
Irreversibilität in Quantensystemen mittels der Methode des Surrogate Hamiltonian

Christiane P. Koch¹, David Gelman², Ronnie Kosloff², and Thorsten Klüner³

¹ Institut für Theoretische Physik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, ckoch@physik.fu-berlin.de

² Department of Physical Chemistry and The Fritz Haber Research Center for Molecular Dynamics, The Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel

³ Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Institut für Reine und Angewandte Chemie, Theoretische Chemie, Carl-von-Ossietzky Str.9-11, D-26129 Oldenburg

Zusammenfassung Die Methode des Surrogate Hamiltonian stellt einen neuartigen Ansatz dar, quantendissipative Systeme zu behandeln: Es wird ein 'Ersatz'-Hamilton-Operator konstruiert, der für begrenzte Zeiten dieselbe Dynamik generiert wie der echte Hamilton-Operator. Die dissipative Zeitentwicklung erhält man dann über die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für das Gesamtsystem und anschließender Spurbildung über die Umgebungsfreiheitsgrade, d.h. eine Dichtematrixpropagation wird vermieden. Einfache Beispiele zur Illustration der Methode werden vorgestellt und weitergehende Anwendungen diskutiert.

1 Einleitung

Wenn ein Quantensystem, das sich nicht in seinem Grundzustand befindet, mit seiner Umgebung wechselwirkt, verliert es durch diese Wechselwirkung Energie, aber auch Phaseninformation. Während Energierelaxation von klassischen Systemen bereits bekannt ist, stellt die Dephasierung ein spezifisch quantenmechanisches Phänomen dar. Beide Prozesse führen zur Zerstörung von Quantenkohärenzen und sind daher von großer Bedeutung in der Quanteninformationsverarbeitung [1,2], für Untersuchungen zum Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik [3] sowie in der Theorie der kohärenten Steuerung [4,5].

Zur Beschreibung eines Quantensystems, das mit seiner Umgebung wechselwirkt, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die jeweils auf bestimmten Näherungen beruhen. Die wohl naheliegendste besteht darin, die Wechselwirkung zwischen System und Umgebung störungstheoretisch zu behandeln [6]. Als Bewegungsgleichung für die Dichtematrix erhält man dabei die Quanten-Master-Gleichung, die im Allgemeinen nicht-lokal in der Zeit ist. Dissipation wird dabei durch Quantenfluktuationen der Umgebungsoperatoren verursacht. Sind die Korrelationszeiten der Umgebung deutlich kürzer als die des Primärsystems, ist

die Markov-Näherung gerechtfertigt, und eine zeitlich lokale Bewegungsgleichung wird erhalten. Mit den Eigenzuständen des Systems als Basis erhält man dann die sogenannte Redfield-Gleichung [6], in der der Redfield-Tensor, eine tetradische Matrix, die Dissipation vermittelt. Damit wird deutlich, dass die Lösung dieser Bewegungsgleichung einen beträchtlichen numerischen Aufwand erfordert und auf Systeme mit wenigen Freiheitsgraden beschränkt bleiben muss.

Ein zur Störungstheorie alternativer Ansatz beginnt mit der Markov-Näherung und postuliert außerdem absolute Positivität [7, 8]. Es lässt sich dann zeigen, dass der dissipative Term des Liouville-Operators von sogenannter Lindblad-Form sein muss, wobei die in diesen Term eingehenden Operatoren phänomenologisch bestimmt werden und nicht mikroskopisch vorgegeben sind wie die Umgebungsoperatoren des störungstheoretischen Ansatzes. Formal erhält man ebenfalls eine Bewegungsgleichung für den Dichteoperator. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass die Lösung dieser Bewegungsgleichung mittels stochastischer Wellenpaketen realisierbar ist, was wesentlich weniger numerischen Aufwand erfordert [9–11].

In den letzten Jahren sind ausgehend von der Quanten-Master-Gleichung, eine Reihe von Methoden entwickelt worden, die es erlauben, über Störungstheorie beziehungsweise Markov-Näherung hinauszugehen [12–14]. Desweiteren besteht über den Pfadintegralformalismus die Möglichkeit, starke System-Bad-Kopplungen zu behandeln [15], allerdings darf der System-Hamilton-Operator nicht explizit zeitabhängig sein.

