

Dynamik stark getriebener offener Quantensysteme

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Fakultät für Physik

der

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg.

vorgelegt von

Wolfgang Huber

aus Bad Säckingen

1998

Inhalt

Publikationsliste	3
Einführung	5
1 Periodisch getriebene Systeme	9
1.1 Floquet–Theorie	9
1.1.1 Der erweiterte Hilbert–Raum	10
1.1.2 Floquet–Funktionen	11
1.1.3 Drei Beispiele	12
1.1.4 Trunkierung	14
1.2 Erweiterung der Floquet–Theorie auf Pulse	15
1.2.1 Adiabatensatz	15
1.2.2 Zu den Voraussetzungen für den Adiabatensatz	16
1.2.3 Bewegungsgleichung in der Floquet–Darstellung	17
2 Offene Quantensysteme	23
2.1 Markov–Prozesse im Hilbert–Raum	23
2.1.1 Integrationstheorie	23
2.1.2 Kinematik: Wahrscheinlichkeitsverteilungen im projektiven Hilbert–Raum	24
2.1.3 Dynamik: Markov–Prozesse im Hilbert–Raum	27
2.2 Offene Quantensysteme	32
2.2.1 Reduzierter Dichteoperator	32
2.2.2 Komposition und Reduktion von Verteilungen	33
2.3 Herleitung des stochastischen Prozesses	34
2.3.1 Das mikroskopische Modell	34
2.3.2 Exakte Dynamik des reduzierten Systems	36
2.3.3 Elimination der Umgebungsvariablen	37
2.4 Gleichung für den Dichteoperator	43
3 Numerische Methoden	45
3.1 Stochastische Simulation	45
3.1.1 Schätzen von Erwartungswerten aus Stichproben	45
3.1.2 Monte–Carlo–Methode	46
3.1.3 Realisierungen des Prozesses und Wartezeit	47
3.2 Simulationsalgorithmus	48
3.2.1 Exponentielle Wartezeitverteilung	49
3.2.2 Multiexponentielle Wartezeitverteilung	49
3.2.3 Allgemeine Wartezeitverteilungen	50
3.2.4 Deterministischer Anteil der Dynamik	51

3.2.5	Sprung	52
3.3	Anwendung: Schwach getriebene dissipative Oszillatoren	53
3.3.1	Harmonischer Oszillator	58
3.3.2	Morse-Oszillator	58
3.4	Numerische Aspekte der Floquet-Darstellung	61
3.4.1	Berechnung der Floquet-Basis	61
3.4.2	Simulation des Prozesses aus Abschnitt 2.3	65
4	Stationärer Zustand periodisch getriebener Systeme	69
4.1	Pauli-Mastergleichung	69
4.2	Eigenschaften der stationären Lösung	70
4.2.1	Detailliertes Gleichgewicht	71
4.2.2	Kubo-Martin-Schwinger-Bedingung	71
4.2.3	Zeitunabhängige Systeme	72
4.2.4	Periodisch getriebene Systeme	72
4.3	Numerische Bestimmung der stationären Verteilung	73
4.4	Abhängigkeit von den Parametern	78
4.5	Das klassische Pendant	79
	Schluss	83

Publikationsliste

- [1] Stochastic wave-function method versus density matrix: a numerical comparison. H.P. Breuer, W. Huber and F. Petruccione, *Computer Physics Communications* **104** (1997) 46.
- [2] Vestibular-neck interaction and transformation of sensory coordinates. Th. Mergner, W. Huber and W. Becker, *Journal of Vestibular Research* **7** (1997).
- [3] A fast Monte Carlo algorithm for non-equilibrium systems. H.P. Breuer, W. Huber and F. Petruccione, *Physical Review E* **53** (1996) 4232.
- [4] Fast nonequilibrium Monte Carlo simulations. H.P. Breuer, W. Huber and F. Petruccione, *Proceedings of the 8th Joint EPS–APS International Conference on Physics Computing*, Academic Computer Centre Krakow, September 17–21, 1996.
- [5] Ortsaufgelöste Messung und Modellierung der Permeabilität der Blut-Hirn-Schranke. W. Huber, K. Kopitzki, J. Timmer and P. Warnke, *Biomedizinische Technik* **41**, Ergänzungsband 1 (1996) 160.
- [6] The three-loop-model: A neural network for the generation of saccadic reaction times. B. Fischer, S. Gezeck and W. Huber, *Biological Cybernetics* **72** (1995) 185.
- [7] The macroscopic limit in a stochastic reaction-diffusion process. H.P. Breuer, W. Huber and F. Petruccione, *Europhysics Letters* **30** (1995) 69.
- [8] Fluctuation effects on wave propagation in a reaction-diffusion process. H.P. Breuer, W. Huber and F. Petruccione, *Physica D* **73** (1994) 259.

Einführung

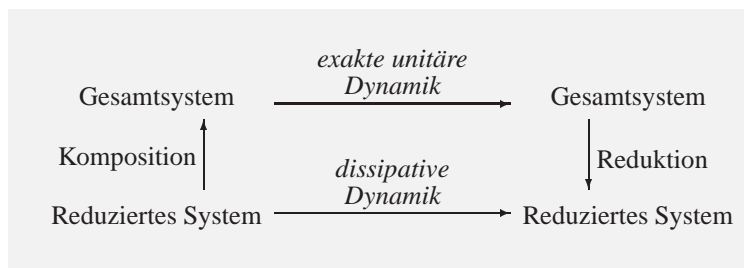
Die Theorie *offener Quantensysteme* beschäftigt sich mit physikalischen Prozessen, deren Dynamik zum einen durch die Quantenmechanik und zum anderen durch den Austausch von Energie mit einer Umgebung bestimmt ist. Synonym kann der Begriff des *dissipativen Quantensystems* gebraucht werden. Der Begriff enthält zwei Verallgemeinerungen: Ist die Wechselwirkung mit der Umgebung vernachlässigbar, gelangt man zum Spezialfall abgeschlossener Quantensysteme, deren Dynamik vollständig in der Schrödinger-Gleichung enthalten ist. Sind andererseits Quanteneffekte vernachlässigbar, dann gelten klassische Gleichungen, ein Beispiel hierfür ist das Brownsche Teilchen.

Typische Beispiele für offene Quantensysteme sind Atome und Moleküle, die mit dem elektromagnetischen Feld wechselwirken. Das elektromagnetische Feld kann zum Beispiel dann als Umgebung betrachtet werden, wenn es sich im thermischen Gleichgewicht befindet. In der Quantenoptik ist das elektromagnetische Feld typischerweise in einem Vakuumzustand, und vom Atom oder Molekül emittierte Photonen unterliegen inkohärenten Prozessen. Eine weitere wichtige Anwendung der Theorie offener Quantensysteme ergibt sich, wenn die große Anzahl von wechselwirkenden Freiheitsgraden eines großen Moleküls, eines Clusters, eines dichten Gases oder eines Festkörpers in einen relevanten, das heißt explizit betrachteten, und einen nicht relevanten Anteil aufgespalten werden. Die nicht relevanten Freiheitsgrade werden dann nur statistisch, als Umgebung, betrachtet. Aus diesem Grund nennt man das offene Quantensystem manchmal auch reduziertes System.

Die dissipative Quantendynamik des reduzierten Systems leitet sich aus der unitären Dynamik, das heißt aus der Schrödinger-Gleichung für das Gesamtsystem ab. Schematisch ist dieses Konzept in der nebenstehenden Skizze angedeutet. Die Formulierung der reduzierten Dynamik muss zwei Aspekten Rechnung tragen:

Der Zustand der Umgebung ist in der Regel nicht exakt bekannt, gegeben sind nur seine statistischen Eigenschaften. Weiterhin wird eine Reduktionsvorschrift benötigt. Die Reduktion lässt sich als Projektion auffassen, bei der über die nicht relevanten Variablen gemittelt wird [1]. Sie ist das zentrale Konzept der Theorie offener Quantensysteme. Mathematisch bedient man sich zur Formulierung der reduzierten Dynamik entweder des Dichteoperators oder der Methode der stochastischen Wellenfunktionen. Der erste Zugang ist im zweiten implizit enthalten (siehe Abschnitt 2.1.2). Wenn die involvierten Zeitskalen einer Markov-Bedingung (siehe Abschnitt 2.3.3) genügen, dann wird man auf Quantenmastergleichungen vom Lindblad-Typ beziehungsweise auf Markovsche stochastische Prozesse im Hilbert-Raum des reduzierten Systems geführt.

Zur Herleitung der reduzierten Dynamik aus einem mikroskopischen Modell für das Gesamtsy-



stem wird die Wechselwirkung zwischen System und Umgebung mit Hilfe einer Störungsentwicklung im Wechselwirkungsbild berücksichtigt [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Naheliegender ist zunächst der Fall, in dem die freie Zeitentwicklung des Systems durch den zeitunabhängigen Hamilton-Operator H_0 gegeben ist, der die Transformation des Systems ins Wechselwirkungsbild bestimmt. Der Anwendungsbereich dieses Zugangs lässt sich ausweiten auf getriebene Systeme, deren Hamilton-Operator von der Form $H(t) = H_0 + H_L(t)$ ist, wenn der Betrag von $H_L(t)$ zu allen Zeiten klein im Vergleich zu den Differenzen der Energieeigenwerte von H_0 bleibt. Systeme, die diese Bedingung erfüllen, werden schwach getrieben genannt. Der Antrieb kann zum Beispiel durch kohärente Laser- oder Maserstrahlung erfolgen.

Für stark getriebene Systeme verliert die Störungsentwicklung bezüglich des H_0 -Wechselwirkungsbildes ihre Geltung. Für periodisch stark getriebene Systeme lässt sich aber mit Hilfe der Floquet-Darstellung ein Wechselwirkungsbild bezüglich des exakten, freien System-Hamilton-Operators $H(t)$ konstruieren. Die Störungsentwicklung der Wechselwirkung ist damit technisch etwas aufwendiger, aber im Prinzip völlig analog [9, 10]. Referenz [9] bedient sich des reduzierten Dichteoperators, während in [10] ein stochastischer Markov-Prozess für die Wellenfunktion des reduzierten Systems hergeleitet wird. Aufgrund der besonderen Eigenschaften der Floquet-Darstellung ergeben sich im Vergleich zu schwach getriebenen Systemen neue Effekte. Ein Beispiel dafür wird in Kapitel 4 vorgestellt.

Die Referenzen [9, 10] setzen einen exakt periodischen Antrieb $H_L(t)$ voraus. So ist die Anwendung, die Referenz [9] zugrunde liegt, ein Experiment mit hochangeregten Rydberg-Atomen, die durch ein monochromatisches kohärentes Mikrowellenfeld angetrieben werden. Hingegen werden im optischen Frequenzbereich Intensitäten, die im oben definierten Sinn stark sind, experimentell –zumindest gegenwärtig– nur mit Laserpulsen erreicht [11]. Inhalt des Kapitels 2 ist daher die Verallgemeinerung von Referenz [10] auf *Antriebspulse*. Hierzu wird ein Wechselwirkungsbild, das systemseitig auf einer langsam (adiabatisch) zeitabhängigen Floquet-Darstellung beruht, eingeführt. Im Kapitel 1 werden die hierzu notwendigen Begriffe und Methoden aus der Theorie periodisch getriebener quantenmechanischer Systeme vorgestellt. Neben der eigentlichen Herleitung des stochastischen Prozesses in Abschnitt 2.3 enthält das zweite Kapitel in den Abschnitten 2.1 und 2.2 eine Zusammenstellung relevanter Begriffe und Methoden aus der Theorie offener Quantensysteme und ihrer Behandlung mittels stochastischer Wellenfunktionen. Im Abschnitt 2.4 wird das Hauptresultat des zweiten Kapitels schließlich noch als Gleichung für den reduzierten Dichteoperator formuliert.

Mit dem reduzierten Dichteoperator und der Methode der stochastischen Wellenfunktionen gibt es zwei zunächst alternative Zugänge zur Theorie offener Quantensysteme. Historisch ist der reduzierte Dichteoperator einige Jahrzehnte älter als die stochastischen Wellenfunktionsmethoden, die erst seit Anfang der neunziger Jahre verbreitete Anwendung finden (z. B. [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 8], Review: [19]). Mathematisch ist der Dichteoperator im Formalismus der stochastischen Wellenfunktionen enthalten, und zudem enthält letzterer Größen und Konzepte, die nicht mit Hilfe des Dichteoperators ausgedrückt werden können, am herausragendsten das der einzelnen Realisierung, aber auch statistische Momente höherer als zweiter Ordnung. Im Folgenden sollen kurz einige Punkte genannt werden, welche die Einführung stochastischer Prozesse in die Theorie offener Quantensysteme motiviert haben.

- Seit einigen Jahren ist es möglich, Experimente an einzelnen Atomen oder Molekülen, also an einzelnen Quantensystemen, zu machen, dabei werden Quantensprünge beobachtet [20, 21, 22, 23, 24]. Die Quantensysteme sind, weil sie beobachtet werden, notwendigerweise offen. Mit Hilfe des reduzierten Dichteoperators lassen sich –zumindest im Rahmen der herkömmlichen Interpretation– keine Aussagen über einzelne Systeme machen [25], und so wurden in der Reak-

tion auf die Experimente theoretische Modelle mit Hilfe von stochastischen Wellenfunktionen konstruiert [26, 27, 28, 29].

- Im quantenoptischen Regime, das bedeutet bei Umgebungstemperatur $T = 0$ und bei einer Konstellation der involvierten Zeitskalen, welche die Markov-Approximation rechtfertigen, lassen sich die einzelnen Realisierungen des stochastischen Prozesses im Rahmen der kontinuierlichen Messtheorie interpretieren [30, 31, 32]. Zum Beispiel lässt sich ein Prozess konstruieren, dessen Sprünge als Detektion der von einem Atom emittierten Photonen durch einen idealen Photozähler interpretiert werden können. Jeder Realisierung des stochastischen Prozesses entspricht eine *Decoherent History* [33], und beiden ist die gleiche klassische Wahrscheinlichkeit zuzuordnen [34].
- Die Entwicklung stochastischer Wellenfunktionsmethoden war von Anfang an eng verbunden mit numerischen Anwendungen [13, 35, 14, 36, 37]. Zum Beispiel konnte damit zum ersten Mal die Laserkühlung von Atomen dreidimensional numerisch behandelt werden [38]. Vom numerischen Standpunkt aus gehören stochastische Wellenfunktionsmethoden zu den Monte-Carlo-Simulationsmethoden, und zur Behandlung hochdimensionaler Systeme sind sie immer wesentlich effizienter als die Integration der entsprechenden Dichtematrixgleichung [39].

Numerische Verfahren und Computersimulationen spielen für diese Arbeit eine zentrale Rolle. Der Grund dafür ist natürlich, dass die Klasse der numerisch untersuchbaren Modelle viel größer ist als die der analytisch lösbaren. Ganz besonders gilt dies für stochastische Prozesse der Art, wie sie im Kapitel 2 hergeleitet werden.

Die Berechnung von Erwartungswerten und von höheren Momenten stochastischer Prozesse lässt sich als Integration in einem in der Regel sehr hochdimensionalen Raum auffassen, und es existiert eine Reihe effizienter Monte-Carlo-Methoden hierzu. Das dritte Kapitel enthält daher zunächst eine zusammenfassende Darstellung der Methoden zur Monte-Carlo-Simulation stückweise deterministischer Markov-Prozesse [40]. Behandelt wird sowohl der (unter gewissen Regularitätsbedingungen) allgemeinste Fall wie auch die wichtigen Spezialfälle der Prozesse mit multiexponentieller Wartezeitverteilung und der reinen Sprungprozesse. Weiterhin wird im dritten Kapitel eine Methode zur numerischen Berechnung der Floquet-Darstellung vorgestellt. Schließlich folgt eine Darstellung des Algorithmus zur Erzeugung von Monte-Carlo-Realisierungen stückweise deterministischer Prozesse in der Floquet-Darstellung. Das ist gerade die Art von Prozessen, die im zweiten Kapitel zur Beschreibung gepulster, stark getriebener offener Quantensysteme eingeführt wurden.

Ein ubiquitäres Problem numerischer Methoden in der mathematischen Physik ist der Umgang mit Unendlichkeiten, beziehungsweise deren geeignete Approximation durch finite Größen. Besonders markant ist dieser Punkt im Zusammenhang mit der Berechnung von Floquet-Indizes und -Eigenfunktionen von Systemen mit unendlichdimensionalem Hilbert-Raum. Er wird in den Abschnitten 1.1.4, 1.2.2 und 3.4.1 von mehreren Seiten her ausführlich diskutiert.

Eine der ersten Fragen bei der Diskussion eines gegebenen stochastischen Prozesses ist die nach der Existenz und der Form stationärer Verteilungen. Es stellt sich heraus, dass die stationäre Verteilung des generischen periodisch getriebenen anharmonischen Oszillators derart außergewöhnliche Eigenschaften hat, dass sie einer eigenen Untersuchung wert ist. Hierzu wird im vierten Kapitel die Pauli-Mastergleichung für die Diagonalelemente des Dichteoperators betrachtet. Es wird sich zeigen, dass die stationäre Verteilung nicht der Bedingung vom detaillierten Gleichgewicht genügt und wesentlich vom Auftreten chaotischer Bereiche im entsprechenden klassischen Phasenraum geprägt ist.

Periodisch getriebene Systeme

Der Zustand eines Quantensystems ist gegeben durch einen normierten Vektor Ψ aus dem Hilbert-Raum H . Seine zeitliche Entwicklung beschreibt die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H \Psi \quad (1.1)$$

mit dem Hamilton-Operator H . Wir interessieren uns zunächst für die Eigenschaften von Systemen mit periodisch zeitabhängigem Hamilton-Operator $H \equiv H(t)$,

$$H(t) = H(t + T), \quad \forall t \in \mathbb{R}. \quad (1.2)$$

Hierbei ist t die Zeitvariable und T die Periode. Der Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ bildet den Systemzustand zur Zeit t_0 auf den Zustand ab, der sich bis zur Zeit t gemäß (1.1) daraus entwickelt:

$$\Psi(t) = U(t, t_0) \Psi(t_0). \quad (1.3)$$

1.1 Floquet-Theorie

Ausgangspunkt ist die diskrete Translationssymmetrie von $U(t, t_0)$:

$$U(t, t_0) = U(t + nT, t_0 + nT) \quad \forall n \in \mathbb{Z}. \quad (1.4)$$

Definiert man den Monodromieoperator $U = U(T, 0)$ [41], dann lässt sich $U(t, t_0)$ zerlegen in

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= U(t, nT) \circ U^{n-m} \circ U(mT, t_0) \\ &= U(t \Leftrightarrow nT, 0) \circ U^{n-m} \circ U^\dagger(t_0 \Leftrightarrow mT, 0) \end{aligned} \quad (1.5)$$

Die ganzen Zahlen n und m können dabei so gewählt werden, dass $0 \leq t \Leftrightarrow nT, t_0 \Leftrightarrow mT < T$ gilt. Der komplette Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ für alle t und t_0 ist somit bereits bestimmt durch $U(t, 0)$ für $0 \leq t < T$ und durch die ganzzahligen Potenzen von U .

