) U_0(t_1, t_0) | \psi_1 + \psi_2 \rangle$$

$$= \dots = \sum_{e,f} N_{fe} \cdot \hat{E}_{ps}^{\wedge x}(t_2) N_{eg} \cdot \hat{E}_{ps}^{\wedge x}(t_1) e^{-i\omega_e(t_2+t_1) + i\varphi_1 + i\varphi_2} | f \rangle \langle g |$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar} (E_e - E_g)(t_3 - t_2)} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_e - E_g)(t_2 - t_1)}$$

(v) Am Ende gilt es, dass

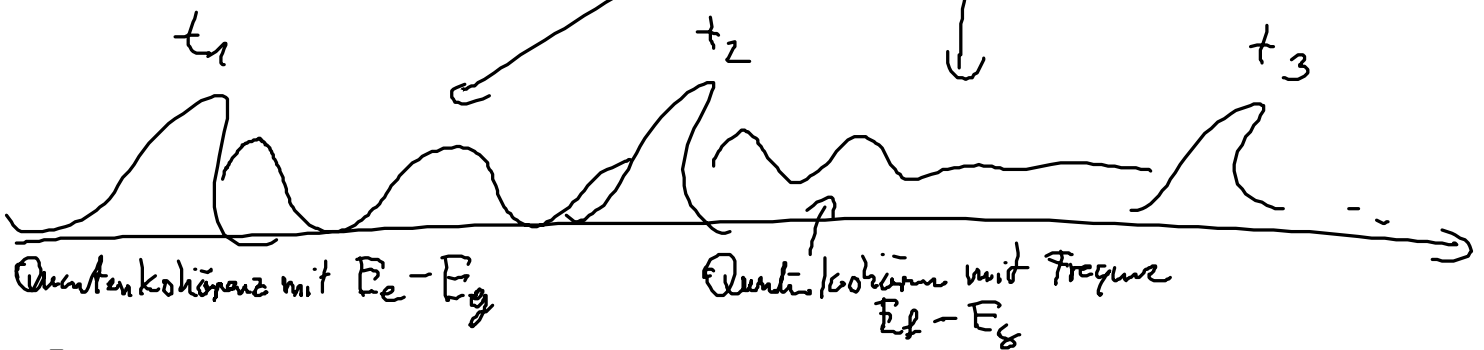
$$g(t) | \psi_1 + \psi_2 - \psi_3 \rangle = \sum_{e,f} \left( N_{ef} \cdot \hat{E}_{ps,3}^{\wedge x}(t_3) e^{i\omega_e t_3 + i\varphi_3} | e \rangle \langle g | e^{-\frac{i}{\hbar} (E_e - E_g)(t_2 - t_3)} \right.$$

$$\left. + N_{ge} \hat{E}_{ps,3}^{\wedge x}(t_3) e^{i\omega_e t_3 - i\varphi_3} | f \rangle \langle e | e^{-\frac{i}{\hbar} (E_e - E_g)(t_2 - t_3)} \right)$$

$$N_{fe} \hat{E}_{ps,2}^{\wedge x}(t_2) N_{eg} \cdot \hat{E}_{ps,1}^{\wedge x}(t_1) e^{-i\omega_e(t_2+t_1) + i\varphi_1 + i\varphi_2}$$

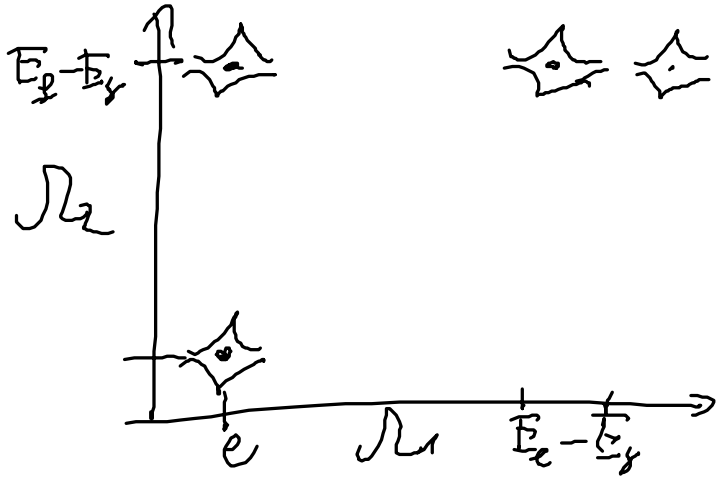
$$e^{-\frac{i}{\hbar} (E_e - E_g)(t_3 - t_2)} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_e - E_g)(t_2 - t_1)}$$

Bemerkung  $P(t) = \sum_e N_{se} \text{tr}(|g\rangle \langle e| g(t))$   
 $+ \sum_{e,f} N_{ef} \text{tr}(|e\rangle \langle f| g(t))$   
 $+ \dots + c.c$



Daher in Experiment die Verzögerung zeit vorzugeben  
 und dann Fouriertransformierten über  $t_2 - t_1$  ( $\Omega_1$ )  
 und  $t_3 - t_2$  ( $\Omega_2$ ) machen

leben wir Beispielsystem mit seinen  
 diskreten Leveln



Peak position auf  $\Omega_1$  identifiziert das  
 Exziton ( $\oplus \leftarrow \ominus$ ) durch die Energie  $\Omega_1 = E_e - E_g$   
 und  $\Omega_2$  das mit dem Exziton verbundene Biezziton  
 ( $\oplus \oplus$ )  $\Omega_2 = E_f - E_g$

Ein Biezziton ist meist mit zwei Exzitonen  
 verbunden.

Aus 2  $\Omega_1 \neq \Omega_2$  für Resonanz kann der  
 Biezzitonen Shift bestimmt werden.