Den oben genannten Ansätzen ist gemeinsam, dass sie von einer reduzierten Beschreibung des Systems, in der die Freiheitsgrade der Umgebung ausintegriert wurden, ausgehen und diese auf verschiedene Weise verbessern. Die Methode des Surrogate Hamiltonian [16, 17] ist dazu komplementär: Den Ausgangspunkt stellt das Gesamtsystem dar, für dessen Beschreibung ein 'Ersatz'-Hamilton-Operator gesucht wird, der für eine bestimmte, beschränkte Zeit eine Dynamik generiert, die mit der des echten Gesamtsystems identisch ist. Der 'Ersatz'-Hamilton-Operator wird dabei so konstruiert, dass die Zeit, während der er gültig ist, kontrollierbar ist. Dieser Ansatz wird im Detail in Abschnitt 2 erläutert und an zwei einfachen Beispielen in Abschnitt 3 veranschaulicht. Bereits aus obiger Einführung ist klar, dass sich mit dieser Methode insbesondere Ultrakurzzeitphänomene in der kondensierten Phase behandeln lassen. Beispiele dafür sind Experimente mit Femtosekundenlasern an Molekülen in Lösung oder auf einer Oberfläche. Wie die theoretische Beschreibung solcher Experimente mit dem Surrogate Hamiltonian realisiert werden kann, wird in Abschnitt 4 erläutert. Abschnitt 5 schliesst mit einem Ausblick.

2 Die Methode des Surrogate Hamiltonian

Der Hamilton-Operator

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_S + \hat{\mathbf{H}}_{SF}(t) + \hat{\mathbf{H}}_{SB} + \hat{\mathbf{H}}_{BF}(t) + \hat{\mathbf{H}}_B \quad (1)$$

beschreibt ein Quantensystem ($\hat{\mathbf{H}}_S$), das mit seiner Umgebung, auch als Bad bezeichnet ($\hat{\mathbf{H}}_B$), sowie mit einem äußeren Feld wechselwirkt ($\hat{\mathbf{H}}_{SB}$, $\hat{\mathbf{H}}_{SF}(t)$). Möglicherweise koppeln auch die Umgebungsfreiheitsgrade an das äußere Feld ($\hat{\mathbf{H}}_{BF}(t)$). Die Zerlegung des Gesamtsystems in Gl. (1) beinhaltet noch keine Näherung. Sie sollte so gewählt werden, dass die 'interessanten' Freiheitsgrade durch $\hat{\mathbf{H}}_S$ beschrieben werden. Die Umgebungsfreiheitsgrade spielen dann nur implizit, durch ihren Einfluss auf das primäre System, eine Rolle und können durch abstrakte Badmoden modelliert werden.

Die grundlegende Idee der Methode des Surrogate Hamiltonian besteht nun darin, die Zahl dieser Badmoden auf wohldefinierte Weise zu begrenzen. Dies ist dann möglich, wenn die Transformation von den 'wahren' auf repräsentative Badmoden,

$$\hat{\mathbf{H}}_B \sim \sum_{k=1}^{\infty} \hat{\mathbf{n}}_k^{\text{wahr}} \longrightarrow \sum_{k=1}^N \hat{\mathbf{n}}_k^{\text{rep}}, \quad (2)$$

so gewählt wird, dass die am stärksten mit dem Primärsystem wechselwirkenden Moden immer in der Beschreibung enthalten sind. Einsetzen des transformierten Bad-Hamilton-Operators in Gl. (1) liefert dann den 'Surrogate Hamiltonian' des Gesamtsystems. Observablen erhält man als Erwartungswerte des Primärsystems, die mittels des reduzierten Dichteoperators,

$$\hat{\rho}_S(t) = \text{tr}_B\{|\Psi(t)\rangle\langle\Psi^*(t)|\}, \quad (3)$$

berechnet werden, wobei $|\Psi(t)\rangle$ den Zustandsvektor des Gesamtsystems zur Zeit t und $\text{tr}_B\{ \}$ die partielle Spur über die Bad-Freiheitsgrade darstellen. Wichtig ist dabei, dass die Dynamik mittels Zeitpropagation von $|\Psi(t)\rangle$ generiert und $\hat{\rho}_S(t)$ nur *a posteriori* konstruiert wird. Dies unterscheidet die Methode des Surrogate Hamiltonian von den meisten anderen Ansätzen zur Beschreibung quantendissipativer Prozesse, in denen die Bad-Freiheitsgrade *vor* der Zeitpropagation ausintegriert werden [6, 15, 18], und bringt zwei entscheidene Vorteile mit sich: Erstens werden keinerlei Korrelationen zwischen Primärsystem und Umgebung vernachlässigt, und zweitens stellt die Behandlung explizit zeitabhängiger äußerer Felder kein Problem dar, da zur Zeitpropagation die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung [19],

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{\mathbf{H}}(t) |\Psi(t)\rangle, \quad (4)$$

und nicht die Liouville-von Neumann-Gleichung gelöst wird.