Da U ein unitärer Operator in H ist, haben seine Eigenwerte $\exp(\pm i\varepsilon_j T/\hbar)$ den Betrag 1, und die reellen Größen ε_j , die nur modulo h/T bestimmt sind, werden Floquet-Indizes genannt. Wegen der Analogie zu den Energieeigenwerten autonomer Systeme ist synonym auch der Begriff Quasienergien gebräuchlich [42].

Ist $\{u_j(0)\}$ ein vollständiges orthonormales System von Eigenfunktionen von U , so gilt

$$U^m = \sum_j |u_j(0)\rangle e^{-i\varepsilon_j m T/\hbar} \langle u_j(0)| \quad (1.6)$$

Weiterhin bezeichnet man dann die durch

$$u_j(t) = e^{i\varepsilon_j t/\hbar} U(t, 0) u_j(0) \quad (1.7)$$

definierten T -periodischen Funktionen als Floquet-Funktionen. Damit lässt sich (1.5) auch in der Form

$$U(t, t_0) = \sum_j |u_j(t)\rangle e^{-i\varepsilon_j(t-t_0)/\hbar} \langle u_j(t_0)| \quad (1.8)$$

schreiben, und jede Lösung der Schrödinger-Gleichung (1.1) lässt sich bezüglich zeitunabhängiger Koeffizienten a_j entwickeln:

$$\Psi(t) = \sum_j a_j u_j(t) e^{-i\varepsilon_j t/\hbar}. \quad (1.9)$$

Diese Aussage wird in der Literatur [43, 44, 45] unter dem Titel *Floquet-Theorie* präsentiert. Ein vollständiges System (u_j) von Floquet-Funktionen zusammen mit den Indizes (ε_j) heißt Floquet-Basis.

Für numerische Zwecke bestimmt man den Monodromieoperator direkt durch Integration der Schrödinger-Gleichung über eine Periode bezüglich eines endlichen Basissatzes, und daraus durch Diagonalisierung der resultierenden Matrix die Floquet-Indizes und -Funktionen. Hierauf wird in Abschnitt 3.4.1 näher eingegangen.

1.1.1 Der erweiterte Hilbert-Raum

Für die mathematische Untersuchung des Spektrums ist der Floquet-Operator [46]

$$F = \pm i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + H(t) \quad (1.10)$$

nützlich. Mit ihm nimmt die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (1.1) die Form $F\Psi = 0$ an. Weiterhin definiert man den erweiterten Hilbert-Raum $F = L^2(\mathbb{T}) \otimes H$. Dabei steht das Symbol \otimes für das direkte Produkt und $L^2(\mathbb{T})$ ist der Raum der quadratintegrierbaren T -periodischen Funktionen auf \mathbb{R} . Das Skalarprodukt $\langle \cdot | \cdot \rangle_F$ für $u, v \in F$ ist definiert durch

$$\langle u | v \rangle_F = \frac{1}{T} \int_0^T \langle u(t) | v(t) \rangle_H dt, \quad (1.11)$$

dabei ist $\langle \cdot | \cdot \rangle_H$ das Skalarprodukt in H . Lösungen der Schrödinger-Gleichung (1.1) sind im Allgemeinen nicht T -periodisch und daher nicht im erweiterten Hilbert-Raum F enthalten. Im Folgenden

steht F für die Restriktion des Floquet–Operators (1.10) auf einen geeigneten Unterraum von F . Dann ist F selbstadjungiert bezüglich des Skalarprodukts (1.11), und die Bestimmung des Spektrums von F ist im folgenden Sinne äquivalent zur Bestimmung des Spektrums des Monodromieoperators U [47]:

(i) Wenn für $u \in F$ und $\varepsilon \in \mathbb{R}$ gilt

$$Fu = \varepsilon u, \quad (1.12)$$

dann ist $u(t)$ eine stetige, T -periodische Funktion von t in H und die Lösung $\Psi(t)$ der Schrödinger–Gleichung (1.1) zur Anfangsbedingung $\Psi(0) = u(0)$ hat die Form

$$\Psi(t) = e^{-i\varepsilon t/\hbar} u(t). \quad (1.13)$$

(ii) Umgekehrt, wenn

$$U\Psi_0 = e^{-i\varepsilon T/\hbar} \Psi_0, \quad (1.14)$$

dann ist

$$u(t) = e^{i\varepsilon t/\hbar} U(t, 0)\Psi_0 \quad (1.15)$$

die Eigenfunktion von F zum Eigenwert ε .

Hat $H(t)$ die Form von Gleichung (1.23) (siehe Abschnitt 1.1.3), dann gibt es für den erweiterten Hilbert–Raum F eine anschauliche physikalische Interpretation. In der Darstellung

$$F = \bigoplus_{m \in \mathbb{Z}} ([e^{i\omega m t}] \otimes H), \quad (1.16)$$

wobei $[\cdot]$ die lineare Hülle bezeichnet, kann $[e^{i\omega m t}] \otimes H$ jeweils als der Zustandsraum für (m Photonen)+(Teilchen) und $\Leftrightarrow i\hbar \partial/\partial t$ als der Photonenenergieoperator interpretiert werden [42, 46].

1.1.2 Floquet–Funktionen

Zwischen Paaren von Floquet–Funktionen und –Indizes (u, ε) gilt für alle $m \in \mathbb{Z}$ die folgende Beziehung:

$$Fu = \varepsilon u \quad \Leftrightarrow \quad F(u e^{im\omega t}) = (\varepsilon + m\hbar\omega)u. \quad (1.17)$$

Die Paare lassen sich also zu Äquivalenzklassen zusammenfassen. Im Hinblick auf die Analogie zur Physik von Kristallen, wo eine entsprechende Symmetrie für das Quasiimpulsspektrum gilt, spricht man auch von Quasienergie–Brillouin–Zonen. Im Folgenden indiziert j die verschiedenen Klassen und m die Repräsentanten. Gelegentlich wird die abkürzende Schreibweise $u_j \equiv u_{j,0}$ und $\varepsilon_j \equiv \varepsilon_{j,0}$ verwendet. Alle Repräsentanten einer Klasse j erhält man durch

$$u_{j,m}(t) = u_j(t) e^{im\omega t} \quad (1.18)$$

$$\varepsilon_{j,m} = \varepsilon_j + m\hbar\omega. \quad (1.19)$$

Es ist wichtig festzustellen, dass wegen

$$e^{-i\varepsilon_{j,m}t/\hbar} u_{j,m}(t) = e^{-i\varepsilon_{j,m'}t/\hbar} u_{j,m'}(t) \quad \forall m, m' \quad (1.20)$$

und Gleichung (1.13) alle Repräsentanten einer Klasse dieselbe Schrödinger–Wellenfunktion darstellen, so dass physikalische Größen nicht vom Index m abhängen. So enthält die Summe (1.9) jeweils nur einen Repräsentanten pro Klasse.

Weil F selbstadjungiert ist, sind Floquet–Funktionen zu verschiedenen Floquet–Indizes bezüglich $\langle \cdot | \cdot \rangle_F$ orthogonal, und ein System von Floquet–Funktionen lässt sich als Orthonormalsystem einrichten:

$$\langle u_{j,m} | u_{k,m'} \rangle_F = \delta_{jk} \delta_{mm'}. \quad (1.21)$$

Darüberhinaus sind die Floquet–Funktionen zu allen Zeiten t bezüglich des Skalarproduktes in H orthogonal [42]:

$$\langle u_{j,m}(t) | u_{k,m'}(t) \rangle_H = \delta_{jk} e^{i(m' - m)\omega t}. \quad (1.22)$$

Diese Gleichung rechnet man leicht nach,

$$\begin{aligned} \langle u_{j,m}(t) | u_{k,m'}(t) \rangle_H &= \left\langle e^{i\varepsilon_{j,m}t/\hbar} U(t,0) u_{j,m}(0) \mid e^{i\varepsilon_{k,m'}t/\hbar} U(t,0) u_{k,m'}(0) \right\rangle_H \\ &= e^{i(\varepsilon_{k,m'} - \varepsilon_{j,m})t/\hbar} \langle u_j(0) | u_k(0) \rangle_H. \end{aligned}$$

Nun sind aber $u_j(0) \equiv u_j(T)$ und $u_k(0) \equiv u_k(T)$ Eigenvektoren des unitären Operators U zu den Eigenwerten $\exp(i\varepsilon_j T/\hbar)$ und $\exp(i\varepsilon_k T/\hbar)$. Daher sind sie orthogonal bezüglich $\langle \cdot | \cdot \rangle_H$ wenn $\varepsilon_j \neq \varepsilon_k$. Für $\varepsilon_j = \varepsilon_k$ lassen sich die $u_j(0)$ wie üblich so einrichten, dass sie orthonormal sind.

1.1.3 Drei Beispiele

Im Rahmen dieser Arbeit interessieren Hamilton–Operatoren der Form

$$\begin{aligned} H(t) &= H_0 + \lambda x \cos \omega t \\ H_0 &= \frac{p^2}{2\mu} + V(x). \end{aligned} \quad (1.23)$$

H_0 ist der Hamilton–Operator eines (Quasi–)Teilchens in einem Potential. In typischen Anwendungen repräsentiert er die Dynamik eines kollektiven Freiheitsgrads eines größeren Systems, zum Beispiel die Vibrationsdynamik einer molekularen Bindung. Der zeitabhängige Term stellt die Einwirkung eines äußeren Feldes dar, beispielsweise eines Laserpulses, dessen elektrischer Feldvektor mit dem Dipolmoment des Oszillators wechselwirkt. Es folgen drei Beispiele:

Harmonischer Oszillator

$H_0 = p^2/2\mu + \frac{1}{2}\mu\omega_{\text{osz}}^2 x^2$ besitzt nur gebundene Zustände, und das Spektrum ist ein reines Punktspektrum mit äquidistanten Energieniveaux, $\sigma(H_0) = \{(j + \frac{1}{2})\hbar\omega_{\text{osz}} \mid j = 0, 1, \dots\}$. Die Floquet–Indizes von F sind, für $\omega \neq \omega_{\text{osz}}$, gegeben durch [48]

$$\varepsilon_j = \left(j + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_{\text{osz}} + \frac{\lambda^2}{4\mu(\omega^2 \Leftrightarrow \omega_{\text{osz}}^2)}. \quad (1.24)$$

Die dynamische Stark–Verschiebung der Oszillatorniveaux ist also exakt quadratisch in der Antriebsstärke λ und für jeden Zustand identisch. Das Spektrum von F hat die Gestalt

$$\sigma(F) = \sigma(H_0) + \omega\mathbb{Z} + \frac{\lambda^2}{4\mu(\omega^2 \Leftrightarrow \omega_{\text{osz}}^2)}. \quad (1.25)$$

$\sigma(F)$ ist also ebenfalls ein reines Punktspektrum und liegt gleichmäßig dicht in \mathbb{R} , wenn $\omega_{\text{osz}}/\omega$ irrational ist [49, 50].

Teilchen im unendlichen Kasten

Mit dem Potential

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } |x| \leq a \\ \infty & \text{für } |x| > a \end{cases} \quad (1.26)$$

besitzt H_0 ebenfalls ein reines Punktspektrum (z. B. [51])

$$\sigma(H_0) = \left\{ \frac{\pi^2 \hbar^2}{8\mu a^2} (j+1)^2 \mid j = 0, 1, \dots \right\},$$

und die Abstände $E_{j+1} - E_j$ der Eigenwerte von H_0 wachsen monoton mit j . Wenn $\pi^2 \hbar / (\mu \omega a^2)$ irrational ist, dann folgt aus einem Satz von Weyl [49], dass im Limes $\lambda \rightarrow 0$ das Spektrum des Floquet–Operators F gleichmäßig dicht in \mathbb{R} liegt. Das Teilchen im Kasten ist ein Beispiel für einen anharmonischen Oszillator, und allgemein wird in der Literatur zur Zeit intensiv die Frage diskutiert, wie das Spektrum des Floquet–Operators solcher anharmonischer Oszillatoren für den Fall endlicher Werte von λ aussieht. Das Spektrum $\sigma(F)$ ist zumindest dicht, die Abwesenheit eines kontinuierlichen Spektrums konnte bisher aber nicht bewiesen werden, und das Beispiel des δ -gekickten Rotators zeigt, dass sich für $\lambda > 0$ tatsächlich ein kontinuierliches Spektrum ausbilden kann [52].

Morse–Oszillator

Der eindimensionale Morse–Oszillator ist beschrieben durch den Hamilton–Operator

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} + D(1 - e^{-\beta x})^2. \quad (1.27)$$

Er ist ein häufig benutztes Modell zur Beschreibung der Schwingungen molekularer Bindungen [53, 54, 55, 56]. Das Spektrum von H_0 besteht aus einem Punktspektrum $\sigma_p(H_0)$ mit endlich vielen Energieeigenwerten [57]

$$E_j = \hbar \omega_M \left(j + \frac{1}{2} \right) \Leftrightarrow \frac{\hbar^2 \omega_M^2}{4D} \left(j + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{für } j = 0, 1, \dots, \left\lfloor \frac{2D}{\hbar \omega_M} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \right\rfloor \quad (1.28)$$

und einem Kontinuum $\sigma_c(H_0) =]D, \infty[$. Hierbei ist $\omega_M = \sqrt{2D\beta^2/\mu}$ und $[x]$ ist der ganzzahlige Anteil von x . Das Spektrum von F für verschwindende Feldstärke $\lambda = 0$ ist $\sigma(F_0) = (\sigma_p(H_0) \cup \sigma_c(H_0)) + \omega\mathbb{Z}$. Es enthält also die gesamte reelle Achse, mit diskreten eingebetteten Eigenwerten, die von den gebundenen Zuständen herrühren. Wenn die Feldstärke λ größer als 0 wird, dann werden aus diesen eingebetteten Eigenwerten komplexe Pole der Resolvente $R(z) = (z - F)^{-1}$ des Floquet–Operators mit negativen Imaginärteilen [47]. Dies bedeutet, dass die Floquet–Zustände eines periodisch getriebenen Morse–Oszillators metastabil sind: Selbst ein winzig kleines Feld führt, wenn es beliebig lange wirken darf, zur Dissoziation. Praktisch wirkt ein Laserfeld nur für eine endliche Weile auf ein Molekül ein. Wenn diese Zeit viel kleiner als die Lebensdauer der metastabilen Zustände ist, kann man die Imaginärteile der Polstellen vernachlässigen, die Floquet–Indizes als reell und die Floquet–Funktionen als gebunden betrachten [58].

1.1.4 Trunkierung

Wie wir in Abschnitt 1.1.3 an den Beispielen des harmonischen Oszillators und des unendlichen Kastenpotentials gesehen haben, hat man es bei periodisch getriebenen Oszillatoren, für die $V(x) \rightarrow \infty$ für $|x| \rightarrow \infty$ gilt, mit unendlich vielen Klassen von Floquet-Indizes und -Funktionen (ε_j, u_j) zu tun. Mit Hilfe numerischer Verfahren will man natürlich nur eine endliche Teilmenge davon bestimmen. Betrachten wir also den N -dimensionalen ($N < \infty$) Unterraum H_N von H , der von den unteren N Energieeigenfunktionen $|0\rangle, \dots, |N \Leftrightarrow 1\rangle$ von H_0 aufgespannt wird. Es sei P_N der Projektionsoperator von H auf H_N ,

$$P_N(H) = H_N, \quad P_N^2 = P_N. \quad (1.29)$$

Der trunkierte Hamilton-Operator $H_N(t)$ ist dann

$$H_N(t) = P_N H(t) P_N \quad (1.30)$$

und der zu $H_N(t)$ gehörende Floquet-Operator $F_N = H_N(t) \Leftrightarrow i\partial/\partial t$. Die Frage ist nun, was die Eigenwerte ε_N und Eigenvektoren u_N von F_N mit denen von F zu tun haben. Dazu sei vorausgesetzt, dass $H(t)$ speziell die in (1.23) angegebene Form hat. Dann gilt für die Differenz zwischen dem vollständigen und dem trunkierten Floquet-Operator

$$F \Leftrightarrow F_N = \left(H_0 + \lambda x \cos \omega t \Leftrightarrow i \frac{\partial}{\partial t} \right) \Leftrightarrow \left(P_N H_0 P_N + \lambda P_N x P_N \cos \omega t \Leftrightarrow i \frac{\partial}{\partial t} \right). \quad (1.31)$$

Wegen der Reduzibilität von H_0 vereinfacht sich dies zu

$$F \Leftrightarrow F_N = (1 \Leftrightarrow P_N) H_0 (1 \Leftrightarrow P_N) + \lambda \cos \omega t (P_N x (1 \Leftrightarrow P_N) + (1 \Leftrightarrow P_N) x). \quad (1.32)$$

Wegen $(1 \Leftrightarrow P_N) u_N = 0$ folgt daraus ein Ausdruck für $F u_N$,

$$F u_N = F_N u_N + \lambda \cos \omega t (1 \Leftrightarrow P_N) x u_N. \quad (1.33)$$

Nun betrachten wir die Darstellung von $u_N(t)$ bezüglich der gewählten Basis,

$$u_N(t) = \sum_{n=0}^{N-1} c_n(t) |n\rangle, \quad |u_N(t)| = 1, \quad (1.34)$$

und es ergibt sich

$$F u_N = \varepsilon_N u_N + \lambda \cos \omega t \sum_{n' \geq N} \sum_{n=0}^{N-1} |n'\rangle D_{n'n} c_n(t) \quad (1.35)$$

mit dem Dipolmatrizelement $D_{n'n} = \langle n' | x | n \rangle$. Trunkierter Eigenwert ε_N und Eigenvektor u_N sind eine gute Approximation eines Eigenwerts und Eigenvektors von F , wenn der zweite Term auf der rechten Seite hinreichend klein ist. Um dessen Norm abzuschätzen, stellen wir die folgende Forderung an u_N und an die Dipolmatrix: Es gibt eine Toleranz δ und ein k , $0 < k < N$, so dass

$$\begin{aligned} (i) \quad & \sum_{n=k}^{N-1} |c_n(t)|^2 < \delta \quad \forall t \\ (ii) \quad & \max \left\{ |D_{n'n}| \mid 0 \leq n < k, n' \geq N \right\} < \delta. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Die erste Bedingung bedeutet, dass u_N hinreichend im „unteren“ Bereich von H_N lokalisiert ist, die zweite, dass der Dipoloperator kaum zwischen diesem unteren Bereich und dem Komplement von H_N koppelt. Mit Hilfe elementarer Ungleichungen zeigt man

$$\left\| \cos \omega t \sum_{n' \geq N} \sum_{n=0}^{N-1} |n'\rangle D_{n'n} c_n(t) \right\|_F \leq \delta \left(1 + \max_{n < N \leq n'} |D_{n'n}| \right). \quad (1.37)$$

Die Qualität eines numerisch bestimmten trunkierten Satzes von Eigenfunktionen und Eigenwerten lässt sich nun auf die folgende Weise kontrollieren:

1. Man gibt N und k vor und bestimmt für jede Eigenfunktion jeweils den kleinsten Wert von δ , für den die beiden Bedingungen (i) und (ii) erfüllt sind. Dieser Wert gibt einen Hinweis auf die Güte dieser Eigenfunktion.

