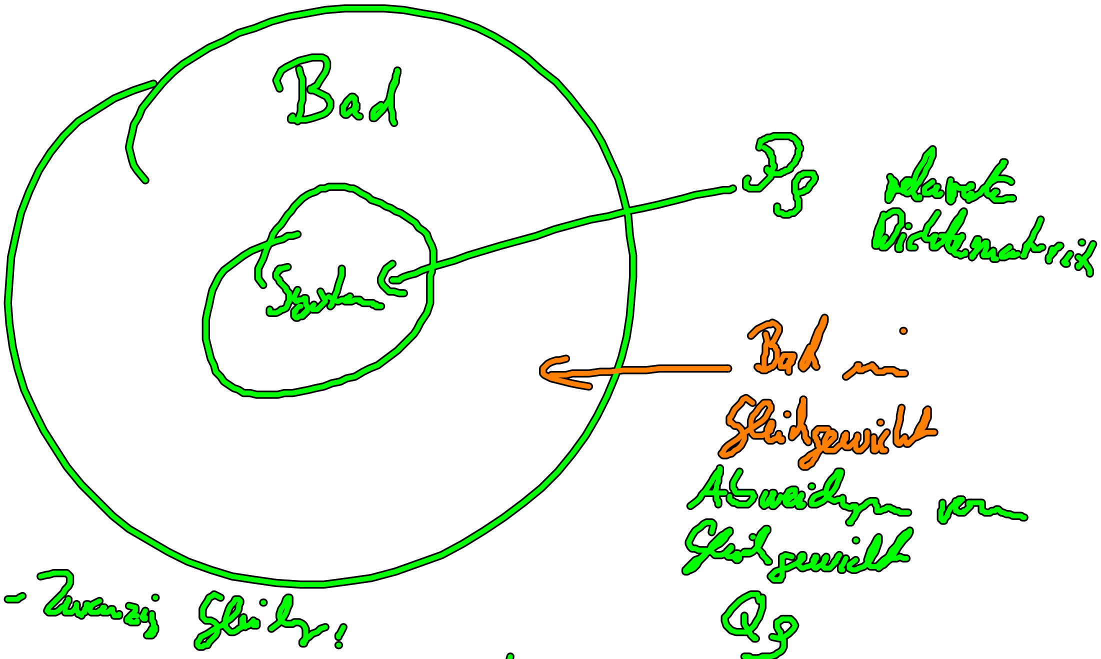
VI.6 Nakajima-Zwanzig Gleichung (Fortsetzung)

Wdh



Die Nakajima-Zwanzig Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} P\rho = -\frac{i}{\hbar} P H_{SB,-}(t) P\rho(t) - \frac{1}{\hbar^2}\int_{t_0}^{t} P H_{SB,-}(t)\, G(t,s)\, Q H_{SB,-}(s) P\rho(s)\, ds + \frac{i}{\hbar} P H_{SB,-}(t)\, G(t,t_0)\, Q\rho(t_0)$$

Die Gleichungen kann mit Hilfe des Integralkerns:

$$\mathcal{K}(t,s) = -\frac{1}{\hbar^2} P H_{SB,-}(t)\, G(t,s)\, Q H_{SB,-}(s) P$$

Wir sehen den Fall an, dass $P H_{SB,-}(t) P = 0$

Trifft z.B. zu bei einem harmonischen Bad und wenn H_{SB} linear in Badoperatoren z.B. $b^\dagger, b$.

Dann ist:

$$\frac{\partial}{\partial t} P\rho(t) = \int_{t_0}^{t} ds\, \mathcal{K}(t,s)\, P\rho(t) - \frac{i}{\hbar} P H_{SB,-}(t)\, G(t,t_0)\, Q\rho(t_0)$$

Haben wir zu Beginn faktorisierten Anfangsbed. gilt $\rho_S \otimes \rho_{B}$, so gilt

$$Q\rho(t_0) = 0$$

Dann haben wir

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}_S(t) = \int_{t_0}^{t} ds\, \mathcal{K}(t,s)\, \mathcal{P}_S(s)$$

Man sieht, dass die gesamte Vergangenheit von $\mathcal{P}_S(s)$ wichtig ist. Also sind Gedächtniseffekte (sog. Nichtmarkovsche Effekte)!

Problem, dies ist in der Regel numerisch sehr aufwendig!

Für die Auswertung muß $\mathcal{K}$ bestimmt werden.