In den bisherigen Betrachtungen ist die Temperatur noch nicht berücksichtigt worden. Thermische Mittelwerte für $T > 0$ lassen sich im kanonischen Ensemble bestimmen, d.h. der Anfangszustand des Gesamtsystems bei der Temperatur T ist durch

$$\hat{\rho}_T(0) = \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j| \quad (5)$$

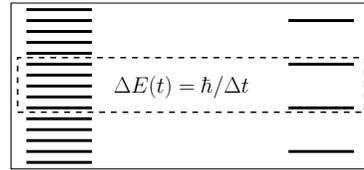
mit $\beta = 1/k_b T$ und $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$ gegeben. Dabei ist E_j der Energieeigenwert zum j -ten Eigenzustand $|\Psi_j\rangle$ des Gesamtsystems. Den reduzierten Dichteoperator des Primärsystems erhält man dann wieder über die partielle Spurbildung,

$$\hat{\rho}_s^T(t) = \text{tr}_B \left\{ \hat{\mathbf{U}}(t) \hat{\rho}_T(0) \hat{\mathbf{U}}^\dagger(t) \right\}, \quad (6)$$

wobei $\hat{\mathbf{U}}(t) = \exp(-i\hat{\mathbf{H}}t)$ den Zeitentwicklungsoperator darstellt. Für tiefe Temperaturen kann man die Summe in Gl. (5) direkt berechnen, indem man jeweils für die niedrigsten Eigenwerte E_j die Zeitpropagation des Zustandsvektors durchführt. Dies wird bei höheren Temperaturen jedoch sehr ineffizient, da viele E_j berücksichtigt werden müssten. Die thermische Mittelung in Gl. (5) kann dann z.B. mittels Gaußscher Wellenpakete mit stochastischen Phasen berechnet werden [20].

Es verbleibt zu zeigen, dass der Ansatz des Surrogate Hamiltonian es einerseits erlaubt, Näherungen auf kontrollierbare Weise einzuführen und andererseits numerisch praktikabel ist. Im Limes unendlich vieler Badmoden ist der 'Ersatz'-Hamilton-Operator dem ursprünglichen vollständig äquivalent. Damit lässt sich die Konvergenz des endlichen Modells überprüfen, da ja die Zahl N der Badmoden, zumindest prinzipiell, immer erhöht werden kann. Dass relativ kleine N tatsächlich ausreichend sind, beruht auf der Energie-Zeit-Unschärfe (Abb. 1): In einer endlichen Zeit, $t \ll \infty$, kann das Primärsystem nur eine endliche Zahl von Badmoden, $N \ll \infty$, und nicht die gesamte Zustandsdichte des Bades auflösen. Die notwendige Zustandsdichte ist durch das Inverse des Zeitintervalls, in dem der zu beschreibende Prozess abläuft, vorgegeben. Daraus ergibt sich, dass die Methode des Surrogate Hamiltonian insbesondere für die Modellierung von Ultrakurzzeit-Experimenten geeignet ist. Desweiteren folgt, dass die Zahl der benötigten Badmoden mit Zunahme der Wechselwirkungsstärke steigt.

Abbildung 1. Das Primärsystem kann in endlicher Zeit nur eine endliche Zahl von Badmoden auflösen.



In der Beschreibung von dissipativen Quantensystemen sind zwei verschiedene Darstellungen der Umgebung üblich: als Bad von nicht wechselwirkenden harmonischen Oszillatoren [6, 15] beziehungsweise als Spin-Bad, d.h. als Bad von Zwei-Niveau-Systemen (ZNS) [21]. Ersteres erhält man über eine Analyse der Normalschwingungen der Umgebung sowie unter der Annahme schwacher System-Bad-Kopplung. Die Relaxationsdynamik ist dann vollständig durch die Spektraldichte des Bades bestimmt. Die Darstellung der Badmoden als ZNS [21] lässt sich durch eine Beschreibung der Umgebung mittels Tight-Binding-Modell motivieren, wobei Diagonalisierung auf die Eigenwerte ε_k und Eigenzustände n_k führt. Alternativ kann man ein ZNS auch als Tieftemperaturnäherung eines harmonischen Oszillators betrachten. Die beiden Beschreibungen der Umgebung sind für tiefe Temperaturen und schwache System-Bad-Kopplung äquiva-

lent [22, 23]. Bei stärkerer System-Bad-Kopplung vermittelt das Primärsystem jedoch Verschränkung zwischen verschiedenen Badmoden, während die Moden des harmonischen Bades vollständig unkorreliert bleiben [23]. Dieser Unterschied ist beispielsweise bei der Modellierung von Dekohärenzprozessen in der Quanteninformationsverarbeitung von Bedeutung.