2. Man gibt N und δ vor und sucht den größtmöglichen Wert von k , für den die Bedingungen (i) und (ii) gleichzeitig für k orthonormale Eigenfunktionen erfüllt ist. Diese sind dann gute Approximationen von Eigenfunktionen des nicht trunkierten Operators F , während die $N \Leftrightarrow k$ anderen zu verwerfen sind. Will man mehr gute Eigenfunktionen, muß man N erhöhen.

1.2 Erweiterung der Floquet–Theorie auf Pulse

1.2.1 Adiabatensatz

Bisher wurden periodische Hamilton–Operatoren der Form (1.2) betrachtet. Bezogen auf Anwendungen, die ein Atom oder Molekül in einem Laserfeld beschreiben, bedeutet dies, dass Amplitude und Frequenz des Feldes konstant sind. Die Begriffe der Floquet–Theorie können jedoch auch auf Systeme angewendet werden, bei denen solche Parameter zeitlich variieren. Ein Beispiel dafür ist ein Molekül unter der Einwirkung eines Laserpulses, bei dem die optische Zykluszeit typischerweise in der Größenordnung einiger Femtosekunden und die Pulslänge bei einigen Hundert Femtosekunden liegt. Bei langsamer Variation der Parameter gilt ein effektiver Adiabatensatz, gemäß dem die Besetzungswahrscheinlichkeiten $|a_j|^2$ in Gleichung (1.9) invariant sind [59, 60].

Ist $\lambda(\tau)$ der sich mit der Zeit τ ändernde Parameter, dann nimmt die Eigenwertgleichung (1.12) ausführlich geschrieben die Form

$$F(\lambda)u(\lambda) = \varepsilon(\lambda)u(\lambda) \quad (1.38)$$

an. Um den Adiabatensatz zu formulieren, ist es nützlich, die folgende Gleichung zu betrachten:

$$i \frac{\partial}{\partial \tau} \Phi(\lambda(\tau), t) = F(\lambda(\tau)) \Phi(\lambda(\tau), t). \quad (1.39)$$

Φ ist eine Funktion mit Werten in H , die sowohl explizit, via t , wie auch implizit, via ihrer Abhängigkeit von λ , von der Zeit abhängt. Sie ist im Allgemeinen kein Element von F . Die doppelte Zeitabhängigkeit gestattet die Trennung der Zeitskalen der schnellen Periodizität und der langsamen Parametervariation. Die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger–Gleichung (1.1) zum Anfangswert $\Psi(t_0)$ kann aus der Lösung von Gleichung (1.39) zum Anfangswert $\Phi(\lambda(t_0), t_0) = \Psi(t_0)$ konstruiert werden, indem man $\Psi(t) = \Phi(\lambda(t), t)$ setzt. Gleichung (1.39) hat selbst die Form einer zeitabhängigen Schrödinger–Gleichung und lässt die Anwendung des üblichen Adiabatensatzes zu (siehe z. B. [61]): Mit der Anfangsbedingung

$$\Phi(\lambda(\tau), \cdot) \Big|_{\tau=0} = \sum_j a_j u_j(\lambda(0)) \quad (1.40)$$

und bei geeigneter Wahl der Phasen der normierten Eigenfunktionen $u_j(\lambda)$ konvergiert die Lösung von (1.39) für hinreichend langsame Parametergeschwindigkeit, das heißt im Grenzübergang $\max_\tau \|\partial\lambda/\partial\tau\| \rightarrow 0$ gegen

$$\Phi(\tau, \cdot) = \sum_j a_j \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \epsilon_j(\lambda(\tau')) d\tau' \right) u_j(\lambda(\tau)). \quad (1.41)$$

1.2.2 Zu den Voraussetzungen für den Adiabatensatz

Der Adiabatensatz in der obigen Form setzt voraus, dass die beteiligten Eigenwerte $\epsilon_j(\lambda)$ isoliert und nicht entartet sind. Wie wir in Abschnitt 1.1.3 gesehen haben, besitzt jedoch der Floquet-Operator von Systemen mit einem unendlichdimensionalen Hilbert-Raum typischerweise ein dichtes Spektrum. Betrachtet man den Graphen der Funktion, die jedem λ die zugehörigen Floquet-Indizes $\{\epsilon_{j,m}\}$ zuordnet, dann gibt es in der Nähe jedes Punktes ein Avoided Crossing [62]. Ein Teil eines solchen Graphen ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Er zeigt allerdings nur einen endlichen, trunkierten Satz von Floquet-Indizes und somit auch nur eine endliche Zahl von Avoided Crossings. Für Systeme mit einem unendlichdimensionalen Hilbert-Raum ist es im Allgemeinen nicht möglich, die Floquet-Indizes und -Funktionen zu nebeneinanderliegenden Parameterwerten λ und $\lambda + \delta\lambda$ einander so zuzuordnen, dass stetige Funktionen $u_{j,m}(\lambda)$ und $\epsilon_{j,m}(\lambda)$ entstehen. Das bedeutet, dass nicht nur die Voraussetzungen des Adiabatensatzes (in der oben dargestellten einfachen Form) verletzt sind, es wäre noch nicht einmal möglich, ihn zu formulieren. Tatsächlich machen sich auch die Autoren eines erst kürzlich erschienenen Artikels [63] darüber ernstlich Sorgen.

Die Lösung des Problems beruht darauf, dass die meisten, eventuell fast alle, Avoided Crossings gar nicht *dynamisch relevant* sind und daher vernachlässigt werden können [60, 62]. Der adiabatische Limes $\max_\tau \|\partial\lambda/\partial\tau\| \rightarrow 0$ darf nicht tatsächlich ausgeführt werden: $\|\partial\lambda/\partial\tau\|$ soll klein, aber endlich sein. So kann man genauer betrachten, was passiert, wenn die Parametervariation über ein Avoided Crossing führt: Die Landau-Zener-Übergangswahrscheinlichkeit hat die Form [59]

$$P_{i \rightarrow f} = \exp \left(\frac{\pi}{2\hbar} \frac{\delta\epsilon \delta\lambda}{\|\partial\lambda/\partial\tau\|} \right). \quad (1.42)$$

Hierbei ist $P_{i \rightarrow f}$ die Wahrscheinlichkeit für einen diabatischen Übergang von einem Floquet-Zustand in den anderen am Avoided Crossing beteiligten, $\delta\lambda$ die Breite des Avoided Crossings und $\delta\epsilon$ der minimale Abstand der Floquet-Indizes. Das Abstandsmaß dabei ist, wegen der Brillouin-Zonen-Struktur der Floquet-Indizes, eine Metrik auf dem Kreis. $\delta\epsilon$ und $\delta\lambda$ sind Eigenschaften des Floquet-Operators $F(\lambda)$. Die Parametergeschwindigkeit $\partial\lambda/\partial\tau$ hingegen ist eine zusätzliche, unabhängig von $F(\lambda)$ vorgegebene Größe. Ein Avoided Crossing ist nur dann dynamisch relevant, wenn der Exponent auf der rechten Seite der Gleichung (1.42) in der Größenordnung von \hbar ist. Im Grenzfall $\delta\epsilon \delta\lambda / \|\partial\lambda/\partial\tau\| \gg \hbar$ zerfällt das Avoided Crossing in zwei adiabatische Zweige ($P_{i \rightarrow f} \approx 0$), für $\delta\epsilon \delta\lambda / \|\partial\lambda/\partial\tau\| \ll \hbar$ in zwei diabatische ($P_{i \rightarrow f} \approx 1$). Somit lassen sich glatte Quasienergiehyperflächen konstruieren, die jeweils durch dynamisch relevante Avoided Crossings berandet und mit anderen Quasienergiehyperflächen verbunden sind. Für die Variation von λ innerhalb einer dieser Hyperflächen gilt der Adiabatensatz. Die Gesamtheit solcher Hyperflächen, die mit einem Anfangszustand dynamisch relevant verbunden sind, stellt einen –im Vergleich zur Ausgangssituation wesentlich reguläreren– effektiven Zustandsraum dar, der die interessierenden Prozesse zu beschreiben gestattet. Insbesondere können, da die dynamisch relevanten Avoided Crossings diskret liegen, Funktionen $u_{j,m}(\lambda)$ und $\epsilon_{j,m}(\lambda)$ konstruiert werden, die *stetig* in λ sind. Zu beachten ist, dass diese Kon-

struktion von der Wahl des Pfades $\lambda(\tau)$ abhängt, das heißt, zum Beispiel, von der Flankensteilheit der Pulsenvelope.

1.2.3 Bewegungsgleichung in der Floquet–Darstellung

Das Ziel ist nun die Formulierung einer Bewegungsgleichung in der Floquet–Darstellung für langsam modulierte, „fast periodische“ Systeme, das sind Systeme, deren Hamilton–Operator in der Form $H(\lambda(t), t)$ geschrieben werden kann, so dass $H(\lambda, t)$ für festgehaltenes λ strikt periodisch, $H(\lambda(t), t)$ aber im Allgemeinen nicht periodisch ist. λ steht dabei für Parameter, die „von außen“ zeitlich moduliert werden können. Ein Beispiel ist $H(\lambda(t), t) = H_0 + \lambda(t)D \cos \omega t$, hier steht $\lambda(t)$ für die Einhüllende der Laserlichtfeldstärke. Damit die Floquet–Darstellung eine physikalische Bedeutung hat, muss $\lambda(t)$ auf einer Zeitskala variieren, die langsam gegen die Periodenlänge ist. Der Ausdruck „Bewegungsgleichung in der Floquet–Darstellung“ bedeutet, dass der Systemzustand $\Psi(t)$ in der Floquet–Basis zum momentanen Wert des Parameters λ zur Zeit t entwickelt wird (siehe (1.9)) und eine Gleichung für die Entwicklungskoeffizienten a_j gesucht wird. Wie sich zeigen wird, ist diese Gleichung geschlossen lösbar, und somit kann der Zeitentwicklungsoperator in geschlossener Form angegeben werden. Die Motivation, eine Bewegungsgleichung in der Floquet–Darstellung aufzustellen, liegt darin, dass genau dieser Zeitentwicklungsoperator in Kapitel 2 zur Herleitung der reduzierten Dynamik des offenen Systems gebraucht wird.

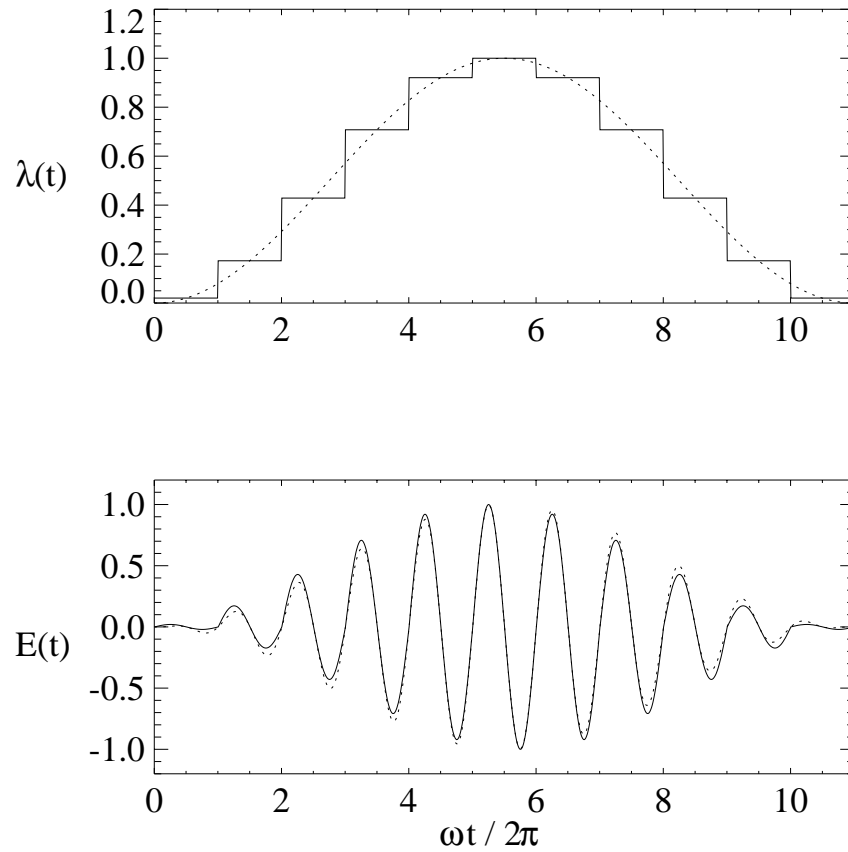
Es liegt zunächst nahe, davon auszugehen, dass der Parameter $\lambda(t)$ eine kontinuierliche Kurve im Parameterraum durchläuft. Die Zeitentwicklung von Ψ bis zur Zeit $t + dt$ setzt sich zusammen aus zwei Komponenten: Der schnelle Anteil, bestimmt durch die explizite periodische Zeitabhängigkeit von $H(\lambda, t)$, ist bereits in der Floquet–Basis absorbiert, und die Koeffizienten a_j in (1.9) werden dadurch nicht verändert. Der langsame Anteil ist bedingt durch die Zeitabhängigkeit der Basis. Liegt im Intervall $[\lambda(t), \lambda(t + dt)]$ kein dynamisch relevantes Avoided Crossing, dann kommt der Adiabatenansatz zur Anwendung, und bei der Parametervariation von $\lambda(t)$ nach $\lambda(t + dt)$ bleiben die Koeffizienten a_j erhalten. Beim Durchgang durch ein Avoided Crossing hingegen müssen die Koeffizienten geeignet transformiert werden.

Dieser Ansatz führt jedoch nicht sehr weit. Die Entscheidung, ob im Intervall $[\lambda(t), \lambda(t + \Delta t)]$ ein dynamisch relevantes Avoided Crossing liegt, kann in der Regel nur mit Hilfe numerischer Verfahren gefällt werden. Dazu müssen zumindest die Floquet–Indizes und –Funktionen an den Stellen $\lambda(t)$ und $\lambda(t + \Delta t)$ berechnet werden. Weiterhin muss, zur Anwendung von (1.41), $\lambda(t + \Delta t) \Leftrightarrow \lambda(t)$ hinreichend klein sein, so dass insgesamt Floquet–Basen für viele Werte von λ berechnet werden müssen. Dabei stellt sich aber sofort ein Kapazitätsproblem: Die numerische Berechnung der Floquet–Basis für ein N -dimensionales System für *einen* Wert von λ erfordert die N -malige Integration einer N -komponentigen Differentialgleichung über mindestens eine Periode T und die Diagonalisierung einer $N \times N$ -Matrix. Mit der Rechenleistung und dem Speicherplatz gegenwärtiger Rechner könnten also auf diese Weise nur äußerst einfache und kleine Systeme behandelt werden.

Andererseits: Die Abbildung, die die Expansionskoeffizienten a_j in Gleichung (1.9) bezüglich einer Floquet–Basis zum Parameter λ in die Koeffizienten bezüglich λ' zum gleichen Zeitpunkt t transformiert, ist einfach eine lineare Abbildung, die nur von λ , λ' und t abhängt. Wie im Folgenden gezeigt wird, lässt sie sich explizit angeben. Der Ausdruck gilt exakt für endliche Differenzen $\lambda' \Leftrightarrow \lambda$ und hängt nicht davon ab, ob irgendwelche Avoided Crossings auf dem Weg zwischen λ und λ' liegen. Nichts liegt näher, als anstelle einer kontinuierlichen Parametervariation den Parameter λ während endlicher Zeitintervalle als konstant zu betrachten und zwischen diesen Intervallen sprunghaft zu ändern.

Eine Rechtfertigung dieses Ansatzes wird in Abbildung 1.1 gezeigt. Das untere Diagramm zeigt

Abbildung 1.1



Oben: Kontinuierliche und stückweise konstante Enveloppe. Unten: Das resultierende Signal. Siehe auch Gleichung (1.43)

die Funktion

$$E(t) = \lambda(t) \sin \omega t, \quad (1.43)$$

wobei die gestrichelte Linie der Einhüllenden $\lambda(t) = \sin^2(\pi t/t_p)$ mit $t_p = 11(2\pi/\omega)$ und die durchgezogene Linie einer stückweise konstanten Approximation dieser Kurve entspricht. Der Unterschied zwischen den beiden Kurven für $E(t)$ liegt weit unter der experimentellen Unsicherheit bei der Präparation solcher Laserpulse. Modellvorhersagen sollten davon nicht abhängen. Es ist wohl auch müßig zu fragen, welche der beiden Kurven physikalisch realistischer ist.

Die Approximation in Abbildung 1.1 oben wurde so gewählt, daß die Sprünge von $\lambda(t)$ an den Nullstellen von $\sin \omega t$ erfolgen. Damit ist die Kurve $E(t)$ stetig.

Allgemein soll der Hamilton-Operator $H(t, \lambda)$ folgende Voraussetzungen erfüllen:

I. Für festgehaltenen Parameter λ ist H periodisch in der Zeit, $H(t, \lambda) = H(t + T_\lambda, \lambda)$ für alle $t \in \mathbb{R}$. Die Periode T_λ darf von λ abhängen.

II. Der Parameter λ ist eine stückweise konstante Funktion der Zeit. Sie ist beschrieben durch eine Folge von Sprungstellen s_1, s_2, \dots und Werten $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, so dass

$$\lambda(t) = \lambda_v \quad \text{für } t \in [s_{v-1}, s_v[, \quad v = 1, 2, \dots \quad (1.44)$$

III. An den Sprungstellen s_v ist $H(t, \lambda(t))$ stetig als Funktion von t , das heißt $H(\lambda_v, s_v) = H(\lambda_{v+1}, s_v)$. Weiterhin sollen die Geltungsbereiche $[s_{v-1}, s_v[$ etwas ausgedehnt werden können, so dass sie überlappen: $H(\lambda_v, s_v + \tau) \approx H(\lambda_{v+1}, s_v + \tau)$ für Zeiten τ , die der Zeitskala des zeitlichen Coarse–Graining entsprechen, das mit der Markov–Näherung verbunden ist (siehe Abschnitt 2.3.3). Die Parameterschritte $\lambda_v \Leftrightarrow \lambda_{v-1}$ dürfen also nicht zu drastisch und die Intervalle $[s_{v-1}, s_v[$ nicht zu kurz sein.