Selten gelingt die Auswertung exakt, meist wird $\mathcal{K}$ in Ordnung von $H_{SB,-}$ entwickelt.

$$\mathcal{K}(t,s) = -\frac{1}{\hbar^2}\, \mathcal{P} H_{SB,-}(t)\, \underbrace{\mathcal{G}(t,s)}_{\text{mit Id annähern}}\, \mathcal{Q} H_{SB,-}(s) \mathcal{P}$$

jeweils 1. Ordnung

Dies ist die 2. Ordnung:

$$\mathcal{K}^{(2)}(t,s) = -\frac{1}{\hbar^2}\, \mathcal{P} H_{SB,-}(t)\, H_{SB,-}(s) \mathcal{P}$$

wobei $\mathcal{P} H_{SB,-}(t) \mathcal{P} = 0$ verwendet wird.

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^{t} ds\, \mathcal{P} H_{SB,-}(t)\, H_{SB,-}(s)\, \mathcal{P}_S(s)$$

Operatoren ausführen

$$\| \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^{t} ds\, \mathrm{tr}\left[H_{SB}(t), \left[H_{SB}(s), \rho(s)\right]_-\right]_-$$

VI.7 Time Convolutionless Projektion Operator Methode

Es wäre schön, wenn die Faltung in der Nakajima Zwanzig Gl. weggelassen werden könnte!

Können wir $\rho(\underline{\underline{s}})$ wieder durch $\rho(\underline{\underline{t}})$ ersetzen?

Wenn wir $\partial_t \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} H_{SB,-}(t)\rho(t)$ haben,

dann können wir es formal als

$$\rho(s) = G(t,s)(P+Q)\rho(t)$$

$$G(t,s) = T_{\rightarrow} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_s^t ds' \, H_{SB,-}(s')\right)$$

Wir setzen dies ein (s. V1.6):

$$Q\rho(t) = \mathcal{G}(t,t_0)\, Q\rho(t_0) - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t ds\, \mathcal{G}(t,s)\, Q H_{SB,-}(s) P\rho(s)$$

wieder ein:

$$Q\rho(t) = \mathcal{G}(t,t_0)\, Q\rho(t_0) - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t ds\, \mathcal{G}(t,s)\, Q H_{SB,-}(s) P G(t,s)(P+Q)\rho(t)$$

Abkürzung: $\Sigma(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t ds\, \mathcal{G}(t,s)\, Q H_{SB,-}(s) P G(t,s)$

einführen ergibt

$$Q\rho(t) = \mathcal{G}(t,t_0)\, Q\rho(t_0) + \Sigma(t) P\rho(t) + \Sigma(t) Q\rho(t)$$

Abermals Ziel $Q\rho(t)$ zu eliminieren, also entsprechend auflösen:

$$(1-\Sigma(t))\, Q\rho(t) = \mathcal{G}(t,t_0)\, Q\rho(t_0) + \Sigma(t) P\rho(t) \qquad \Big| \, (1-\Sigma(t))^{-1}$$

$$Q\rho(t) = \underbrace{(1-\Sigma(t))^{-1}\mathcal{G}(t,t_0)\, Q\rho(t_0)}_{(b)} + \underbrace{(1-\Sigma(t))^{-1}\Sigma(t) P\rho(t)}_{(a)}$$

Erinnerung

$$\frac{\partial}{\partial t} P\rho(t) = -\frac{i}{\hbar} P \cancel{H_{SB_r}}(t) P\rho(t) - \frac{i}{\hbar} P H_{SB_r}(t) \underbrace{Q\rho(t)}_{\text{ersetzen}}$$

$$= -\frac{i}{\hbar} P H_{SB_r}(t) (1-\Sigma(t))^{-1} (1-\Sigma(t)) P\rho(t) - \frac{i}{\hbar} P H_{SB_r}(t) Q\rho(t)$$

Dann

(a) $\mathcal{K}(t) = -\frac{i}{\hbar} P H_{SB_r}(t) (1-\Sigma(t))^{-1} P$

(b) $\mathcal{J}(t) = -\frac{i}{\hbar} P H_{SB_r}(t) (1-\Sigma(t))^{-1} G(t,t_0) Q$

Achtung $(1-\Sigma(t))^{-1}$ muß nicht immer existieren!

$$\frac{\partial}{\partial t} P\rho(t) = \underbrace{\mathcal{K}(t) P\rho(t)}_{\checkmark} + \underbrace{\mathcal{J}(t) Q\rho(t_0)}_{\text{Inhomogenität beschreibt, wieder Abweichung im Bad vom Gleichgewicht am Anfang}}$$

(i) Beschreibt die Dynamik und ist zeitlokal.