Für den Surrogate Hamiltonian werden Zwei-Niveau-Systeme (ZNS) zur Beschreibung der Umgebung gewählt,

$$\hat{\mathbf{H}}_B = \mathbb{1}_S \otimes \sum_{k=0}^{N-1} \varepsilon_k \hat{\sigma}_k^+ \hat{\sigma}_k, \quad (7)$$

wobei $\hat{\mathbf{n}}_k = \hat{\sigma}_k^+ \hat{\sigma}_k$ den Besetzungszahloperator und ε_k die Energie der k -ten Badmode darstellen. Zur Bestimmung der ε_k bestehen zwei Möglichkeiten: Falls ein mikroskopisches Modell der Umgebung existiert, kann dieses benutzt werden, um die Badenergien abzuschätzen. Für das Beispiel eines auf einer Oberfläche adsorbierten Moleküls, das mit Elektron-Loch-Paaren in der Oberfläche wechselwirkt, dienen *ab initio* Rechnungen der elektronischen Struktur der Oberfläche zur Abschätzung der Bad-Anregungsenergien [24, 25] (siehe auch Abschnitt 4). Andererseits kann das Bad durch seine Spektraldichte charakterisiert werden [6, 15, 22]. Die Badenergien ε_k ergeben sich dann einfach als Stützstellen, an denen die Spektraldichte ausgewertet wird.

Für N Badmoden hat der Bad-Hilbertraum \mathcal{H}_B die Dimension 2^N . Wird das Primärsystem auf einem Fourierraster [26] mit N_g Gitterpunkten dargestellt, besteht der Zustandsvektor des Gesamtsystems aus $2^N N_g$ -dimensionalen Wellenfunktionen. In der Regel kann aber ein kleinerer Bad-Hilbertraum gewählt werden: 2^N ergibt sich, wenn alle Möglichkeiten, die je zwei Zustände der N ZNS miteinander zu kombinieren, berücksichtigt werden. Falls nur $N_{\text{exc}} \leq N$ Badmoden gleichzeitig angeregt sein dürfen, ergibt sich die Dimension des Bad-Hilbertraums als

$$D = \sum_{k=0}^{N_{\text{exc}}} \binom{N_{\text{exc}}}{k} = \frac{N_{\text{exc}}!}{k! (N_{\text{exc}} - k)!}. \quad (8)$$

Im Extremfall, dass nur einfache Anregungen erlaubt sein sollen, wird die Dimension von \mathcal{H}_B also auf $N + 1$ reduziert. Wichtig bei dieser Reduktion der Dimensionalität ist wiederum, dass es sich um eine kontrollierbare Näherung handelt, da die Zahl der gleichzeitig erlaubten Bad-Anregungen erhöht werden kann, bis Konvergenz erreicht ist.

Die Wechselwirkung mit dem Bad verursacht Energie- und Phasenrelaxation im Primärsystem, wobei sowohl elektronische wie Kernfreiheitsgrade des Primärsystems betroffen sein können. Damit erhält man vier verschiedene quantendissipative Prozesse, die beschrieben werden müssen: Kern- bzw. Schwingungsrelaxation (nr), elektronische Relaxation (er), auch Quenching genannt, sowie Kern- (nd) und elektronische Dephasierung (ed),

$$\hat{\mathbf{H}}_{SB} = \hat{\mathbf{H}}_{SB}^{nr} + \hat{\mathbf{H}}_{SB}^{er} + \hat{\mathbf{H}}_{SB}^{nd} + \hat{\mathbf{H}}_{SB}^{ed}. \quad (9)$$

Energierelaxation bezeichnet den Austausch von Energie zwischen Primärsystem und Umgebung, der langfristig das thermische Gleichgewicht herbeiführt. Diesen Prozess kann man sich so vorstellen, dass dem Primärsystem Energie entnommen wird, um damit eine Badmode anzuregen ($\hat{\sigma}_i^+$). Der inverse Vorgang, dass eine Badmode vernichtet ($\hat{\sigma}_i$) und ihre Energie dem System zugeführt wird, ist ebenfalls möglich. Für ein Primärsystem mit einem elektronischen und einem Kernfreiheitsgrad erhält man dann

$$\hat{\mathbf{H}}_{SB}^{nr} = \begin{pmatrix} f_g(\hat{\mathbf{Q}}) & 0 \\ 0 & f_e(\hat{\mathbf{Q}}) \end{pmatrix} \otimes \sum_i d_i^{nr} (\hat{\sigma}_i^+ + \hat{\sigma}_i) \quad (10)$$

sowie

$$\hat{\mathbf{H}}_{SB}^{er} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \sum_i d_i^{er} (\hat{\sigma}_i^+ + \hat{\sigma}_i). \quad (11)$$