Zu jedem Wert von λ_v gehört nun eine orthonormale Floquet–Basis $(u_j^v)_j$ mit Floquet–Indizes $(\epsilon_j^v)_j$. Hier wie im Folgenden zählt der Index j die einzelnen Basisvektoren, während der Index v die verschiedenen Werte des Parameters λ_v nummeriert. Es ist nicht notwendig, dass ϵ_j^v und ϵ_j^{v+1} beziehungsweise u_j^v und u_j^{v+1} in irgendeiner Weise benachbart sind oder adiabatisch auseinander hervorgehen. Die Gleichung (1.9) lautet nun ausgeschrieben

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j a_j(t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \epsilon_j^v t\right) |u_j^v(t)\rangle \quad \text{für } t \in [s_{v-1}, s_v[. \quad (1.45)$$

Aus der Stetigkeitsbedingung

$$\lim_{t \nearrow s_v} \Psi(t) = \Psi(s_v) \quad (1.46)$$

folgt

$$a_k(s_v) = \sum_j Q_{kj}^v \left(\lim_{t \nearrow s_v} a_j(t) \right) \quad (1.47)$$

mit

$$Q_{kj}^v = \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} (\epsilon_k^{v+1} \Leftrightarrow \epsilon_j^v) s_v \right\} \langle u_k^{v+1}(s_v) | u_j^v(s_v) \rangle_H. \quad (1.48)$$

Die Lösung der Schrödinger–Gleichung zur Anfangsbedingung Ψ_0 zur Zeit s_0 ist also gegeben durch (1.45) mit

$$a_j(s_0) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \epsilon_j^1 s_0\right) \langle u_j^1(s_0) | \Psi_0 \rangle_H. \quad (1.49)$$

Innerhalb der Zeitintervalle $[s_{v-1}, s_v[$ sind die Koeffizienten $a_j(t)$ konstant, beim Überschreiten der Intervallgrenzen transformieren sie sich gemäß der Rekursionsformel (1.47). In diesem Sinne ist (1.47) die zu Anfang dieses Abschnittes gewünschte Bewegungsgleichung. Die zeitliche Entwicklung fast periodischer Systeme wird dadurch exakt –das heißt, nicht perturbativ– erfasst, und zwar auf eine

derart übersichtliche Weise, dass bewährte Methoden der Theorie offener Quantensysteme verwendet werden können, um solche Systeme an eine dissipative Umgebung anzukoppeln. Dazu mehr im Kapitel 2.

Das hier beschriebene „Treppenstufen–Verfahren“ lässt sich ohne weiteres auch numerisch implementieren. Zur Berechnung der Matrizen Q_{kj}^v werden nur die Floquet–Indizes ϵ_j^v und die Skalarprodukte der Floquet–Funktionen jeweils zu den Zeitpunkten s_v benötigt, siehe (1.48).

Zeitentwicklungsoperator

Das obige Ergebnis lässt sich auch mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators $U(t, s_0)$ formulieren. Er ist definiert durch

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, s_0) = H(t, \lambda(t)) U(t, s_0), \quad U(s_0, s_0) = 1 \quad (1.50)$$

und seine Floquet–Darstellung lautet

$$U(t, s_0) = \sum_{j,k} \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \epsilon_k^{v(t)} t \right\} |u_k^{v(t)}(t)\rangle R_{kj}^{v(t)} \langle u_j^1(s_0)|. \quad (1.51)$$

Hierbei ist $v(t)$ derjenige Index v , für den gilt $t \in [s_{v-1}, s_v]$. Die Matrix R^v ist das Matrixprodukt

$$R^v = Q^{v-1} Q^{v-2} \dots Q^1 \quad \text{für } v \geq 2 \quad (1.52)$$

und $R_{kj}^1 = \delta_{kj} \exp(\frac{i}{\hbar} \epsilon_j^1 s_0)$. Die Matrizen Q^v und R^v sind unitär. Die explizite Darstellung des Zeitentwicklungsoperators $U(t, t_0)$ für $t \geq t_0$ lautet

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= U(t, s_0) U^\dagger(t_0, s_0) \\ &= \sum_{j,k} \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \epsilon_k^{v(t)} t + \frac{i}{\hbar} \epsilon_j^{v(t_0)} t_0 \right\} |u_k^{v(t)}(t)\rangle S_{kj}^{v(t), v(t_0)} \langle u_j^{v(t_0)}(t_0)| \end{aligned} \quad (1.53)$$

mit den unitären Matrizen

$$S^{v,v'} = R^v \left(R^{v'} \right)^\dagger = Q^{v-1} Q^{v-2} \dots Q^{v'} \quad \text{für } v > v' \quad (1.54)$$

und $S^{v,v} = 1$.

Anwendung und Test

Schließlich soll anhand eines numerischen Beispiels gezeigt werden, dass die auf diese Weise berechnete Dynamik mit dem, was man durch direkte Integration der Schrödinger–Gleichung $i\hbar \partial \Psi / \partial t = H(t, \lambda(t)) \Psi$ mit einer kontinuierlichen Parametervariation $\lambda(t)$ erhält, mit großer Genauigkeit übereinstimmt. Abbildung 1.2 zeigt die Wellenfunktion eines Morse–Oszillators, der durch einen Laserpuls angeregt wird:

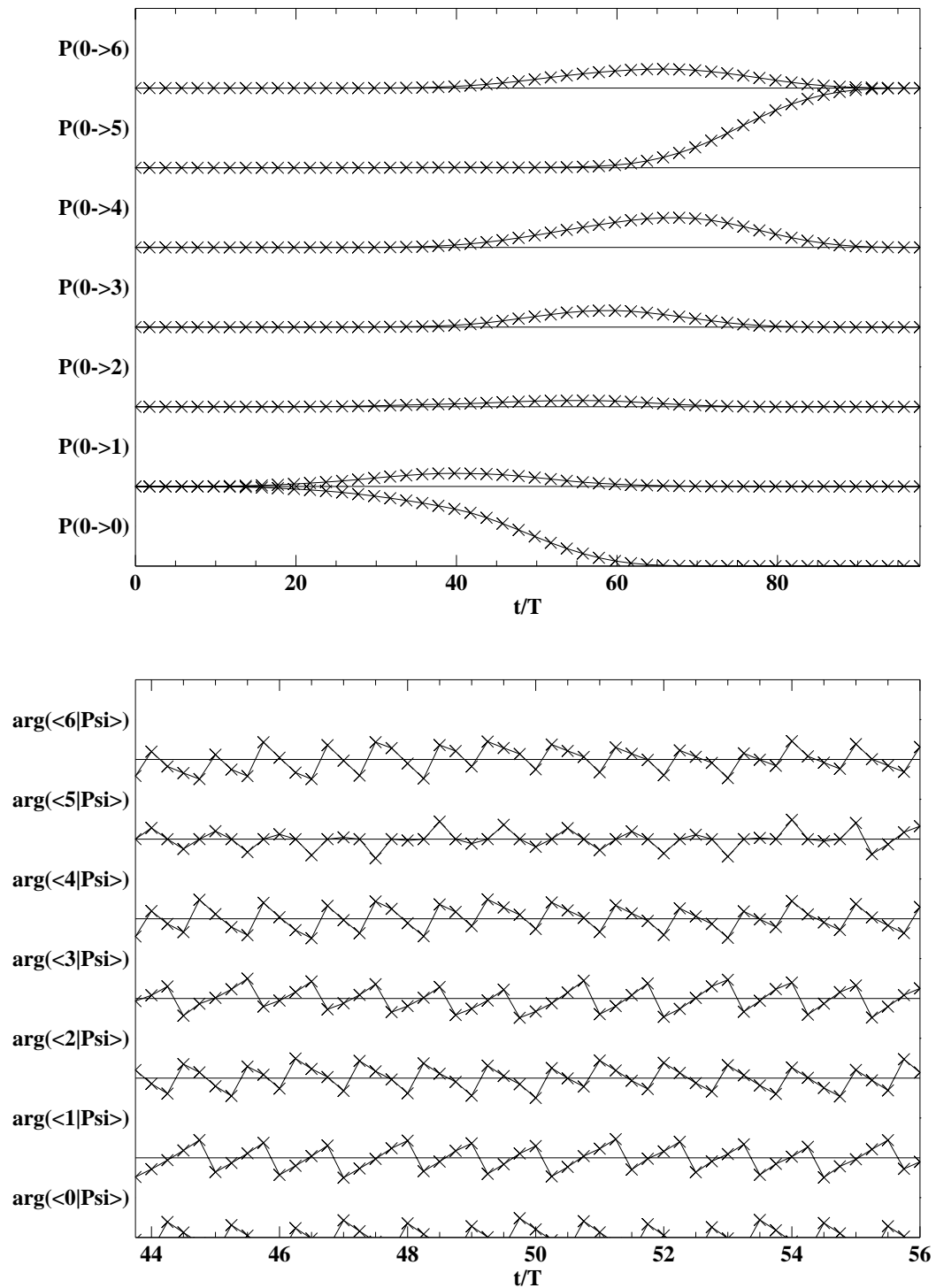
$$H(t, \lambda(t)) = \frac{p^2}{2\mu} + D(1 - e^{-\beta x})^2 + \lambda(t) q_e x \cos \omega t \quad (1.55)$$

$$\lambda(t) = \lambda_{\max} \sin^2 \frac{\pi t}{t_p}. \quad (1.56)$$

Die dabei verwendeten Parameter sind in der Tabelle 3.1 auf Seite 59 aufgelistet, wo dieses System zusätzlich mit Dissipation untersucht wird. Im Gegensatz zu (1.23) ist hier die Ladungseinheit aus λ herausgezogen. Der Morse–Oszillator mit diesen Parametern beschreibt die Vibrationsdynamik eines HF–(Flusssäure–)Moleküls. Die obere Hälfte von Abbildung 1.2 zeigt die Besetzungswahrscheinlichkeiten $P(0 \rightarrow n) = |\langle n | \Psi(t) \rangle|^2$ der untersten sieben Energieeigenzustände $|0\rangle, \dots, |6\rangle$, die untere Hälfte die Phasen $\arg(\langle n | \Psi(t) \rangle)$. Durch optimierte Pulsparameter (Länge und Stärke des Laserpulses) wird zum Beispiel eine selektive Anregung des fünften Energieeigenzustandes erzielt, wenn der Oszillator vorher im Grundzustand war [53, 54, 55, 56, 64, 39]. Die \times –Symbole markieren das Ergebnis der direkten Integration der Schrödinger–Gleichung mit kontinuierlicher Pulsenvelope, die durchgezogenen Linien das auf der Floquet–Darstellung basierenden Verfahrens, das eine Treppenstufenapproximation der Pulsenvelope verwendet. Die zeitliche Breite der Stufen ist T .

Der hier durchgeführte Vergleich lässt sich natürlich automatisieren. Er ist dann ein scharfer Test für das fehlerfreie Funktionieren der numerischen Routinen. In der im Zusammenhang mit der vorliegenden Dissertation erstellten Simulationssoftware wird dieser Test daher für einen vollständigen Satz von Anfangsbedingungen immer im Anschluss an die Berechnung einer Floquet–Basis durchgeführt. Er gewährleistet die korrekte Berechnung und programminterne Repräsentation der Floquet–Basis.

Abbildung 1.2



Test des in diesem Abschnitt vorgestellten Floquet-Verfahrens mit Treppenstufen-Pulsenvelope. \times : direkte Integration der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung mit kontinuierlicher Pulsenvelope. Durchgezogene Linien: Floquet-Verfahren.



Offene Quantensysteme

Im Kontext der offenen Quantensysteme interessiert man sich für die Dynamik eines Systems S_1 , das an eine Umgebung S_2 gekoppelt ist. S_2 agiert als ein Reservoir von Energie oder anderen extensiven Größen, die das System S_1 aufgrund der Wechselwirkung mit S_2 abgeben oder aufnehmen kann. S_2 ist so groß, dass sein Zustand sich durch die Wechselwirkung mit S_1 nicht merklich ändert. Für die Variablen von S_1 sind geschlossene Bewegungsgleichungen gesucht, die den Effekt der Umgebung in statistischer Weise berücksichtigen. S_1 wird wahlweise als offenes, reduziertes oder dissipatives System bezeichnet. In dieser Arbeit soll vorausgesetzt werden, dass sich S_2 im thermodynamischen Gleichgewicht in einer kanonischen Verteilung befindet. Die vorgestellten Konzepte und Methoden lassen sich aber auch auf andere Umgebungszustände verallgemeinern [65].

Eine Theorie offener Quantensysteme folgt in den Abschnitten 2.2 und 2.3. Zuvor werden in Abschnitt 2.1 die wichtigsten mathematischen Begriffe und Methoden im Zusammenhang mit der stochastischen Wellenfunktionsmethode zusammengestellt.

2.1 Markov-Prozesse im Hilbert-Raum

Zweck dieses Abschnitts ist die Festlegung einiger Begriffe und der Notation. Das Vorgehen richtet sich nach der mathematischen Standardliteratur [66, 67, 40]. Die Motivation ist, dass hierin durch die relative Neuheit und die Entstehungsgeschichte der stochastischen Wellenfunktionsmethode trotz ihrer weiten Verbreitung in der Literatur noch ein gewisses Defizit besteht [13, 14, 15, 16, 17, 35, 19, 68].

2.1.1 Integrationstheorie

Die stochastische Wellenfunktionsmethode benutzt Ensembles von Wellenfunktionen. Dies impliziert den Begriff von Erwartungswerten und von Wahrscheinlichkeitsverteilungen im komplexen separablen Hilbert-Raum $(H, \langle \cdot | \cdot \rangle)$. Der Erwartungswert einer Funktion $f : H \rightarrow \mathbb{R}$ ist

$$\mathbb{E}[f] = \int_{f(H)} f P'(df) = \int_H f(\psi) P(d\psi). \quad (2.1)$$

Gleichung (2.1) soll im Folgenden erläutert werden. Das Integral ist das *Lebesgue-Integral*. Damit es wohldefiniert ist, muss die Funktion f messbar sein, das heißt, Urbilder messbarer Mengen sind messbar. Der Begriff der Messbarkeit impliziert, dass im Definitions- und im Zielraum der Funktion f jeweils σ -Algebren festgelegt sind. Eine σ -Algebra ist eine nichtleere Teilmenge der Potenzmenge des Grundraums, die unter der Komplementbildung, abzählbaren Vereinigungen und Schnitten abgeschlossen ist. In topologischen Räumen, insbesondere also in H und in \mathbb{R} , gibt es immer eine *Borelsche σ -Algebra*, das ist die kleinste σ -Algebra, die alle offenen Mengen enthält. H und in \mathbb{R} sind sogar metrische Räume, und ihre Borelschen σ -Algebren werden durch die offenen Kugeln erzeugt.

Ein Maß P ist eine σ -additive Abbildung, die jeder Menge einer σ -Algebra eine positive reelle Zahl zuordnet. Ein *Wahrscheinlichkeitsmaß* ist normiert, so dass der ganze Raum den Wert 1 zugeordnet bekommt. Ein wichtiges Beispiel für ein Wahrscheinlichkeitsmaß ist das Dirac-Maß $\delta_\psi(\cdot)$, das an der Stelle ψ konzentriert ist:

$$\delta_\psi(B) = \begin{cases} 1, & \psi \in B \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad \forall B. \quad (2.2)$$

B steht dabei für Mengen aus der σ -Algebra. Das Maß P' im mittleren Term von (2.1) ist ein Maß in \mathbb{R} , integriert wird über die Bildmenge $f(H) \subset \mathbb{R}$. P' ist das Bildmaß von P , und es gilt $P'(dx) = P(f^{-1}(dx))$. Die Ausdrücke $d\psi$ und df stehen symbolisch für infinitesimale Elemente der jeweiligen σ -Algebra.

Um konkrete Wahrscheinlichkeitsmaße anzugeben, werden oft *Dichten* benutzt. Die Dichte des Wahrscheinlichkeitsmaßes P bezüglich des σ -endlichen Maßes μ ist eine messbare reellwertige Funktion p , so dass

$$P(B) = \int_B p(x) \mu(dx) \quad \forall B. \quad (2.3)$$

In der physikalischen Literatur nennt man das Referenzmaß μ auch *Volumenelement*.

Im \mathbb{R}^n wird die Verbindung zum *Riemann-Integral* durch die Auszeichnung eines besonderen Maßes, des *Lebesgue-Maßes* λ , hergestellt. Es ist definiert auf der Borelschen σ -Algebra und erfüllt insbesondere $\lambda([a_1, b_1] \times \cdots \times [a_n, b_n]) = \prod_{j=1}^n (b_j - a_j)$. Gewöhnlich schreibt man einfach $dx \equiv dx_1 \cdots dx_n$ anstelle von $\lambda(dx)$. Für fast überall stetige Integranden mit abgeschlossenem Träger ergeben das Lebesgue-Integral mit dem Lebesgue-Maß und das Riemann-Integral denselben Wert.

2.1.2 Kinematik: Wahrscheinlichkeitsverteilungen im projektiven Hilbert-Raum

Zusammenhang mit dem Dichteoperator

Zugelassen ist die Klasse der Wahrscheinlichkeitsverteilungen P , welche die folgenden beiden Bedingungen erfüllen:

I. Der zu P gehörende Kovarianzoperator $\rho_P : H \rightarrow H$, definiert durch

$$\langle \phi_1 | \rho_P | \phi_2 \rangle = \int_H \langle \phi_1 | \psi \rangle \langle \psi | \phi_2 \rangle P(d\psi) \quad \forall \phi_1, \phi_2 \in H \quad (2.4)$$

existiert und erfüllt die Bedingungen, die an einen Dichteoperator gestellt werden.

II. P ist phasenunabhängig und auf der Oberfläche der Einheitskugel $S = \{\psi \in H \mid \|\psi\|^2 = 1\}$ lokalisiert:

$$\begin{aligned} P(B) &= P(e^{i\chi} B) & \forall B \in \mathcal{B}, \chi \in \mathbb{R}, \\ P(B) &= P(B \cap S) & \forall B \in \mathcal{B}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Hier wie im Folgenden steht B für die Borelsche σ –Algebra über H . Die Bedingung II bedeutet, dass man P mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung im projektiven Hilbert–Raum identifizieren kann.

Zu jedem selbstadjungierten Operator $A : H \rightarrow H$ lässt sich nun die stetige Funktion $f_A : H \rightarrow \mathbb{R}$ definieren,

$$f_A(\psi) = \langle \psi | A | \psi \rangle. \quad (2.6)$$

Damit gilt die folgende Gleichung, welche die zentrale Aussage dieses Abschnitts enthält:

$$\text{Tr}(A \rho_P) = \int_H f_A(\psi) P(d\psi). \quad (2.7)$$

Auf der rechten Seite von (2.7) steht der *wahrscheinlichkeitstheoretische Erwartungswert* (2.1), der also gleich dem *quantenmechanischen Erwartungswert* $\text{Tr}(A \rho_P)$ der Observablen A ist.