(ii) Keine Faltung!

(iii) Die Gedächtniseffekte verstecken sich in $\mathcal{K}(t)$!

(iv) Für die konkrete Rechnung muß $\mathcal{K}(t)$ berechnet werden! Leider ist das nicht so einfach!

Das gilt auch für $\mathcal{J}(t)$, es sei denn $Q\rho(t_0)=0$, was oft angenommen wird.

$\mathcal{K}(t)$ in Ordnungen der Wechselwirkung entwickeln

Schauen wir uns die Bestandteile an!

Zunächst $(1-\Sigma(t))^{-1}$ in Ordnung von H_{SB_1} – entwickeln.

$$(1-\Sigma(t))^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} [\Sigma(t)]^n \quad \text{(Geometrische Reihe / Neumann Reihe)}$$

Dann hat $\mathcal{K}(t)$ die Form

$$\mathcal{K}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} -\frac{i}{\hbar} P H_{SB_1-} [\Sigma(t)]^n P = \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{\mathcal{K}_n(t)}_{\text{Beitrag in n-ter Ordnung der Kopplung}}$$

Weiterhin wird $\Sigma(t)$ in Ordnung von H_{SB} sortiert

$$\Sigma(t) = \sum_{n=1} \Sigma_n(t)$$

Beispiel:

$$\mathcal{K}_1(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right) P H_{SB_1-}(t) P$$

$$\mathcal{K}_2(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right) P H_{SB_1-}(t) \Sigma_1(t) P$$

$$\mathcal{K}_3(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right) P H_{SB_1-}(t) \left([\Sigma_1(t)]^2 + \Sigma_2(t) \right) P$$

$$\mathcal{K}_4(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right) P H_{SB_1-}(t) \left([\Sigma_1(t)]^3 + \Sigma_1(t)\Sigma_2(t) + \Sigma_2(t)\Sigma_1(t) + \Sigma_3(t) \right) P$$

Dabei muss das Σ dann auch entwickelt werden, insbesondere die Propagatoren G, S! (ÜA)

$$\mathcal{K}_1(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right) P H_{SB_1-}(t) P = 0 \quad \text{(Bei linearer System-Bad Kopplung haben)}$$

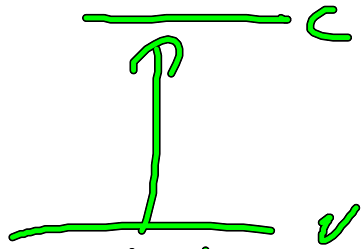
$$\Sigma_1(t) = \int_{t_0}^{t} \left(-\frac{i}{\hbar}\right) dt_1 \; Q H_{SB_1-}(t) P$$

$$\mathcal{K}_2(t) = \int_{t_0}^{t} dt_1 \; -\frac{1}{\hbar^2} \, \mathcal{P} H_{SB,-}(t) H_{SB,-}(t_1) \mathcal{P}$$

Bemerkung: Bei der TCL Theorie ist der Zeitpunkt t_0 ausgezeichnet. Am besten geeignet für Fälle bei denen das System zum Zeitpunkt t_0 gestört wird. (z.B. optische Anregung bei t_0)

Beispiel: Wir regen das System optisch mit δ-Puls. für Beispiel

Bsp:



δ-Puls hat Kohärenz/Polarisation $\underbrace{tr(a_v^\dagger a_c \rho_S(t_0)) \neq 0}_{\text{Anfangsbed.}}$ erzeugt.

Unsere TCL Gleichung hat die Form:

$$\partial_t \, tr(a_v^\dagger a_c \rho_S(t)) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^{t} ds \, tr(a_v^\dagger a_c \mathcal{P} H_{SB,-}(t) H_{SB,-}(s) \rho_S(t))$$

Die Elektron-Phonon Wechselwirkung hat dann die Form:

$$H_{SB} = \sum_q \underbrace{D_{q,cc}}_{\text{Modell}} \underbrace{(b_{-q}^\dagger + b_q)}_{\text{Phonon}} a_c^\dagger a_c$$

Im Wechselwirkungsbild hat der Ham-Op die Form:

$$H_{SB} = \sum_q D_{q,cc} \left(b_{-q}^\dagger e^{i\omega_q t} + b_q e^{-i\omega_q t} \right) a_c^\dagger a_c$$

Bemerkung: (Dass $a_c^\dagger a_c$ nur auftritt ist eine Folge davon, dass angenommen wird, dass vor der Anregung $a_v^\dagger a_v$ vorliegt. Konsequente Anwendung der Born-Oppenheimer Näherung!)