Dabei bezeichnen die d_i^{nr} bzw. d_i^{er} Kopplungskonstanten, die entweder mikroskopisch bestimmt oder aus Spektraldichte $J(\varepsilon)$ und Zustandsdichte $\rho(\varepsilon)$ des Bades berechnet werden,

$$d_i^{nr/er} = \sqrt{J(\varepsilon_i)/\rho(\varepsilon_i)}. \quad (12)$$

Die Funktionen $f_{e/g}(\hat{\mathbf{Q}})$ beschreiben die Abhängigkeit der System-Bad-Kopplung von der Kernkoordinate $\hat{\mathbf{Q}}$ und sind im Allgemeinen für verschiedene elektronische Zustände unterschiedlich. Die Verallgemeinerung zu mehr als je einem Freiheitsgrad ist selbsterklärend.

Phasenrelaxation ist ein Prozess höherer Ordnung, der durch eine quasi-elastische Wechselwirkung zwischen System und Umgebung, die die Phase, nicht aber die Energie der Primärsystems ändert, verursacht wird. Dies lässt sich so beschreiben, dass eine Badmode auf Kosten einer anderen mit fast derselben Energie erzeugt wird, was die Anregung des Primärsystems, d.h. die Vibrationsenergie,

$$\hat{\mathbf{H}}_{SB}^{nd} = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{H}}_g & 0 \\ 0 & \hat{\mathbf{H}}_e \end{pmatrix} \otimes \sum_{ij} c_{ij}^{nd} (\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j^+ \hat{\sigma}_i), \quad (13)$$

beziehungsweise die elektronische Anregung,

$$\hat{\mathbf{H}}_{SB}^{ed} = \Delta_V(\hat{\mathbf{Q}}) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \sum_{ij} c_{ij}^{ed} (\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j^+ \hat{\sigma}_i), \quad (14)$$

moduliert. $\Delta_V(\hat{\mathbf{Q}})$, die Differenz der Potentiale $V_g(\hat{\mathbf{Q}})$ und $V_e(\hat{\mathbf{Q}})$, beschreibt die Abhängigkeit der Modulation der elektronischen Anregungsenergie von der Kernkoordinate. Die Koeffizienten müssen so gewählt werden, dass die Wechselwirkung nur für fast entartete Badmoden eingeschaltet ist, z.B.

$$c_{ij} = \frac{1}{N(N-1)} \bar{c} e^{-\frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)^2}{2\sigma_\varepsilon^2}}. \quad (15)$$

Dabei stellt \bar{c} einen globalen Dephasierungsparameter dar, und die Breite σ_ε bestimmt, wie inelastisch die Wechselwirkung werden darf. Der Faktor $N(N-1)$ sorgt dafür, dass die Kopplungsstärke unabhängig von der Zahl der Badmoden N ist. Dieses Modell der Phasenrelaxation, das hier nur phänomenologisch eingeführt wurde, approximiert in zweiter Ordnung das mikroskopische Zentral-Spin-Modell [21], das das Äquivalent des Spin-Boson-Modells für Spin-Bäder ist.

3 Demonstrationsbeispiele

Energie- und Phasenrelaxation im Surrogate Hamiltonian sollen nun an zwei einfachen Beispielen demonstriert werden. Der linear an seine Umgebung gekoppelte harmonische Oszillator,

$$\hat{H}_{\text{HO}} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{\mathbf{Q}}^2 + \sum_{i=0}^{N-1} \varepsilon_i \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i + \hat{\mathbf{Q}} \sum_{i=0}^{N-1} d_i^{nr} (\hat{\sigma}_i^+ + \hat{\sigma}_i), \quad (16)$$