Verteilungen, die die Bedingungen I und II erfüllen, sowie die Gleichung (2.7) finden sich bereits in den Referenzen [69, 70, 71, 72], der physikalische Kontext ist dort jedoch ein anderer als hier.

Existenz

Da ρ_P bereits per Konstruktion positiv und selbstadjungiert ist, ist die erste Bedingung äquivalent zur Normierung

$$\text{Tr} \rho_P = \int_H |\psi|^2 P(d\psi) = 1. \quad (2.8)$$

Die zweite Bedingung ist keine wesentliche Einschränkung. Ist eine Verteilung P gegeben, die die Bedingung I, aber nicht die Bedingung II erfüllt, so lässt sich die Phaseninvarianz erreichen durch

$$\overset{o}{P}(B) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\chi P(e^{i\chi} B), \quad (2.9)$$

und die zugehörigen Kovarianzoperatoren sind gleich, $\rho_P = \rho_{\overset{o}{P}}$. Im Prinzip kann man dann daraus auch eine Verteilung konstruieren, die auf der Einheitskugeloberfläche lokalisiert ist und die wiederum den gleichen Kovarianzoperator hat. Möchte man mit nicht normierten Wellenfunktionen ψ arbeiten, ist es jedoch praktischer, die Definition (2.4) zu ersetzen durch

$$\langle \phi_1 | \rho_P | \phi_2 \rangle = \int_H \frac{\langle \phi_1 | \psi \rangle \langle \psi | \phi_2 \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} P(d\psi) \quad \forall \phi_1, \phi_2 \in H \quad (2.10)$$

und (2.6) durch

$$f_A(\psi) = \frac{\langle \psi | A | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (2.11)$$

Ein Beispiel für eine Verteilung, welche die Bedingungen I und II erfüllt, ist die phaseninvariante Version $\overset{o}{\delta}_\psi(B)$ des Dirac-Maßes (2.2),

$$\overset{o}{\delta}_\psi(B) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\chi \delta_\psi(e^{i\chi}B) \quad (2.12)$$

mit $|\psi|^2 = 1$. Alle Verteilungen, die im Rahmen dieser Arbeit eine Rolle spielen, werden als normierte Linearkombinationen von solchen phaseninvarianten Dirac-Maßen darstellbar sein, die Einführung von Dichten und damit eines Referenzmaßes („Volumenelementes“) ist nicht notwendig.

Gelegentlich wird die folgende Notation nützlich sein:

$$\mathbb{1}_B(\psi) \equiv \delta_\psi(B), \quad \overset{o}{\mathbb{1}}_B(\psi) \equiv \overset{o}{\delta}_\psi(B). \quad (2.13)$$

$\mathbb{1}_B(\cdot)$ ist die Indikatorfunktion der Menge B .

Varianzen

Es sei ausdrücklich betont, dass die Vorgabe eines Dichteoperators ρ_P zusammen mit den Bedingungen I und II die Verteilung P *nicht* eindeutig festlegt. Dies ist ein Ausdruck der Tatsache, dass die Verteilung P mehr Information enthält als der Dichteoperator ρ_P . Ein Beispiel dafür ist das Folgende.

Die quantenstatistische Varianz einer Observablen A wird mit Hilfe des Dichteoperators ρ definiert als

$$\text{Var}(A) = \langle A^2 \rangle_\rho \Leftrightarrow \langle A \rangle_\rho^2 = \text{Tr}(A^2 \rho) \Leftrightarrow (\text{Tr} A \rho)^2. \quad (2.14)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (2.6) und (2.7) lässt sich dies auch schreiben als

$$\text{Var}(A) = \text{E}[f_{A^2}] \Leftrightarrow \text{E}[f_A]^2. \quad (2.15)$$

Die quantenmechanische Varianz von A im reinen Zustand ψ ist

$$(\Delta A)^2(\psi) = \langle \psi | A^2 | \psi \rangle \Leftrightarrow \langle \psi | A | \psi \rangle^2 = f_{A^2}(\psi) \Leftrightarrow f_A^2(\psi). \quad (2.16)$$

Der Mittelwert von $(\Delta A)^2(\psi)$ über das Ensemble, das durch die Verteilung P beschrieben wird, ist

$$\text{Var}_1(A) = \text{E}[f_{A^2} \Leftrightarrow f_A^2] = \int_H (\Delta A)^2(\psi) P(d\psi). \quad (2.17)$$

Eine entsprechende Gleichung ohne den dritten Term, das Integral, findet sich bei Gisin und Percival [36, 73], und von Wiseman [74] wurde diese Größe im Zusammenhang mit der stochastischen Dynamik eines kontinuierlich beobachteten Lasers betrachtet.

Die übliche stochastische Varianz der Zufallsvariablen f_A ist

$$\text{Var}_2(A) \equiv \text{Var}(f_A) = \text{E}[f_A^2] \Leftrightarrow \text{E}[f_A]^2, \quad (2.18)$$

und damit gilt die bemerkenswerte Aussage [75, 76]:

$$\text{Var}(A) = \text{Var}_1(A) + \text{Var}_2(A). \quad (2.19)$$

Somit lässt sich die quantenstatistische Varianz $\text{Var}(A)$ in zwei Beiträge zerlegen: $\text{Var}_1(A)$ mißt die mittlere Abweichung des Ensembles von Eigenzuständen von A . $\text{Var}_1(A)$ ist 0, wenn alle Wellenfunktionen, die mit nichtverschwindender Wahrscheinlichkeit im Ensemble vorhanden sind, Eigenzustände von A sind. $\text{Var}_2(A)$ mißt die Streuung des Ensembles. $\text{Var}_2(A)$ ist 0, wenn alle Repräsentanten des Ensembles im gleichen reinen Zustand sind, der nicht notwendigerweise ein Eigenzustand von A zu sein braucht.

Bemerkenswert daran ist, dass diese Zerlegung nur durch die Einführung des Konzepts der Wahrscheinlichkeitsverteilungen im Hilbert-Raum möglich wird. Alleine mit dem Dichteoperator lassen sich $\text{Var}_1(A)$ und $\text{Var}_2(A)$ gar nicht definieren. Eine interessante Anwendung findet sich zum Beispiel in einem (speziellen) dynamischen Modell für den quantenmechanischen Messprozess [77]. Die beiden Varianzanteile $\text{Var}_1(A)$ und $\text{Var}_2(A)$ als Funktionen der Zeit verfolgen den Übergang von quantenmechanischer zu klassischer Wahrscheinlichkeit während der Messung einer Observablen A [76]. Die Ensemble-Varianz Var_2 tritt auch auf im Zusammenhang mit stochastischen Simulationen (siehe Kapitel 3). Der Standardfehler des Mittelwerts der Simulationsergebnisse ist nichts weiter als der Schätzer für Var_2 , dividiert durch die Wurzel des Stichprobenumfangs [35].

2.1.3 Dynamik: Markov-Prozesse im Hilbert-Raum

Ein stochastischer Prozess ist eine Menge von Zufallsvariablen $(\Psi(t))_{t \in J}$ mit einer Indexmenge $J \subset \mathbb{R}$. Im Folgenden ist $J = [0, \infty[$. Ein Markov-Prozess ist ein stochastischer Prozess, der die folgende Eigenschaft erfüllt:

$$P[\Psi(t) \in B | \Psi(t_1), \dots, \Psi(t_n)] = P[\Psi(t) \in B | \Psi(t_n)] \quad \forall B \in \mathcal{B} \quad (2.20)$$

für alle endlichen Mengen von Zeitpunkten $\{t_1, \dots, t_n\}$ mit $t \geq t_n \geq t_{n-1}, \dots, t_1$. In Worten heißt dies, dass alle Information über das Verhalten des Prozesses in der Zukunft bereits in dem gegenwärtigen Zustand enthalten und die Vergangenheit „vergessen“ ist.

Übergangswahrscheinlichkeiten

Ein Markov-Prozess ist vollständig charakterisiert durch eine Anfangsverteilung, also die Verteilung von Ψ_0 , und die Übergangswahrscheinlichkeit $T(B, t | \psi, t_0)$, eine Funktion der Zeitvariablen $t \geq t_0$, von $\psi \in H$ und $B \in \mathcal{B}$, die die folgenden Bedingungen erfüllt [40]:

1. Für feste Werte von t_0 und t ist T ein Markov-Kern.
2. Für alle t_0, ψ, B ist $T(B, t_0 | \psi, t_0) = \mathbb{1}_B(\psi)$ (vgl. (2.13)).
3. Für $t \geq t_0$ ist

$$\mathbb{E}[\mathbb{1}_B(\Psi_t) | \Psi(t_0) = \psi] = T(B, t | \psi, t_0). \quad (2.21)$$

Ein *Markov-Kern* ist eine Abbildung $K : \mathcal{B} \times H \rightarrow [0, \infty]$, die im ersten Argument ein Wahrscheinlichkeitsmaß und im zweiten Argument messbar ist [66]. Die gemäß der Vorschrift

$$\mathbb{E}[\mathbb{1}_B \Phi] = K(B, \Psi) \quad \forall B \in \mathcal{B} \quad (2.22)$$

definierte Abbildung einer Zufallsvariable Ψ auf eine andere Zufallsvariable Φ entspricht der Faltung mit dem Kern K . Ein trivialer Spezialfall ist der *Diracsche Kern* $K_{\text{Dirac}}(B, \psi) = \delta_\psi(B)$, die Faltung mit dem Diracschen Kern entspricht einfach der Identitätsabbildung.

Gemäß Bedingung 3 ist $T(B, t | \psi, t_0)$ die Wahrscheinlichkeit, dass $\Psi(t)$ in der Menge B liegt, wenn $\Psi(t_0)$ den Wert ψ angenommen hat. Somit legt T die Verteilung von $\Psi(t)$ bei Kenntnis des Wertes von $\Psi(t_0)$ fest.

Chapman-Kolmogorov-Gleichung

Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich hintereinanderschalten: Die Übergangswahrscheinlichkeit von t_0 nach t muß gleich sein der Summe aller Übergangswahrscheinlichkeiten, die von t_0 über eine beliebige Zwischenstelle t' , $t_0 \leq t' \leq t$, nach t führen. Dies wird ausgedrückt in der Chapman-Kolmogorov-Gleichung

$$T(B, t | \psi, t_0) = \int_H T(B, t | \varphi, t') T(d\varphi, t' | \psi, t_0) \quad \forall t' : t_0 \leq t' \leq t. \quad (2.23)$$

Differentielle Formulierung: Halbgruppen und Generatoren

Besonders elegant und –wie sich im Abschnitt 2.3 noch zeigen wird– nützlich ist die differentielle Formulierung der Dynamik von Markov-Prozessen, das heißt in Form einer Differentialgleichung in der Zeit. Die Übergangswahrscheinlichkeiten eignen sich selbst nicht zu einer differentiellen Formulierung, da man die Struktur eines Banach-Raums benötigt, um ableiten zu können, Übergangswahrscheinlichkeiten aber noch nicht einmal zu einem Vektorraum gemacht werden können. Man bedient sich daher des Banach-Raumes $F(H)$, das ist die Menge aller reellwertigen beschränkten messbaren Funktionen $f : H \rightarrow \mathbb{R}$.

Eine zunächst sehr anschauliche Möglichkeit besteht darin, die Dichten von Übergangswahrscheinlichkeiten zu betrachten [78]. Als Funktion des Zielzustands ist die Dichte von $T(B, t | \psi, t_0)$ ein Element von $F(H)$. Da Wahrscheinlichkeitsdichten normiert sein müssen, sind Differentialgleichungen für sie immer unter der Nebenbedingung zu lösen, dass die Norm erhalten bleibt.

Ein etwas abstrakterer Weg beruht auf der Feststellung, dass die Kenntnis des Erwartungswertes $E[f(\Psi)]$ für alle $f \in F(H)$ gleichbedeutend mit der Kenntnis der gesamten Verteilung von Ψ ist. Man definiert die Abbildung $Q_{t_0, t} : F(H) \rightarrow F(H)$ für $t \geq t_0$ durch [40]

$$(Q_{t_0, t} f)(\psi) = E[f(\Psi(t)) | \Psi(t_0) = \psi]. \quad (2.24)$$

$(Q_{t_0, t} f)(\psi)$ ist der bedingte Erwartungswert von f zur Zeit t , gegeben die Anfangsbedingung ψ zur Zeit t_0 . Aus (2.21) folgt auch

$$(Q_{t_0, t} f)(\psi) = \int_H f(\varphi) T(d\varphi, t | \psi, t_0) \quad (2.25)$$

und daher ist die Kenntnis von $Q_{t_0, t}$ äquivalent zur Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeit. Die Chapman-Kolmogorov-Gleichung (2.23) kann man nun äquivalent mit Hilfe dieser Abbildungen formulieren:

$$Q_{t_0, t'} Q_{t', t} = Q_{t_0, t}. \quad (2.26)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit $T(B, t | \psi, t_0)$ bildet eine Anfangsbedingung zur Zeit t_0 auf eine Verteilung zum späteren Zeitpunkt t ab. Die Abbildung $Q_{t_0, t}$ hingegen bildet eine Funktion, deren Erwartungswert zur Zeit t man wissen will, auf eine Funktion, die als Argument die Anfangsbedingung zur früheren Zeit t_0 hat, ab. In diesem Sinne wirkt T vorwärts und Q rückwärts in der Zeit. Die gewählte Reihenfolge der Zeitindizes ist konsistent mit der üblichen Konvention, dass Verknüpfungen von Abbildungen von rechts nach links ausgewertet werden.

Wenn die Übergangswahrscheinlichkeiten zeittranslationsinvariant sind, also nur von $\tau = t \Leftrightarrow t_0$ abhängen, dann kann man $Q_\tau \equiv Q_{t_0, \tau}$ schreiben, die Chapman–Kolmogorov–Gleichung nimmt die Form

$$Q_\sigma Q_\tau = Q_{\sigma+\tau}, \quad \sigma, \tau \in \mathbb{R}_+ \quad (2.27)$$

an und die Abbildungen Q_τ bilden eine Halbgruppe. Der Generator dieser Halbgruppe ist die Ableitung von Q_τ an der Stelle $\tau = 0$,

$$G = \lim_{\tau \searrow 0} \frac{Q_\tau - 1}{\tau}. \quad (2.28)$$

Genauer gesagt hat man die Grenzwertgleichung

$$\lim_{\tau \searrow 0} \left\| \frac{1}{\tau} (Q_\tau f - f) - Gf \right\| = 0 \quad (2.29)$$

zu betrachten. Der Definitionsbereich von G ist die Teilmenge von $F(H)$, für die diese Gleichung erfüllt werden kann.

Im Folgenden benötigen wir die Verallgemeinerung des Begriff des Generators auf den nicht zeittranslationsinvarianten Fall,

$$G_{t_0} = \lim_{t \searrow t_0} \frac{Q_{t_0, t} - 1}{t - t_0}. \quad (2.30)$$

Grundsätzlich kann man nicht zeittranslationsinvariante Übergangswahrscheinlichkeiten immer zurückführen auf den zeittranslationsinvarianten Fall, dadurch, dass man den Zustandsraum H mit Zuständen Ψ auf den Raum $H \times J$ mit Zuständen (Ψ, t_0) erweitert. Um die Notation übersichtlich zu halten, wird die Abhängigkeit von t_0 aber im Folgenden wie in (2.30) explizit und getrennt von der Zustandsvariable notiert.

Kolmogorov–Rückwärts– und Kolmogorov–Vorwärts–Gleichung

Die Spezifikation des Generators G_t genügt, um den Prozess eindeutig festzulegen. Die Abbildung $Q_{t_0, t}$ genügt nämlich den folgenden Differentialgleichungen

$$\frac{d}{dt} Q_{t_0, t} = Q_{t_0, t} G_t \quad (2.31)$$

$$\frac{d}{dt_0} Q_{t_0, t} = \Leftrightarrow G_{t_0} Q_{t_0, t} \quad (2.32)$$

mit der Anfangsbedingung $Q_{t_0, t_0} = 1$. Der Beweis erfolgt einfach durch Benutzung der Definition (2.30) und der Chapman–Kolmogorov–Gleichung (2.26). Die Gleichung (2.31) heißt Kolmogorov–Vorwärts–Gleichung, (2.32) heißt Kolmogorov–Rückwärts–Gleichung. Im zeittranslationsinvarianten Fall reduzieren sich die Gleichungen (2.31) und (2.32) auf [40]

$$\frac{d}{d\tau} Q_\tau = G Q_\tau = Q_\tau G, \quad Q_0 = 1. \quad (2.33)$$

Mit (2.25) kann man die Kolmogorov–Rückwärts–Gleichung auch für die Übergangswahrscheinlichkeit T formulieren,

$$\frac{d}{dt_0} T(B, t | \Psi, t_0) = \Leftrightarrow G_{t_0} T(B, t | \Psi, t_0). \quad (2.34)$$

Der Generator $G_{t_0} : F(H) \rightarrow F(H)$ wirkt auf die ψ -Abhängigkeit von T .

Wenn die Übergangswahrscheinlichkeit eine Dichte p^T bezüglich eines Volumenelements $d\phi$ (vgl. Abschnitt 2.1.1) hat,

$$T(d\phi, t | \psi, t_0) = p^T(\phi, t | \psi, t_0) d\phi \quad (2.35)$$

und außerdem die zu G_t bezüglich des Skalarprodukts $\langle f | g \rangle_{F(H)} = \int_H f(\phi) g(\phi) d\phi$ Adjungierte G_t^\dagger existiert, ergibt sich aus (2.31) die Kolmogorov–Vorwärts–Gleichung für p^T [79]

$$\frac{d}{dt} p^T(\phi, t | \psi, t_0) = G_t^\dagger p^T(\phi, t | \psi, t_0). \quad (2.36)$$

G_t^\dagger wirkt auf die ϕ -Abhängigkeit von p^T .

Die Attribute „Rückwärts“ und „Vorwärts“ stammen daher, dass in (2.36) bei festgehaltener Anfangsbedingung ψ die Zeitentwicklung nach vorwärts betrachtet wird, während (2.34) bei festgehaltener Endbedingung das Verhalten von T in Richtung Vergangenheit festschreibt.

In Anwendungen in der physikalischen Literatur ist die Kolmogorov–Vorwärts–Gleichung sehr beliebt, weil sie den anschaulichsten Zugang zur differentiellen Formulierung von Markov–Prozessen bietet. Wir betrachten nun drei wichtige Beispiele.