Wenn wir

$$\mathrm{tr}\left(a_v^\dagger a_c \, P \, H_{SB,-}(t) \, H_{SB,-}(s) \, \rho_S(t) \right) \qquad a \to$$

$$= \mathrm{tr}_S \left(\mathrm{tr}_B \left(a_v^\dagger a_c \, \rho_B \, \mathrm{tr}_B \left(H_{SB,-}(t) \, H_{SB,-}(s) \, \rho_S(t) \right)\right)\right)$$

$$= \mathrm{tr}\left(a_v^\dagger a_c \; H_{SB,-}(t) \, H_{SB,-}(s) \, \rho_S(t) \right)$$

Bemerk: $\mathrm{tr}(A \, H_- B) = \mathrm{tr}(AHB) - \mathrm{tr}(ABH)$

$$= \mathrm{tr}(AHB) - \mathrm{tr}(HAB)$$

$$= -\mathrm{tr}\left((H_- A) B \right)$$

$$= \mathrm{tr}\left(\left(H_{SB,-}(s) \, H_{SB,-}(t) \, a_v^\dagger a_c \right) \rho_S(t) \right)$$

$$H_{SB,-} \underset{\text{Phonon operator}}{A} \, a_v^\dagger a_c = -\sum_q D_{q,cc} \left(b_{-q}^\dagger e^{i\omega_q t} + b_q e^{-i\omega_q t} \right) A \underbrace{a_c^\dagger a_c a_v^\dagger a_c}_{-a_c^\dagger a_v^\dagger a_c a_c = 0}$$

$$+ \sum_q D_{q,cc} \underbrace{a_v^\dagger a_c a_c^\dagger a_c}_{-a_v^\dagger a_c} A \left(b_{-q}^\dagger e^{i\omega_q t} + b_q e^{-i\omega_q t} \right)$$

$$= -\sum_q D_{q,cc} \, a_v^\dagger a_c \, A \left(b_{-q}^\dagger e^{i\omega_q t} + b_q e^{-i\omega_q t} \right)$$

Dann gilt weiter

$$\mathrm{tr}\left(a_v^\dagger a_c \, \rho \, H_{SB,-}(t) \, H_{SB,-}(s) \, \rho_S(t) \right)$$

$$= -\sum_{qq'} D_{q,cc} D_{q',cc} \, \mathrm{tr}_B \left(\mathrm{tr}_S \left(a_v^\dagger a_c \left(b_{-q}^\dagger e^{i\omega_q t} + b_q e^{-i\omega_q t} \right) \left(b_{-q'}^\dagger e^{i\omega_{q'} s} + b_{q'} e^{-i\omega_{q'} s} \right) \rho_B \otimes \mathrm{tr}_B(\rho) \right)\right)$$

$$= -\sum_{qq'} D_{q,cc} D_{q',cc} \, \mathrm{tr}_B \left(\left(b_{-q}^\dagger e^{i\omega_q t} + b_q e^{-i\omega_q t} \right) \left(b_{-q'}^\dagger e^{i\omega_{q'} s} + b_{q'} e^{-i\omega_{q'} s} \right) \rho_B \right) \mathrm{tr}\left(a_v^\dagger a_c \, \rho_S \right)$$

$$\mathrm{tr}_B\left(\left(b_q^+ e^{i\omega_q t} + b_q e^{-i\omega_q t}\right)\left(b_{q'}^+ e^{i\omega_{q'} s} + b_{q'} e^{-i\omega_{q'} s}\right)\rho_B\right)$$

Bemerkung: $\mathrm{tr}(b_q^+ b_{q'}^+ \rho_B) = \mathrm{tr}(b_{q'} b_q \rho_B) = 0$

$$\mathrm{tr}(b_{q'}^+ b_q \rho_B) = \underbrace{n_q}_{\text{Bose-Einstein Verteilung}} \delta_{qq'}$$

$$= \delta_{-q,q'}\left(n_q e^{i\omega_q(t-s)} + (1+n_q)\, e^{-i\omega_q(t-s)}\right)$$

Also:

$$\partial_t\, \mathrm{tr}(a_v^+ a_c \rho_S(t)) = -\frac{1}{\hbar^2}\sum_q |D_q|^2 \int_{t_0}^{t} ds \left(n_q e^{i\omega_q(t-s)} + (1+n_q)\, e^{-i\omega_q(t-s)}\right) \mathrm{tr}(a_v^+ a_c \rho_S(t))$$