mit Ohmscher Spektraldichte der Umgebung,

$$J(\varepsilon) = \eta \varepsilon e^{-\varepsilon/\varepsilon_c}, \quad (17)$$

stellt ein Standardtestsystem für Schwingungsrelaxation dar. Der Anfangszu-

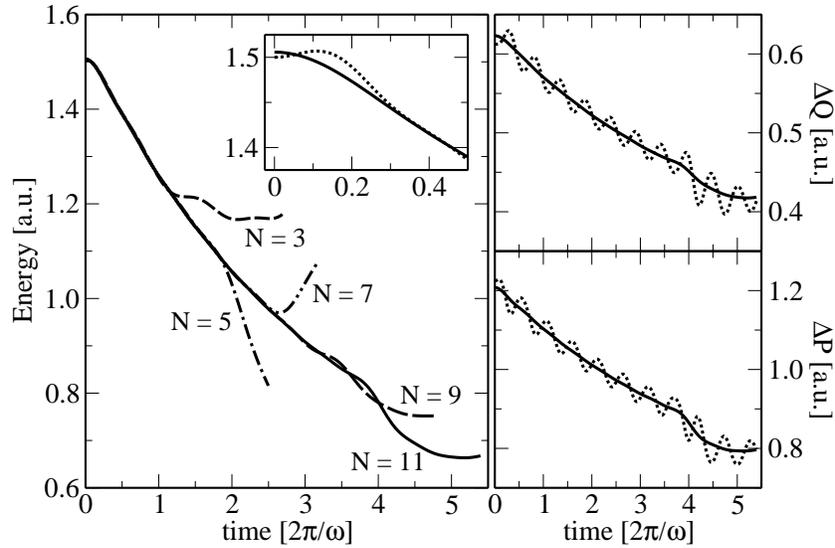


Abbildung 2. Energierelaxation des gedämpften harmonischen Oszillators.

stand (AZ) ist als $\hat{\mathbf{Q}}|\Psi_g\rangle$ gewählt, wobei $|\Psi_g\rangle$ den Grundzustand des Gesamtsystems (korrelierter AZ) bzw. den Grundzustand allein des Primärsystems (unkorrelierter AZ) darstellt. Da die Methode des Surrogate Hamiltonian auf Wellenpaketpropagation beruht, lassen sich korrelierter und unkorrelierter Anfangszustand einfach durch Imaginärzeitpropagation [19] mit ein- bzw. ausgeschalteter System-Bad-Kopplung berechnen, während bei Ansätzen, die auf Dichtematrixpropagation basieren, die Berücksichtigung von Anfangskorrelationen zwischen System und Bad recht mühsam ist [27]. Abb. 2 zeigt, dass eine Erhöhung der Modenzahl die Konvergenzzeit von Observablen, hier des Energieerwartungswertes, verlängert. Dabei ist die Konvergenz bezüglich N nicht notwendig linear, sondern hängt vielmehr von der Wahl der Stützstellen ε_i ab und ist durch die Endlichkeit des Gesamtsystems begrenzt, d.h. nach einer bestimmten, von N abhängenden Zeit fließt Energie vom Bad zurück ins System, und Rekurrenzen treten auf [23]. In Übereinstimmung mit der analytischen Lösung für schwache Kopplung ($\eta = 0.01$) wird eine exponentielle Dämpfung mit Zerfallskonstante $2\pi\eta\omega$ beobachtet. Die Dynamik bei kurzen Zeiten wird nur bei Verwendung eines korrelierten AZ korrekt beschrieben (volle Linie). Ein unkorrelierter AZ (gepunktete Linie) führt zu einem Schlupf der Energie als Funktion der Zeit sowie zu Oszillationen der Standardabweichung von Orts- und Impulserwartungswert, die sich dadurch erklären, dass der unkorrelierte AZ ein Gaußpaket mit falscher Breite ist.

Als zweites Beispiel wird reine Phasenrelaxation für ein getriebenes dissipatives Zwei-Niveau-System,

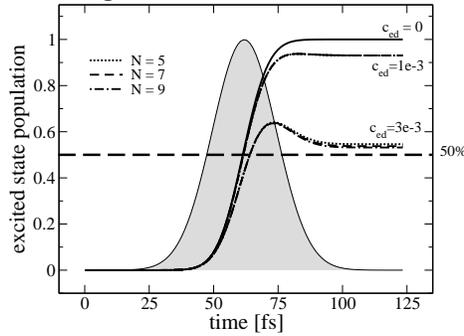
$$\hat{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\omega_0 & E(t) \\ E(t) & \frac{1}{2}\omega_0 \end{pmatrix} \otimes \mathbf{1}_B + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes c_{\text{ed}} \sum_{ij} c_{ij}^{ed} (\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j^+ \hat{\sigma}_i), \quad (18)$$

gezeigt. Da der Wechselwirkungsterm in Gl. (18) die Zahl der besetzten Badmoden nicht ändert, muss das Bad zur Anfangszeit bereits angeregt sein, d.h. Dephasierung bei $T = 0$ wird in diesem Modell nicht beschrieben [17].