Deterministische Prozesse

Die deterministische zeitliche Entwicklung eines Systems gemäß einer Gleichung der Form

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H(t) \psi(t) \quad (2.37)$$

lässt sich auch als deterministischer Markov-Prozess auffassen. Ziel dieses Abschnitts ist die Herleitung des Generators G . Dazu definieren wir zunächst einen Operator $\Phi(t, t_0)$

$$\Phi(t, t_0) = \exp \left(\overset{i(t \Leftrightarrow t_0)}{\Leftrightarrow} \frac{1}{\hbar} H(t_0) \right). \quad (2.38)$$

Ist $\psi(t)$ die Lösung von (2.37) zur Anfangsbedingung ψ_0 zur Zeit t_0 , dann gilt

$$\psi(t) = \Phi(t, t_0) \psi_0 + O((t \Leftrightarrow t_0)^2). \quad (2.39)$$

$\Phi(t, t_0)$ erzeugt die Übergangswahrscheinlichkeit

$$T(B, t | \psi, t_0) = \mathbb{1}_B(\Phi(t, t_0) \psi) = \delta_{\Phi(t, t_0) \psi}(B). \quad (2.40)$$

Auf der rechten Seite stehen zwei alternative Schreibweisen für das Dirac–Maß auf dem Punkt $\Phi(t, t_0) \psi$. Durch Einsetzen von (2.40) in (2.25) erhält man $Q_{t_0, t}$,

$$(Q_{t_0, t} f)(\psi) = f(\Phi(t, t_0) \psi) \quad \forall f. \quad (2.41)$$

Der Generator des deterministischen Markov–Prozesses ist somit, nach Gleichung (2.30),

$$(G_{t_0}^L f)(\psi) = f'(\psi) \left(\frac{d\psi}{dt} \right) \Big|_{t=t_0} = \overset{i}{\Leftrightarrow} \frac{1}{\hbar} f'(\psi) (H(t_0) \psi). \quad (2.42)$$

Hierbei ist $f'(\psi_0) : H \rightarrow H$ die Ableitung von f an der Stelle ψ_0 , also die lineare Abbildung, die

$$f(\psi) = f(\psi_0) + f'(\psi_0)(\psi \Leftrightarrow \psi_0) + O((\psi \Leftrightarrow \psi_0)^2) \quad (2.43)$$

erfüllt. Der Index L für $G_{t_0}^L$ hat seinen Namen daher, dass die Kolmogorov-Vorwärts-Gleichung (2.36) mit $G_{t_0}^L$ nichts anderes als die Liouville-Gleichung für den von der Schrödinger-Gleichung (2.37) erzeugten Fluss ist [78].

In der hier gegebenen Darstellung ist der Zustandsraum des Prozesses der Vektorraum H . Allgemeiner ist natürlich auch eine Formulierung auf differenzierbaren Mannigfaltigkeiten möglich. Der Generator G ist dann gerade dasjenige Vektorfeld, das den Fluss der deterministischen Bewegung erzeugt [40, 80].

Sprungprozesse

Markovsche Sprungprozesse sind dadurch charakterisiert, dass die Übergangswahrscheinlichkeit das folgende Kurzzeitverhalten hat:

$$T(B, t_0 + \tau | \psi, t_0) \approx (1 \Leftrightarrow \tau \Gamma(\psi)) \delta_\psi(B) + \tau \Gamma(\psi) K(B, \psi). \quad (2.44)$$

Hierbei ist K ein Markov-Kern, das heißt, $K(B, \psi)$ ist messbar als Funktion von ψ und eine Wahrscheinlichkeitsmaß als Funktion von B . Γ heißt die totale Sprungrate und ist eine Funktion $\Gamma : H \rightarrow \mathbb{R}_0^+$. Die Gleichung (2.44) besagt, dass bei gegebenem Anfangszustand ψ nach der Zeit τ mit der Wahrscheinlichkeit $1 \Leftrightarrow \tau \Gamma(\psi)$ immer noch der Zustand ψ vorliegt, dass also kein Sprung stattgefunden hat, während mit der komplementären Wahrscheinlichkeit $\tau \Gamma(\psi)$ ein Sprung stattgefunden hat, dessen Sprungziel gemäß K verteilt ist. Durch Einsetzen von (2.44) in (2.25) erhält man

$$(Q_{t_0, t_0 + \tau} f)(\psi) = f(\psi) \Leftrightarrow \tau \Gamma(\psi) \left\{ \int_H f(\phi) K(d\phi, \psi) \Leftrightarrow f(\psi) \right\} + O(\tau^2) \quad \forall f. \quad (2.45)$$

und somit den Generator des Sprungprozesses

$$(G_{t_0}^J f)(\psi) = \Gamma(\psi) \left\{ f(\psi) \Leftrightarrow \int_H f(\phi) K(d\phi, \psi) \right\} \quad \forall f. \quad (2.46)$$

Oft schreibt man den Generator auch in der symmetrischeren Form

$$(G_{t_0}^J f)(\psi) = \int_H f(\psi) W(d\phi, \psi) \Leftrightarrow f(\phi) W(d\phi, \psi) \quad \forall f. \quad (2.47)$$

mit der Sprungrate $W(B, \psi) = \Gamma(\psi) K(B, \psi)$, wobei man die Normierung $\int K(d\phi, \psi) = 1$ benutzt. Die Kolmogorov-Vorwärts-Gleichung (2.36) mit Generatoren der Form (2.47) heißt auch Mastergleichung [81, 82].

Diffusionsprozesse

Der Generator eines deterministischen Markov-Prozesses ist ein Differentialoperator erster Ordnung (siehe Gleichung 2.42). Eine weitere wichtige Klasse von Markov-Prozessen wird erzeugt von Generatoren, die Differentialoperatoren zweiter Ordnung sind. Die allgemeine Form ist

$$(G_{t_0}^D f)(\psi) = f'(\psi)(A(\psi)) + \frac{1}{2} f''(\psi)(B(\psi)) \quad (2.48)$$

Analog (2.43) ist $f''(\psi)$ die zweite Ableitung, eine bilineare Abbildung $H \times H \rightarrow H$. Das Vektorfeld A bestimmt den Driftterm, der 2-Tensor B den Diffusionsterm. Die Kolmogorov–Vorwärts–Gleichung (2.36) mit einem Generator der Form (2.48) heißt Fokker–Planck–Gleichung. Man beachte, dass in der Adjungierten $(G^D)^\dagger$ der Drift–Term mit einem Minus–Vorzeichen ausgestattet ist. Der Grund dafür ist die bei der Umformung auftretende partielle Integration.

Diffusionsprozesse können als Grenzfall von Sprungprozessen aufgefaßt werden. Der Grenzübergang beinhaltet die Annahme, dass die Sprungweiten klein sind und die Sprungraten hinreichend glatt von Anfangs– und Zielzustand abhängen [79, 81, 83, 8]. Damit können aus einem mikroskopischen Modell Ausdrücke für A und B hergeleitet werden.

Stückweise deterministische Sprungprozesse

Markov–Prozesse, deren Generator die Summe aus dem Generator eines deterministischen und eines Sprungprozesses ist, nennt man stückweise deterministische Sprungprozesse. Die Realisierungen weisen Sprungstellen auf, zwischen denen sie sich deterministisch entwickeln. Die Kolmogorov–Vorwärts–Gleichung (2.36) für solche Prozesse heißt Liouville–Master–Gleichung [78]. Sie spielen eine wichtige Rolle bei der Beschreibung offener Quantensysteme.

2.2 Offene Quantensysteme

Wir betrachten zwei Quantensysteme S_1 und S_2 , denen jeweils die Hilbert–Räume H_1 und H_2 zugeordnet sind. Der Hilbert–Raum des zusammengesetzten Systems ist der Produktraum

$$H = H_1 \otimes H_2. \quad (2.49)$$

Sind $(\phi_n)_{n=0,1,\dots}$ und $(\varphi_\alpha)_{\alpha=0,1,\dots}$ Basen von H_1 und H_2 , dann ist $(\phi_n \otimes \varphi_\alpha)_{n,\alpha=0,1,\dots}$ eine Basis von H . Es sei daran erinnert, dass im Gegensatz hierzu in der klassischen Mechanik der Phasenraum des zusammengesetzten System das kartesische Produkt der Phasenräume der Konstituenten ist. Auf diesem Unterschied beruhen solche „typisch quantenmechanischen“ Phänomene wie zum Beispiel die Möglichkeit von verschränkten Einstein–Podolsky–Rosen–Zuständen [84].

2.2.1 Reduzierter Dichteoperator

Der historisch erste Zugang zu offenen Quantensystem beruht auf dem Konzept des reduzierten Dichteoperators. Die Komposition zweier unkorrelierter Quantensysteme, deren Zustand durch die Dichteoperatoren ρ_1 und ρ_2 beschrieben ist, erfolgt einfach durch

$$\rho = \rho_1 \otimes \rho_2, \quad (2.50)$$

die Reduktion via

$$\rho_1 = \text{Tr}_{H_2} \rho. \quad (2.51)$$

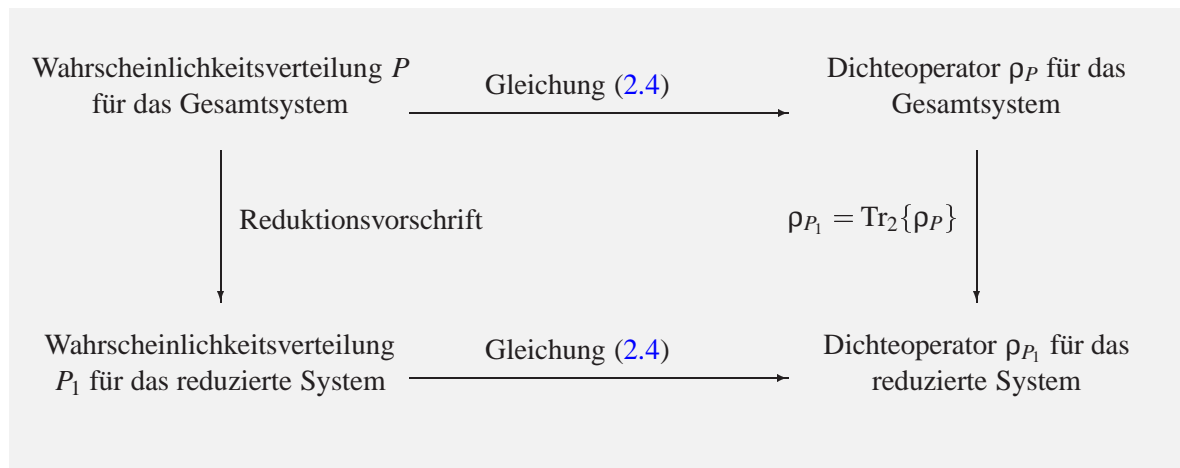
Reduktion bedeutet, dass man sich nur noch für Observablen interessiert, die sich ausschließlich auf das System S_1 beziehen, und insbesondere auch Korrelationen zwischen S_1 und S_2 vernachlässigt. Zur Herleitung geschlossener Gleichungen für den reduzierten Dichteoperator gibt es verschiedene Näherungstechniken [2, 1]. Die prominenteste Näherung dieser Art ist die Markov–Näherung. Zusammen mit einigen weiteren Annahmen erhält man damit die sogenannte Quantenmastergleichung [4, 5, 6, 7, 85, 86].

2.2.2 Komposition und Reduktion von Verteilungen

Sind für die Systeme S_1 und S_2 jeweils Wahrscheinlichkeitsverteilungen P_1 und P_2 definiert und sind die beiden Systeme (zu einem gewissen Zeitpunkt, zum Beispiel vor Beginn der Wechselwirkung) statistisch unabhängig, dann bedeutet das, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P = P_1 \otimes P_2$ des zusammengesetzten Systems auf der Untermenge von H der Produktzustände konzentriert ist, und sie hat die Form [18]

$$P(B) = \int_{H_1} \int_{H_2} \mathbb{1}_B(\psi_1 \otimes \psi_2) P_1(d\psi_1) P_2(d\psi_2) \quad \forall B \in \mathcal{B}. \quad (2.52)$$

Das Hauptziel des gesamten hier vorgestellten Formalismus der Wahrscheinlichkeitsverteilungen im Hilbert–Raum ist die Herleitung eines stochastischen Prozesses für den Zustand ψ_1 des reduzierten Systems aus einem mikroskopischen Modell für das Gesamtsystem. Hierzu wird eine Vorschrift benötigt, wie aus dem Zustand des Gesamtsystems durch eine Art Projektion eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für das reduzierte System zu ermitteln ist. Den Verteilungen entspricht jeweils ein Dichteoperator, und die Reduktionsvorschrift muss verträglich sein mit der Reduktion (2.51) des Dichteoperators [18]. Dies wird im folgenden Schema angedeutet:



Eine Möglichkeit hierzu besteht darin, eine vollständige orthonormale Basis $(\varphi_\alpha)_{\alpha=0,1,\dots}$ des Hilbert–Raums H_2 der Umgebung festzulegen. Ist das Gesamtsystem im reinen Zustand $\psi \in H$, kann das reduzierte System durch ein Gemisch der folgenden normierten Zustände beschrieben werden

$$\chi_\alpha(\psi) = \frac{\langle \varphi_\alpha | \psi \rangle_2}{\|\langle \varphi_\alpha | \psi \rangle_2\|_1} \equiv w_\alpha(\psi)^{-1/2} \langle \varphi_\alpha | \psi \rangle_2. \quad (2.53)$$

Hierbei ist $\langle \cdot | \cdot \rangle_2$ das Skalarprodukt in H_2 und $\|\cdot\|_1$ ist die Norm in H_1 . Der Zustand $\chi_\alpha(\psi) \in H_1$ ist in dem Gemisch mit dem Gewicht

$$w_\alpha(\psi) = \|\langle \varphi_\alpha | \psi \rangle_2\|_1^2 \quad (2.54)$$

vertreten. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung P_1 in H_1 , die dieses Gemisch beschreibt, schreibt sich

$$P_1^\psi(B) = \sum_\alpha w_\alpha(\psi) \mathbb{1}_B(\chi_\alpha(\psi)). \quad (2.55)$$

Ist der Zustand des Gesamtsystems selbst durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung P beschrieben, dann ergibt sich P_1 durch die Mittelung von P_1^Ψ über P ,

$$P_1(B) = \int_H \left(\sum_{\alpha} w_{\alpha}(\Psi) \mathbb{I}_B(\chi_{\alpha}(\Psi)) \right) P(d\Psi). \quad (2.56)$$

Die Reduktionsvorschrift ist der konzeptuelle Kern der Beschreibung offener Quantensysteme mit Hilfe von Wahrscheinlichkeitsverteilungen im Hilbert-Raum. Zwei wichtige Punkte sollten an dieser Stelle erwähnt werden: Erstens, die reduzierte Verteilung P_1 enthält keine Information mehr über Korrelationen zwischen reduziertem System und Umgebung. Darauf werde ich am Ende des Abschnitts 2.3.2 zurückkommen. Zweitens, das Resultat P_1 in (2.56) hängt von der Wahl der Basis (φ_{α}) ab. Dies kann, zumindest im quantenoptischen Grenzfall –der auf Seite 38 definiert wird– und für eine Umgebung der Temperatur $T = 0$, im Sinne einer vollständigen orthogonalen Messung des Umgebungszustands verstanden werden [32]. Die Wahl der Basis (φ_{α}) wird dann durch den Typ des Detektors bestimmt. Allgemein kann man vermuten, dass die richtige Wahl der Basis durch physikalische Eigenschaften der Umgebung bestimmt wird.

Entscheidend ist, dass der auf dem Weg über die reduzierte Verteilung P_1 gewonnene reduzierte Dichteoperator in jedem Fall nicht von der Wahl der Basis (φ_{α}) abhängt, dass also das obige Diagramm kommutiert.

2.3 Herleitung des stochastischen Prozesses

2.3.1 Das mikroskopische Modell

Im Folgenden betrachten wir ein gebundenes Quantensystem, zum Beispiel ein Atom oder Molekül, in einem äußeren Laserfeld. Das Laserfeld ist makroskopisch und wird klassisch, das heißt als komplexer Skalar, beschrieben [87, 88, 89]. Der Hamilton-Operator ist also

$$H_1(t) = H_M + H_L(t), \quad (2.57)$$

wobei H_M der Hamilton-Operator des freien Moleküls und $H_L(t)$ die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Laserfeld beinhaltet. In der Dipolnäherung gilt

$$H_L(t) = \leftrightarrow q_e \vec{D} \cdot \vec{E}_L(t) \quad (2.58)$$

mit dem Dipoloperator \vec{D} , der Ladungseinheit q_e und der elektrischen Feldstärke $\vec{E}_L(t)$ des Laserpulses. $\vec{E}_L(t)$ kann zum Beispiel ein amplitudenmodulierter, nahezu monochromatischer Puls wie in Abbildung 1.1, aber auch ein gechirpter, das heißt frequenzmodulierter Puls sein. Auf jeden Fall soll $H_L(t)$ die Voraussetzungen für die Anwendung des Floquet-Bildes, die in Abschnitt 1.2.3 aufgestellt wurden, erfüllen.