Bemerkung

(a) Integration leicht

$$\mathrm{tr}(a_v^+ a_c \rho_S(t)) = \exp\left(-\frac{1}{\hbar^2}\sum_q |D_q|^2 \int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t_1} ds\, dt_1 \left(n_q e^{i\omega_q(t_1-s)} + (1+n_q)\, e^{-i\omega_q(t_1-s)}\right)\right)$$

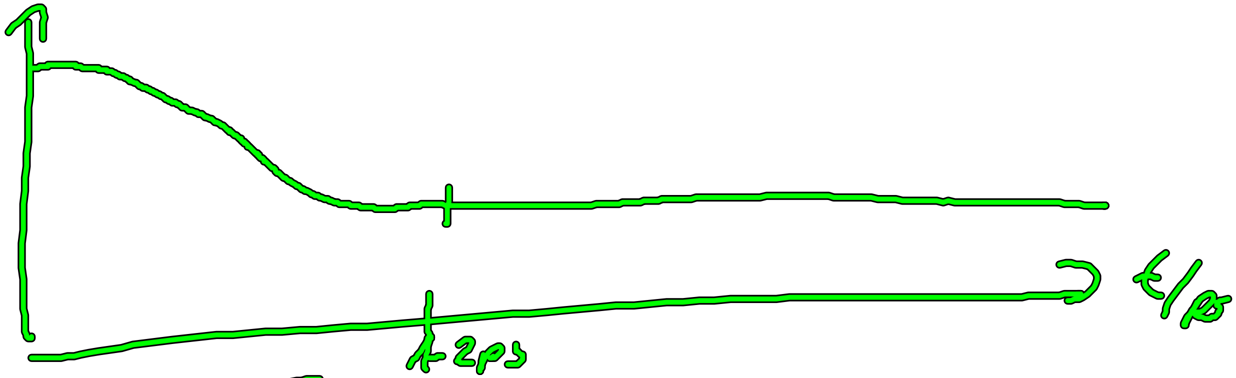
Das ist aber gerade die exakte Lsg. des Independent Boson Modell.

Warum? TCL entspricht einer Kumulantenentwicklung, in 4. Ordnung Kumulanten des harmonischen Bades verschwinden (Folge des Wick'schen Theorems)

Aber TCL ist leicht zu lösen und manchmal in niedriger Ordnung exakt!

(b) Numerische Auswertung des Ergebnisses

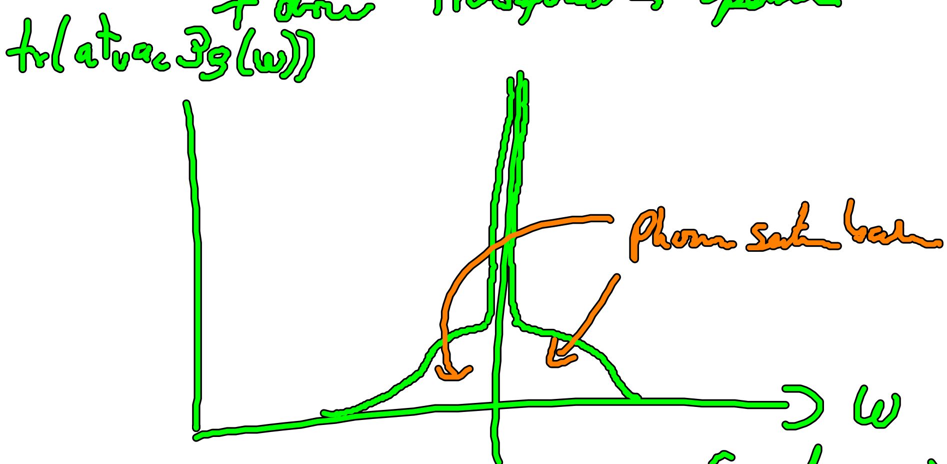
$\mathrm{tr}(a_v^+ a_c \rho_S(t))$



Hier stellt sich Gleichgewicht zu Elektronen und Phonon ein

Gleichgewicht ist erreicht kein Dynamik mehr!

Fourier transformiertes Spektrum



Symmetrie wird durch $n(T)$ zu $(1+n(T))$ bestimmt

Ergo bei hohen Temperaturen $n(T) \approx (1+n(T))$ praktisch symmetrisch!