Für Abb. 3 wurden eine Gleichverteilung der Besetzung über alle Badmoden sowie ein ' π -Puls' zur Anregung gewählt. Falls das ZNS nicht an seine Umgebung koppelt ($c_{\text{ed}} = 0$), führt die Anregung deshalb zur Besetzungsinversion. Bei Berücksichtigung von Phasenrelaxation ($c_{\text{ed}} \neq 0$) wird der Populationstransfer vermindert und geht für starke Phasenrelaxation gegen 0.5, was einer vollständig zufälligen Phase

zwischen beiden elektronischen Zuständen entspricht. Wie bei der Energierelaxation auch, erfordert eine größere System-Bad-Kopplung eine höhere Anzahl von Badmoden, um konvergierte Ergebnisse zu erzielen. In einer semiklassischen

Abbildung 3. Elektronische Phasenrelaxation



Betrachtung der Wechselwirkung zwischen System und Puls lässt sich aus dem Populationstransfer das Absorptionsspektrum des Systems bestimmen. Dabei wird bei Berücksichtigung der Dephasierung ($c_{ed} \neq 0$) eine Verbreiterung des Absorptionspeaks beobachtet [17]. Eine detaillierte Analyse von Schwingungsdephasierung hat außerdem ergeben, dass das hier vorgestellte Modell einen Poisson- und nicht einen Gaußschen Relaxationsprozess beschreibt [25].

4 Anwendungen

Aufgrund der in Abschnitt 2 beschriebenen Eigenschaften eignet sich die Methode des Surrogate Hamiltonian insbesondere zur Beschreibung von Ultrakurzzeitexperimenten in der kondensierten Phase. Derartige Prozesse sind dadurch gekennzeichnet, dass sich die Zeitskalen der Wechselwirkung von äußerem Feld und Primärsystem und der Wechselwirkung von System und Umgebung kaum unterscheiden. Dies impliziert, dass die Markov-Näherung nicht gerechtfertigt ist. Desweiteren ist die System-Bad-Kopplung oft relativ stark. Beide Faktoren stellen eine große Herausforderung für die theoretische Beschreibung solcher Experimente dar. Für die Methode des Surrogate Hamiltonian bedeutet dies jedoch kein prinzipielles Problem, lediglich der erforderliche numerische Aufwand kann sehr groß werden.

Zur Beschreibung realistischer Probleme ist der Surrogate Hamiltonian bisher beispielsweise für ein Farbstoffmolekül in Lösung [28] sowie für Adsorbate auf Oberflächen [16, 24, 25] verwendet worden. Die modellierten Umgebungsfreiheitsgrade reichten dabei von den Schwingungen der Lösungsmoleküle [28] über freie Elektronen einer Metalloberfläche [16] bis hin zu lokalisierten Elektron-Loch-Paaren in einer Isolatoroberfläche [24, 25]. Gemeinsam war diesen Untersuchungen, dass im Experiment beobachtbare Größen wie transiente Absorptionsspektren eines Pump-Probe-Experiments oder die Geschwindigkeitsverteilung von der Oberfläche desorbiert Moleküle berechnet wurden.

Als Beispiel soll die laserinduzierte Desorption eines NO-Moleküls von einer NiO(100)-Oberfläche im Folgenden kurz erläutert werden (vgl. Abb. 4). Das chemisorbierte Molekül wird von einem UV-Femtosekundenlaserpuls angeregt, wobei von einer direkten optischen Anregung ausgegangen werden kann [29]. Das elektronisch angeregte Molekül gibt seine Anregungsenergie an Elektron-Loch-Paare in der Oberfläche ab und kehrt in den elektronischen Grundzustand zurück. Dabei gewinnt das Molekül so viel kinetische Energie, dass es von der Oberfläche desorbiert. Das Bad der ZNS, das die Elektron-Loch-Paare in der Oberfläche beschreibt, wird über einen Tight-binding-Ansatz konstruiert,

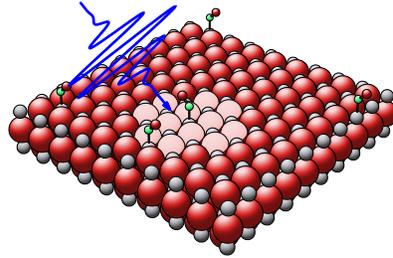


Abbildung 4. Laserinduzierte Desorption

$$\hat{\mathbf{H}}_B = \varepsilon \sum_i \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i + \frac{\eta}{\log(N)} \sum_{ij(NN)} (\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j^+ \hat{\sigma}_i), \quad (19)$$

um die Bandstruktur qualitativ korrekt wiederzugeben. Die Indizes i und j in Gl. (19) laufen über die Gitterplätze der O-Ni-Paare, und die Parameter ε und η beschreiben die on-site-Energie bzw. die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn (NN). Die Bandstruktur erhält man durch Diagonalisierung von Gl. (19): N Eigenenergien, die um ε verteilt sind und Einfachanregungen entsprechen, N Zweifachanregungen um 2ε usw. Die Breite dieser Energie'bänder' ist durch η gegeben. Der Wert der Parameter ε und η lässt sich über *ab initio* Rechnungen oder eine experimentelle Bestimmung der Bandstruktur ermitteln, womit man ein mikroskopisches Modell der Umgebung erhält [24, 25]. Für die Wechselwirkung zwischen System und Bad lässt sich ebenfalls ein mikroskopisches Modell motivieren: Die Badmoden entsprechen als Modell für die Elektron-Loch-Paare Dipolen, und der Laserpuls erzeugt im System mit dem Ladungstransferzustand ebenfalls einen Dipol. Die System-Bad-Kopplung kann deshalb mit dem aus der klassischen Elektrodynamik bekannten Ausdruck für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschrieben werden [24, 25].