Der Hamilton-Operator $H_1(t)$ repräsentiert das System S_1 , das an eine Umgebung S_2 , nämlich an die quantisierten Moden des elektromagnetischen Feldes in einem Hohlraum, gekoppelt ist. Der Hamilton-Operator von S_2 ist [4]

$$H_2 = \sum_{\vec{k}, \vec{\lambda}} \hbar \omega_k \left(b_{\vec{k}, \vec{\lambda}}^{\dagger} b_{\vec{k}, \vec{\lambda}} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.59)$$

Hier ist das Strahlungsfeld zerlegt in die Fourier-Moden eines Hohlraums mit periodischen Randbedingungen und des Volumens V . Die Moden sind indiziert durch den Wellenvektor \vec{k} und zwei

jeweils dazu senkrechte Polarisationsvektoren $\vec{\lambda}$. Die Dispersionsrelation sei $\omega_k = c|\vec{k}|$ mit der Lichtgeschwindigkeit c . Die Feldoperatoren gehorchen der Vertauschungsregel

$$[b_{\vec{k},\vec{\lambda}}, b_{\vec{k}',\vec{\lambda}'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\vec{\lambda}\vec{\lambda}'} . \quad (2.60)$$

Die Energieeigenzustände von H_2 sind orthonormalisierte Fock–Zustände, die im Folgenden durch φ_α bezeichnet werden. Zu jedem Wert des Index α gehört ein vollständiger Satz von Besetzungszahlen $N_{\vec{k},\vec{\lambda}}$ zu allen Werten von \vec{k} und $\vec{\lambda}$,

$$\varphi_\alpha \equiv |(N_{\vec{k},\vec{\lambda}}^\alpha)_{\vec{k},\vec{\lambda}}\rangle . \quad (2.61)$$

Die dazugehörenden Eigenenergien sind

$$E_\alpha = \sum_{\vec{k},\vec{\lambda}} \hbar \omega_k \left(N_{\vec{k},\vec{\lambda}}^\alpha + \frac{1}{2} \right) . \quad (2.62)$$

Der Operator, der die Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischem Feld beschreibt, lautet in Dipolnäherung

$$H_I = \leftrightarrow q_e \vec{D} \cdot \vec{E} . \quad (2.63)$$

Hierbei ist \vec{E} der Operator des quantisierten elektrischen Feldes im Schrödinger–Bild,

$$\vec{E} = i \sum_{\vec{k},\vec{\lambda}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k}{V}} \left(b_{\vec{k},\vec{\lambda}} \vec{\lambda} \leftrightarrow b_{\vec{k},\vec{\lambda}}^\dagger \vec{\lambda}^* \right) . \quad (2.64)$$

Damit nimmt schließlich der Hamilton–Operator, der das Gesamtsystem beschreibt, das aus dem lasergetriebenen Molekül zusammen mit dem elektromagnetischem Feld besteht, die folgende Form an:

$$H(t) = H_1(t) + H_I + H_2 = H_M + H_L(t) + H_I + H_2 . \quad (2.65)$$

Der von $H(t)$ erzeugte Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ ist definiert durch

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0), \quad U(t_0, t_0) = 1 . \quad (2.66)$$

Wechselwirkungsbild. Der Wechselwirkungsterm $H_I(t, t_0)$ im Wechselwirkungsbild bezüglich $H_1(t) + H_2$ ist definiert durch

$$H_I(t, t_0) = U_1^\dagger(t, t_0) U_2^\dagger(t, t_0) H_I U_1(t, t_0) U_2(t, t_0) . \quad (2.67)$$

Hierbei ist $U_2(t, t_0)$ der Zeitentwicklungsoperator des freien Strahlungsfelds,

$$U_2(t, t_0) = \exp \left\{ \leftrightarrow \frac{i}{\hbar} (t \leftrightarrow t_0) H_2 \right\} \quad (2.68)$$

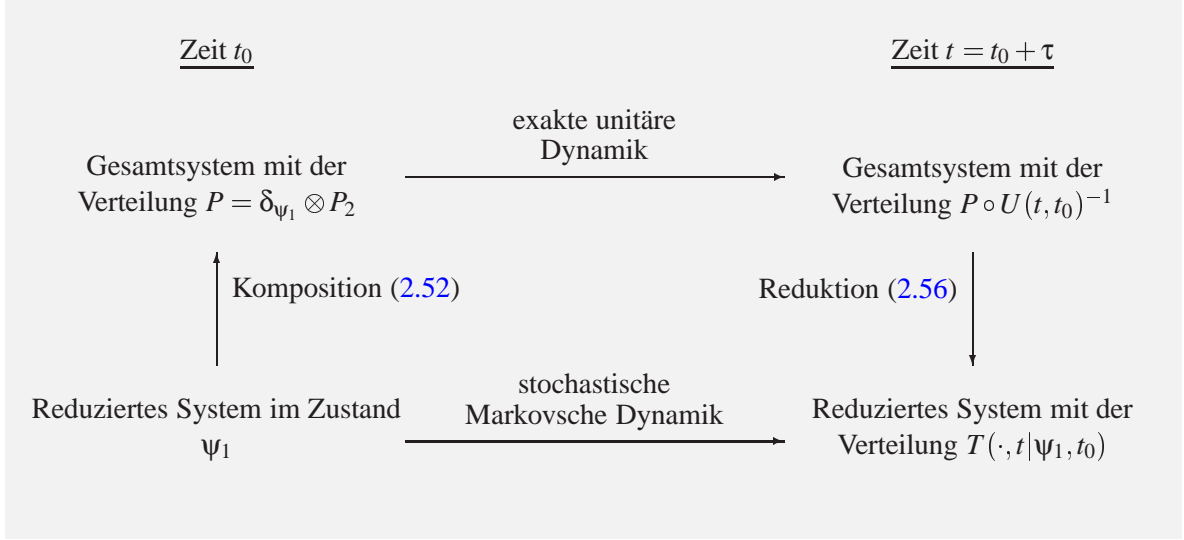
und $U_1(t, t_0)$ der Zeitentwicklungsoperator des Moleküls im Laserfeld,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_1(t, t_0) = H_1(t) U_1(t, t_0), \quad U_1(t_0, t_0) = 1 . \quad (2.69)$$

Die explizite Darstellung von $U_1(t, t_0)$ im Floquet–Bild ist in Gleichung (1.53) gegeben.

2.3.2 Exakte Dynamik des reduzierten Systems

Ziel dieses Abschnittes ist die Herleitung eines exakten Ausdrucks für die Dynamik des reduzierten Systems, das heißt für die Übergangswahrscheinlichkeit $T(\cdot, t | \psi_1, t_0)$. Die Vorgehensweise entspricht der in den Referenzen [8, 10] und ist in folgendem Schema angedeutet:



Das Strahlungsfeld wird beschrieben durch eine stationäre, thermische Verteilung mit der Temperatur T [8],

$$P_2(B_2) = \sum_{\beta} p_{\beta} \overset{o}{\delta}_{\varphi_{\beta}}(B_2) \quad \forall B_2 \in B_2. \quad (2.70)$$

p_{β} ist der Boltzmann-Faktor $Z^{-1} \exp(\pm E_{\beta}/k_B T)$, Z ist die kanonische Zustandssumme, $\overset{o}{\delta}_{\varphi_{\beta}}$ das phaseninvariante Dirac-Maß am Punkt φ_{β} , siehe (2.12), und B_2 ist die σ -Algebra in H_2 .

Zur Zeit t_0 seien die Freiheitsgrade des Moleküls und des Strahlungsfelds statistisch unabhängig. Ist das Molekül im Zustand ψ_1 , so ist die Verteilung $P_1 = \delta_{\psi_1}$, und die Verteilung $P_0 = P_1 \otimes P_2$ des Gesamtsystems lautet gemäß der Kompositionsformel (2.52)

$$P_{t_0}(B) = \sum_{\beta} p_{\beta} \int_0^{2\pi} \frac{d\chi}{2\pi} \delta_{\psi_1 \otimes e^{i\chi} \varphi_{\beta}}(B) \quad \forall B \in B. \quad (2.71)$$

Während des Zeitraums $[t_0, t]$ entwickelt sich die Verteilung des Gesamtsystems als deterministischer Prozess gemäß der Schrödinger-Gleichung zum Hamilton-Operator $H(t)$. Die Verteilung des Zustands des Gesamtsystems $\Psi(t)$ ist daher

$$P_t = P_{t_0} \circ U^{\dagger}(t, t_0). \quad (2.72)$$

Die reduzierte Verteilung von $\Psi_1(t)$ ergibt sich dann aus der Reduktionsformel (2.56)

$$P[\Psi_1(t) \in B_1] \equiv T(B_1, t | \psi_1, t_0) = \int_H \left(\sum_{\alpha} w_{\alpha}(\psi) \mathbb{1}_{B_1}(\chi_{\alpha}(\psi)) \right) P_t(d\psi). \quad (2.73)$$

Mit (2.72) lässt sich P_t zugunsten von P_{t_0} eliminieren,

$$T(B_1, t | \psi_1, t_0) = \int_H \left(\sum_{\alpha} w_{\alpha}(U(t, t_0)\psi) \mathbb{1}_{B_1}(\chi_{\alpha}(U(t, t_0)\psi)) \right) P_{t_0}(d\psi). \quad (2.74)$$

Die Gewichtungsfaktoren w_{α} sind (siehe (2.54))

$$w_{\alpha}(U(t, t_0)\psi) = \|\langle \phi_{\alpha} | U(t, t_0)\psi \rangle\|_1^2 \quad (2.75)$$

und die Abbildungen $\chi_{\alpha} : H \rightarrow H_1$ (siehe (2.53)) lauten

$$\chi_{\alpha}(U(t, t_0)\psi) = w_{\alpha}(U(t, t_0)\psi)^{-1/2} \langle \phi_{\alpha} | U(t, t_0)\psi \rangle_2. \quad (2.76)$$

Schließlich setzen wir (2.71) in (2.74) ein, zerlegen in den diagonalen und den nebendiagonalen Anteil,

$$T = T_d + T_{nd}, \quad (2.77)$$

und erhalten [90, 8]

$$T_d(B_1, t | \psi_1, t_0) = \sum_{\alpha} w_{\alpha\alpha} p_{\alpha} \overset{o}{\mathbb{1}}_{B_1} (w_{\alpha\alpha}^{-1/2} L_{\alpha\alpha} \psi_1), \quad (2.78)$$

$$T_{nd}(B_1, t | \psi_1, t_0) = \sum_{\alpha \neq \beta} w_{\alpha\beta} p_{\beta} \overset{o}{\mathbb{1}}_{B_1} (w_{\alpha\beta}^{-1/2} L_{\alpha\beta} \psi_1). \quad (2.79)$$

Hierbei wurden die Operatoren $L_{\alpha\beta} : H_1 \rightarrow H_1$ und die Zahlen $w_{\alpha\beta}$ eingeführt,

$$L_{\alpha\beta}(\psi_1) = \langle \phi_{\alpha} | U(t, t_0)\psi_1 \otimes \phi_{\beta} \rangle_2, \quad (2.80)$$

$$w_{\alpha\beta} = \|L_{\alpha\beta}(\psi_1)\|_1^2, \quad (2.81)$$

und es gilt

$$w_{\alpha\beta}^{-1/2} L_{\alpha\beta}(\psi_1) = \chi_{\alpha}(U(t, t_0)\psi_1 \otimes \phi_{\beta}). \quad (2.82)$$

Das phaseninvariante Dirac–Mass $\overset{o}{\mathbb{1}}_B(\psi)$ ist in Gleichung (2.13) definiert. Die Gleichungen (2.77)–(2.81) für die Übergangswahrscheinlichkeit sind exakt. Es wird allerdings vorausgesetzt, dass das reduzierte System zu einer Zeit $t > t_0$ überhaupt durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung in H_1 beschrieben werden kann. Anders ausgedrückt, die Anwendung der Reduktionsformel vernichtet alle Information über Korrelationen zwischen reduziertem System und Umgebung. Die Iteration der hier dargestellten Prozedur entspricht also Boltzmanns Annahme vom *molekularen Chaos* (z. B. [91]). Diese steht in enger Beziehung zu der sogenannten Markov–Näherung, die im nun folgenden Abschnitt diskutiert wird.

2.3.3 Elimination der Umgebungsvariablen

Ziel dieses Abschnittes ist, aus dem Ausdruck (2.80), der in die Übergangswahrscheinlichkeit eingeht, die Umgebungsvariablen ϕ_{β} zu eliminieren, so dass die Berechnung von $L_{\alpha\beta}(\psi_1)$ nur eine Zeitentwicklung in H_1 impliziert. Alle Information über die Umgebung steckt dann in den Parametern dieser Zeitentwicklung. Die Elimination erfolgt in Form einer Näherung, die den sogenannten

quantenoptischen Grenzfall voraussetzt. Damit bezeichnet man die folgende Relation zwischen drei Zeitskalen [4]:

$$\tau_2 \ll \tau_R, \quad \tau_M \ll \tau_R. \quad (2.83)$$

Hierbei ist

- τ_2 die Korrelationszeit der quantisierten Moden des Strahlungsfeldes im thermischen Gleichgewicht. Für ein thermisches Strahlungsfeld liegt τ_2 in der Größenordnung $\hbar/k_B T \approx 10^{-12}/T$ Ks [7].
- τ_R ist die Relaxationszeit des reduzierten Systems, das ist die Zeitskala, in der es sich einem stationären Gleichgewichtszustand annähert. τ_R^{-1} ist von der Größenordnung der natürlichen Linienbreite, also 10^{-8} s oder noch viel größer [92].
- τ_M ist das Maximum der inversen Frequenzen der beteiligten atomaren oder molekularen Übergänge, oder allgemeiner, der relevanten inversen Quasienergiedifferenzen. Ein typischer Wert ist 10^{-14} s.

Der in der Näherung erhaltene Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit ist gültig für Zeiten $\tau = t \Leftrightarrow t_0$, die die Bedingung

$$\tau \gg \tau_2, \quad \tau \gg \tau_M, \quad \tau \ll \tau_R \quad (2.84)$$

erfüllen. Die erste Bedingung erlaubt, die Markov-Näherung zu machen, mit der die Umgebungsvariablen eliminiert werden. Danach erlauben die zweite und die dritte Bedingung, aus dem Kurzzeitverhalten der so erhaltenen Übergangswahrscheinlichkeit den Generator des stochastischen Prozesses abzuleiten [18].

Es ist nützlich, die nachfolgende Rechnung im Wechselwirkungsbild bezüglich $H_1(t) + H_2$ (siehe Gleichungen (2.67) bis (2.69)) zu machen. Der Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild $U_I(t, t_0)$ bis zur zweiten Ordnung in H_I ist

$$U_I(t, t_0) = 1 \Leftrightarrow \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H_I(t', t_0) \Leftrightarrow \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' H_I(t', t_0) H_I(t'', t_0). \quad (2.85)$$

Es soll betont werden, dass dieser Ansatz eine Störungsentwicklung bezüglich der Wechselwirkung zwischen reduziertem System und umgebendem Strahlungsfeld darstellt, während die Wechselwirkung zwischen Molekül und Laserfeld, das heißt $H_L(t)$, *exakt* behandelt wird. Durch Einsetzen von (2.63) in (2.67) erhält man

$$H_I(t, t_0) = q_e \vec{D}(t, t_0) \cdot \vec{E}(t \Leftrightarrow t_0) \quad (2.86)$$

mit dem Operator des elektrischen Feldes im Wechselwirkungsbild

$$\vec{E}(\tau) = U_2^\dagger(t_0 + \tau, t_0) \vec{E} U_2(t_0 + \tau, t_0) \quad (2.87)$$

$$= i \sum_{\vec{k}, \vec{\lambda}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k}{V}} \left(b_{\vec{k}, \vec{\lambda}} \vec{\lambda} e^{-i\omega_k \tau} \Leftrightarrow b_{\vec{k}, \vec{\lambda}}^\dagger \vec{\lambda}^* e^{i\omega_k \tau} \right). \quad (2.88)$$

und dem Dipoloperator im Wechselwirkungsbild

$$\vec{D}(t, t_0) = U_1^\dagger(t, t_0) \vec{D} U_1(t, t_0). \quad (2.89)$$

Der Zeitentwicklungsoperator $U_1(t, t_0)$ besitzt nun die folgende explizite Darstellung im Floquet-Bild (siehe Abschnitt 1.2.3):

$$U_1(t, t_0) = \sum_{j,k} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \epsilon_k^v t + \frac{i}{\hbar} \epsilon_j^v t_0 \right\} |u_k^v(t)\rangle \langle u_j^v(t_0)|. \quad (2.90)$$

Zur Erinnerung: $v \equiv v(t_0)$ ist der Index, der die zur Zeit t_0 anwendbare Floquet-Basis angibt. Für $v(t) = v(t_0)$ ergibt sich (2.90) unmittelbar aus Gleichung (1.53). (2.90) gilt aber auch, wenn $v(t) > v(t_0)$. Letzteres folgt aus der Bedingung **III**, die an den zeitabhängigen Parameter $\lambda(t)$ des Laserfeldes gestellt wurde (siehe Seite 18).

Durch Einsetzen von (2.90) in (2.89) findet man eine mindestens im Zeitintervall $\tau \in [0, t \Leftrightarrow t_0]$ gültige Darstellung des Dipoloperators als Reihe von Exponentialfunktionen

$$\begin{aligned} \vec{D}(t_0 + \tau, t_0) &= \sum_{\omega} \vec{A}_v^\dagger(\omega, t_0) \exp(i\omega\tau) = \sum_{\omega} \vec{A}_v(\omega, t_0) \exp(\Leftrightarrow i\omega\tau) \\ &= \sum_{\omega \geq 0} \vec{A}_v^\dagger(\omega, t_0) \exp(i\omega\tau) + \sum_{\omega > 0} \vec{A}_v(\omega, t_0) \exp(\Leftrightarrow i\omega\tau). \end{aligned} \quad (2.91)$$

Die Symmetrie der Operatoren

$$\vec{A}_v(\omega, t_0) = \vec{A}_v^\dagger(\Leftrightarrow\omega, t_0) \quad (2.92)$$

folgt daraus, dass $D(t, t_0)$ selbstadjungiert ist. Ihre Darstellung bezüglich der Floquet-Basis ist

$$\vec{A}_v^\dagger(\omega, t_0) = \sum_{(j,k,m) \in J_v(\omega)} |u_{k,m}^v(t_0)\rangle \langle u_{k,m}^v | \vec{D} | u_j^v \rangle_F \langle u_j^v(t_0)|. \quad (2.93)$$

Diese Darstellung ist möglich, weil sich die Floquet-Funktionen $u_j^v(t)$ aufgrund ihrer Periodizität in einer Fourier-Reihe entwickeln lassen. Zur Erinnerung: $u_{k,m}^v(t) = u_k^v(t) \exp(im\omega_v t)$, siehe (1.18). $\langle \cdot | \cdot \rangle_F$ ist das Skalarprodukt im erweiterten Hilbert-Raum, siehe (1.11). $J_v(\omega)$ ist die Menge aller Indextripel (j, k, m) , für die gilt

$$\epsilon_{k,m}^v \Leftrightarrow \epsilon_j^v = \hbar\omega. \quad (2.94)$$

Die Menge der Frequenzen ω , für die $J_v(\omega) \neq \emptyset$, ist abzählbar und in der Regel dicht in \mathbb{R} (siehe Abschnitt 1.1.3). Wenn $J_v(\omega) \neq \emptyset$, dann enthält $J_v(\omega)$ im Allgemeinen sogar mehrere Indextripel (j, k, m) . Eine entscheidende Einschränkung ist die Bedingung

$$\left| \langle u_{k,m}^v | \vec{D} | u_j^v \rangle_F \right| > \delta \quad (2.95)$$

für ein $\delta > 0$. Nur wenn diese Ungleichung für mindestens ein Indextripel in $J_v(\omega)$ erfüllt ist, ist der Operator $\vec{A}_v^\dagger(\omega, t_0)$ überhaupt signifikant von Null verschieden. Insbesondere kann man erwarten, dass die Fourieranteile des Dipolmatrizelements mit hoher Frequenz gegen Null gehen,

$$\lim_{|m| \rightarrow \infty} \langle u_{k,m}^v | \vec{D} | u_j^v \rangle_F = 0. \quad (2.96)$$

Im Folgenden soll Ω_{rad}^v die Menge aller Frequenzen ω bezeichnen, für die $J_v(\omega) \neq \emptyset$ und die Ungleichung (2.95) erfüllt sind. Die positiven Frequenzen in Ω_{rad}^v bestimmen die Peaks des vom System emittierten Strahlungsspektrums.