5 Ausblick

Die Methode des Surrogate Hamiltonian ermöglicht einen neuartigen Zugang zur Beschreibung eines mit seiner Umgebung wechselwirkenden Quantensystems, der die Behandlung von nicht-Markovscher Dynamik, Anfangskorrelationen zwischen System und Bad sowie explizit zeitabhängigen äußeren Feldern erlaubt. Dabei wird die Umgebung als Spin-Bad modelliert, d.h. die Umgebung wird vollständig quantenmechanisch betrachtet, und Verschränkung zwischen verschiedenen Badmoden tritt auf. Dies ist insbesondere hinsichtlich zukünftiger Anwendungen des Surrogate Hamiltonian z.B. auf kohärente Steuerung oder auf Quanten-Computing von Bedeutung.

Danksagung

Wir möchten uns bei Prof. Hans-Joachim Freund vom Fritz-Haber-Institut Berlin für die langjährige Unterstützung dieser Arbeit recht herzlich bedanken. Desweiteren wurde diese Arbeit finanziell von der German-Israeli Foundation und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literatur

1. A. Ekert and R. Jozsa, Rev. Mod. Phys. **68** (1996)

2. J. M. Raimond, M. Brune, and S. Haroche, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 565 (2001)
3. D. Giulini, E. Joos, C. Kiefer, J. Kupsch, I.-O. Stamatescu, and H. Zeh, *Decoherence and the Appearance of a Classical World in Quantum Theory*, Springer, Berlin, 1996
4. S. A. Rice and M. Zhao, *Optical control of molecular dynamics*, Wiley-Interscience, 2000
5. M. Shapiro and P. Brumer, *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*, Wiley-Interscience, 2003
6. V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley-VCH, 2000
7. G. Lindblad, *Commun. Math. Phys.* **48**, 119 (1976)
8. V. Gorini, A. Kossakowski, and E. C. G. Sudarshan, *J. Math. Phys.* **17**, 821 (1976)
9. N. Gisin and I. C. Percival, *J. Phys. A: Math. Gen.* **25**, 5677 (1992)
10. C. W. Gardiner, A. S. Parkins, and P. Zoller, *Phys. Rev. A* **46**, 4363 (1992)
11. R. Dum, A. S. Parkins, P. Zoller, and C. W. Gardiner, *Phys. Rev. A* **46**, 4382 (1992)
12. S. Jang, J. Cao, and R. J. Silbey, *J. Chem. Phys.* **116**, 2705 (2002)
13. T. Mančal and V. May, *J. Chem. Phys.* **114**, 1510 (2001)
14. C. Meier and D. J. Tannor, *J. Chem. Phys.* **111**, 3365 (1999)
15. U. Weiss, *Quantum dissipative systems*, World Scientific, 1993
16. R. Baer and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **106**, 8862 (1997)
17. C. P. Koch, *Quantum dissipative dynamics with a Surrogate Hamiltonian. The method and applications*, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 2002
18. K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum Press, New York, 1981
19. R. Kosloff, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 145 (1994)
20. D. Gelman and R. Kosloff, *Chem. Phys. Lett.* **381**, 129 (2003)
21. N. V. Prokof'ev and P. C. E. Stamp, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 669 (2000)
22. K. M. Forsythe and N. Makri, *Phys. Rev. B* **60**, 972 (1999)
23. D. Gelman, C. P. Koch, and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **121**, 661 (2004)
24. C. P. Koch, T. Klüner, H.-J. Freund, and R. Kosloff, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 117601 (2003)
25. C. P. Koch, T. Klüner, H.-J. Freund, and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **119**, 1750 (2003)
26. R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **92**, 2087 (1988)
27. E. Geva, E. Rosenman, and D. Tannor, *J. Chem. Phys.* **113**, 1380 (2000)
28. C. P. Koch, T. Klüner, and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **116**, 7983 (2002)
29. T. Klüner, H.-J. Freund, J. Freitag, and V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* **104**, 10030 (1996)