Die oben formulierte Bedingung $\tau \gg \tau_M$ (vgl. Seite 38) lässt sich nun konkretisieren: Zu einem gegebenen Paar $(\varphi_\alpha, \varphi_\beta)$ von Umgebungszuständen gibt es höchstens ein $\omega \in \Omega_{\text{rad}}$, so dass

$$E_\beta \leftrightarrow E_\alpha \in [\hbar\omega \leftrightarrow \delta E, \hbar\omega + \delta E], \quad (2.97)$$

wobei $\delta E \approx \hbar/\tau$ die der Wechselwirkungszeit τ entsprechende Energieunschärfe ist und die Energien E_α und E_β in (2.62) definiert wurden. Das bedeutet, dass der Erzeugung oder Vernichtung eines Photons im Strahlungsfeld eindeutig ein Operator $A_V(\omega, t_0)$ zugeordnet werden kann. Wie sich zeigen wird, entsprechen die Operatoren Übergängen zwischen molekularen Zuständen. Liegen einige Frequenzen $\omega_1, \dots, \omega_n \in \Omega_{\text{rad}}$ so dicht zusammen, dass die Bedingung (2.97) nicht erfüllt werden kann, so kann man eventuell durch ein *Coarse Graining* Abhilfe schaffen. Dazu werden die Operatoren geeignet zusammengefasst,

$$\vec{A}'_V(\omega', t) = \sum_{\omega \in \{\omega_1, \dots, \omega_n\}} \vec{A}_V(\omega, t), \quad (2.98)$$

und ω' ist der Schwerpunkt der Frequenzen $\omega_1, \dots, \omega_n$. Im Folgenden können wir also davon ausgehen, dass die Bedingung (2.97) erfüllt ist.

Die Operatoren (2.93) sind Eigenoperatoren des Floquet-Operators $F_V = \leftrightarrow \partial/\partial t + H(t, \lambda_V)$, das heißt, sie haben die Eigenschaft

$$\begin{aligned} [F_V, \vec{A}_V^\dagger(\omega, t)] &= \hbar\omega \vec{A}_V^\dagger(\omega, t), \\ [F_V, \vec{A}_V(\omega, t)] &= \leftrightarrow \hbar\omega \vec{A}_V(\omega, t). \end{aligned} \quad (2.99)$$

Das weitere Vorgehen bei der Elimination der Umgebungsvariablen ist völlig analog zu dem bei zeitunabhängigen [8] beziehungsweise strikt periodischen [10] System-Hamilton-Operatoren. Die detaillierte Rechnung ist dort ausführlich dargestellt.

Driftterm. Mit der Markov-Annahme $\tau_2 \ll \tau$ und der Approximation des Spektrums des Strahlungsfeldes durch ein Kontinuum (siehe z. B. [4]) erhält man im Wechselwirkungsbild [8, 10]

$$T_d(B_1, t_0 + \tau | \psi_1, t_0) = \{1 \leftrightarrow \tau \Gamma_{t_0}(\psi_1)\} \mathbb{1}_{B_1}(L_{t_0+\tau, t_0}^V(\psi_1)) + O(\tau^2). \quad (2.100)$$

Hierbei ist $\Gamma_{t_0}(\psi_1)$ die Rate

$$\Gamma_{t_0}(\psi_1) = \sum_{\omega \in \Omega_{\text{rad}}^V} \gamma(\omega) \bar{N}(\omega) \langle \psi_1 | \vec{A}_V(\omega, t_0) \cdot \vec{A}_V^\dagger(\omega, t_0) | \psi_1 \rangle_1, \quad (2.101)$$

$\gamma(\omega)$ ist die Zustandsdichte

$$\gamma(\omega) = \frac{4q_e^2 |\omega|^3}{3\hbar c^3}, \quad (2.102)$$

$\bar{N}(\omega)$ die mittlere Photonenzahl

$$\bar{N}(\omega) = \begin{cases} (\exp(\hbar\omega/k_B T) \leftrightarrow 1)^{-1}, & \text{für } \omega > 0 \\ \bar{N}(\leftrightarrow \omega) + 1, & \text{für } \omega < 0 \end{cases} \quad (2.103)$$

und $L_{t_0+\tau, t_0}^V : H_1 \rightarrow H_1$ die nichtlineare Abbildung

$$L_{t_0+\tau, t_0}^V(\psi_1) = \left(1 + \frac{\tau}{2} \Gamma_{t_0}(\psi_1) \leftrightarrow \frac{\tau}{2} \sum_{\omega \in \Omega_{\text{rad}}^V} \gamma(\omega) \bar{N}(\omega) \vec{A}_V(\omega, t_0) \cdot \vec{A}_V^\dagger(\omega, t_0)\right) \psi_1. \quad (2.104)$$

Im Vergleich zu Gleichung (2.78) ist in (2.100) die Phasenmittelung weggelassen, das heißt, (2.100) enthält die Indikatorfunktion $\mathbb{1}_{B_1}(\cdot)$ anstelle von $\overset{o}{\mathbb{1}}_{B_1}(\cdot)$ in (2.78). Dies ist zulässig wegen der Linearität von $L_{\alpha\beta}$ und der Phaseninvarianz der Anfangsbedingung [8].

Der Vergleich von (2.100) mit Gleichung (2.40) zeigt, dass T_d –bis auf den Faktor $(1 \Leftrightarrow \tau \Gamma_{t_0}(\psi_1))$ – die Übergangswahrscheinlichkeit eines deterministischen Prozesses ist. Die Rolle des Propagationsoperators in (2.40) spielt hier $L_{t_0+\tau, t_0}^V$. Dieser Operator ist nichtlinear und erhält die Norm von ψ_1 ,

$$\|L_{t_0+\tau, t_0}^V(\psi_1)\|^2 = 1. \quad (2.105)$$

Der Faktor $1 \Leftrightarrow \tau \Gamma_{t_0}(\psi_1)$ in T_d sorgt dafür, daß der Anteil von T_d an der Übergangswahrscheinlichkeit T mit der Zeit abnimmt:

$$T_d(H_1, t_0 + \tau | \psi_1, t_0) = 1 \Leftrightarrow \tau \Gamma_{t_0}(\psi_1). \quad (2.106)$$

Zu Beginn, für $\tau \approx 0$, wird T also von T_d dominiert, während für wachsendes τ der nebendiagonale Anteil T_{nd} eine immer größere Rolle spielt.

Sprungterm. Für T_{nd} erhält man im Wechselwirkungsbild

$$T_{nd}(B_1, t_0 + \tau | \psi_1, t_0) = \tau W_{t_0}(B_1, \psi_1) + O(\tau^2) \quad (2.107)$$

mit

$$W_{t_0}(B_1, \psi_1) = \sum_{\omega \in \Omega_{\text{rad}}^V} \gamma(\omega) \bar{N}(\omega) \int d\Omega(\vec{e}) \|\vec{e} \cdot \vec{A}_V^\dagger(\omega, t_0) \psi_1\|^2 \overset{o}{\mathbb{1}}_{B_1} \left(\frac{\vec{e} \cdot \vec{A}_V^\dagger(\omega, t_0) \psi_1}{\|\vec{e} \cdot \vec{A}_V^\dagger(\omega, t_0) \psi_1\|} \right). \quad (2.108)$$

Der Vektor \vec{e} ist der Polarisationsvektor. Gleichung (2.108) setzt der Einfachheit halber voraus, dass \vec{e} reell ist. Wenn man zwischen rechts- und linkszirkular polarisierten Photonen unterscheiden möchte, ist es praktisch, mit komplexen Polarisationsvektoren zu arbeiten [75]. Dann muß in denjenigen Summanden in (2.108), bei denen $\omega < 0$ ist, \vec{e} durch \vec{e}^* ersetzt werden [10]. Das Integral mit dem rotationsinvarianten Maß $\Omega(\vec{e})$ erstreckt sich über alle möglichen Polarisationsrichtungen. Das Maß erfüllt die Normierungsbedingung

$$\int d\Omega(\vec{e}) e_i^* e_j = \delta_{ij}. \quad (2.109)$$

Es gilt die wichtige Beziehung

$$W_{t_0}(H_1, \psi_1) = \Gamma_{t_0}(\psi_1). \quad (2.110)$$

Dadurch wird, zusammen mit (2.107) und (2.106), sichergestellt, dass $T = T_d + T_{nd}$ tatsächlich die Normierungsbedingung $T(H_1, t_0 + \tau | \psi_1, t_0) = 1$ erfüllt. (2.110) lässt sich leicht direkt aus (2.108) erhalten, wenn man die Normierung (2.109) des Maßes $\Omega(\vec{e})$ berücksichtigt.

$T_{nd}(B_1, t_0 + \tau | \psi_1, t_0)$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass das System während der Zeit τ vom Ausgangszustand ψ_1 in einen Zustand in der Menge B_1 springt. Für $\Gamma_{t_0}(\psi_1) \neq 0$ ist $W_{t_0}(B_1, \psi_1)/\Gamma_{t_0}(\psi_1)$ ein Markov-Kern. Er gibt die bedingte Wahrscheinlichkeit für einen Sprung nach B_1 an, gegeben dass überhaupt ein Sprung stattfindet.

Der Generator. Durch die Spezifikation der Übergangswahrscheinlichkeit $T = T_d + T_{nd}$ in den Gleichungen (2.100) und (2.107) ist der stochastische Prozess, der die Dynamik des reduzierten Systems beschreibt, vollständig definiert. Eine äquivalente, etwas elegantere und kompaktere Beschreibung des Prozesses in differentieller Form gibt der Generator (siehe Abschnitt 2.1.3). Dazu konstruieren wir zunächst die gemäß der Gleichung (2.25) zu T gehörende Halbgruppenabbildung $Q_{t_0,t}^I : F(H) \rightarrow F(H)$ im Wechselwirkungsbild

$$\begin{aligned} (Q_{t_0,t_0+\tau}^I f)(\psi_1) &= \{1 \Leftrightarrow \tau \Gamma_{t_0}(\psi_1)\} f(L_{t_0+\tau,t_0}^V(\psi_1)) \\ &+ \tau \sum_{\omega \in \Omega_{\text{rad}}^V} \gamma(\omega) \bar{N}(\omega) \int d\Omega(\vec{\epsilon}) \int_0^{2\pi} \frac{d\chi}{2\pi} \|\vec{\epsilon} \cdot \vec{A}_V^+(\omega, t_0) \psi_1\|^2 f\left(e^{i\chi} \frac{\vec{\epsilon} \cdot \vec{A}_V^+(\omega, t_0) \psi_1}{\|\vec{\epsilon} \cdot \vec{A}_V^+(\omega, t_0) \psi_1\|}\right) \\ &+ O(\tau^2). \end{aligned} \quad (2.111)$$

Die Halbgruppenabbildung im Schrödingerbild ist

$$Q_{t_0,t} f = Q_{t_0,t}^I(f \circ U_1(t, t_0)) \quad (2.112)$$

Diesen Zusammenhang macht man sich am einfachsten anhand von (2.24) klar. Durch Ableiten von (2.112) nach t erhält man sofort den Generator (2.30) des stochastischen Prozesses

$$\begin{aligned} (G_t f)(\psi_1) &= f'(\psi_1) \left(\Leftrightarrow \frac{i}{\hbar} \hat{H}_1(t) \psi_1 + \frac{1}{2} \Gamma_t(\psi_1) \psi_1 \right) \\ &+ \int_{H_1} f(\varphi) W_t(d\varphi, \psi_1) \Leftrightarrow f(\psi_1) W_t(d\varphi, \psi_1) \end{aligned} \quad (2.113)$$

mit dem linearen, nicht-hermiteschen Operator

$$\hat{H}_1(t) = H_1(t) \Leftrightarrow \frac{i\hbar}{2} \sum_{\omega \in \Omega_{\text{rad}}^V} \gamma(\omega) \bar{N}(\omega) \vec{A}_V(\omega, t) \cdot \vec{A}_V^+(\omega, t). \quad (2.114)$$

$v \equiv v(t)$ ist der Index, der die zur Zeit t anwendbare Floquet-Basis angibt, siehe Abschnitt 1.2.3. Anhand des Generators (2.113) wird die Natur des stochastischen Prozesses am unmittelbarsten deutlich: Die erste Zeile entspricht offenbar dem Generator eines deterministischen Prozesses (vergleiche (2.42)), bei dem die einzelnen Realisierungen der deterministischen Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \left(\hat{H}_1(t) + \frac{i\hbar}{2} \Gamma_t(\psi(t)) \right) \psi(t) \quad (2.115)$$

gehören. Die zweite Zeile ist der Generator eines Sprungprozesses mit Sprungraten $W_t(B, \psi_1)$ (vergleiche (2.47)). Insgesamt erzeugt der Generator (2.113) einen stückweise deterministischen Sprungprozess.

Mit der Spezifikation des Generators (2.113) ist das Ziel dieses Kapitels, die Verallgemeinerung der Theorie dissipativer Quantensysteme in starken Feldern vom strikt periodischen Fall [10] auf den für Anwendungen wichtigen Fall modulierter Felder, insbesondere also auf Laserpulse, erreicht.

2.4 Gleichung für den Dichteoperator

Der reduzierte Dichteoperator ρ_1 ist der Kovarianzoperator des stochastischen Prozesses, und die Bewegungsgleichung für ρ_1 folgt aus (2.7) und (2.113) [10]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_1(t) &= \frac{1}{i\hbar} [H_1(t), \rho_1(t)] + \sum_{\omega \in \Omega_{\text{rad}}^v} \gamma(\omega) \bar{N}(\omega) \\ &\times \left(\vec{A}_v^\dagger(\omega, t) \rho_1(t) \vec{A}_v(\omega, t) \Leftrightarrow \frac{1}{2} \vec{A}_v(\omega, t) \vec{A}_v^\dagger(\omega, t) \rho_1(t) \Leftrightarrow \frac{1}{2} \rho_1(t) \vec{A}_v(\omega, t) \vec{A}_v^\dagger(\omega, t) \right). \end{aligned} \quad (2.116)$$

Die Gleichung besitzt die Lindblad-Form [85], somit sind Spur, Hermitizität und Positivität des Dichteoperators unter der Zeitentwicklung erhalten.



Numerische Methoden

3.1 Stochastische Simulation

3.1.1 Schätzen von Erwartungswerten aus Stichproben

Ziel der stochastischen Simulation ist die Erzeugung einer Stichprobe von Realisierungen des stochastischen Prozesses $\Psi(t)$. Der Erwartungswert zur Zeit t einer Funktion f , die auf H definiert ist,

$$E_t[f] = \int_{f(H)} f P'_t(df) = \int_H f(\Psi_t) P(d\Psi_t), \quad (3.1)$$

wird dann durch den Schätzer

$$\hat{f}_t = \frac{1}{R} \sum_{r=1}^R f(\Psi^{(r)}(t)) \quad (3.2)$$

bestimmt. Der Simulationsalgorithmus liefert eine repräsentative Stichprobe von Realisierungen $\Psi^{(1)}, \dots, \Psi^{(R)}$ des Prozesses, wenn der Erwartungswert $E[\hat{f}_t]$ gleich $E_t[f]$ ist. Sind die Realisierungen (zumindest näherungsweise) unabhängig, dann ist die Schätzung konsistent. Ein bedeutender Spezialfall ist die Funktion

$$f_\rho : |\Psi\rangle \mapsto |\Psi\rangle\langle\Psi|, \quad (3.3)$$

denn ihr Erwartungswert ist gerade der Dichteoperator

$$E_t[f_\rho] = \rho(t). \quad (3.4)$$

Hat man auf diese Weise einen Schätzer ρ für den Dichteoperator bestimmt, dann kann der Erwartungswert jeder beliebigen Observablen A via

$$\hat{A} = \text{Tr}(A\hat{\rho}) \quad (3.5)$$

bestimmt werden. Dies ist äquivalent dazu, den Erwartungswert von A direkt mit Hilfe der Funktion f_A aus Gleichung (2.6) zu schätzen.

3.1.2 Monte–Carlo–Methode

Die näherungsweise numerische Auswertung hochdimensionaler Integrale wie auf der rechten Seite von (3.1) durch endliche Summen der Art (3.2) wird oft unter dem Titel Monte–Carlo–Methode geführt. Der wesentliche Punkt dabei ist, dass das in dem Integral auftretende Maß, beziehungsweise seine Dichte, nicht explizit berechnet wird. Im Unterschied dazu beruht die naheliegende Methode zur Auswertung niedrigdimensionaler Integrale auf einer hinreichend feinen Diskretisierung des Integrationsbereiches und der Approximation durch eine endliche Riemann–Summe. Ist jedoch der Integrationsbereich sehr hochdimensional, dann ist solch eine vollständige Abtastung des Integrationsbereich nicht möglich. Hinter der Monte–Carlo–Methode steht die Idee, dass unter den Möglichkeiten der unvollständigen Abtastung des Integrationsbereichs ein stochastisches Vorgehen besser ist als jedes systematische. Die Monte–Carlo–Methode setzt nicht voraus, dass die zu berechnende Größe ein wahrscheinlichkeitstheoretischer Erwartungswert ist: es kann irgendein Integralausdruck sein, der eine positiv definite, normierte Dichte involviert. Der Simulationsalgorithmus interpretiert diese Dichte jedoch als eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, gemäß der die Stichproben realisiert werden. In der Physik treten hochdimensionale Integrale, die Anwendung der Monte–Carlo–Methode nahelegen, vor allem dann auf, wenn über alle möglichen Konfigurationen eines Systems oder über alle möglichen Pfade summiert werden soll.

Entscheidend für den Nutzen der Monte–Carlo–Methode ist das Konvergenzverhalten. Ein Maß für die statistische Unsicherheit der Schätzung des Erwartungswertes $E_t[f]$ mittels (3.2) ist die Varianz

$$\text{Var}(\hat{f}) = \frac{1}{R} \text{Var}(f) = \frac{1}{R} (E[f^2] - E[f]^2). \quad (3.6)$$

Der Übersichtlichkeit halber wird der Zeitindex t hier weggelassen. Ein Schätzer für $\text{Var}(\hat{f})$ ergibt sich aus der Stichprobenvarianz,

$$\sigma_f^2 = \frac{1}{R(R-1)} \sum_{r=1}^R (f^2(\psi^{(r)}) - \hat{f}^2). \quad (3.7)$$

σ_f heißt der Standardfehler des Mittelwerts. Er sinkt mit zunehmendem Stichprobenumfang, wenn die Stichproben unabhängig sind,

$$\sigma_f \sim \frac{1}{\sqrt{R}}. \quad (3.8)$$

Auf diese Weise bestimmt die gewünschte Genauigkeit des Simulationsresultats die erforderliche Anzahl der Realisierungen.

Deterministische Verfahren sind, wenn sie durchführbar sind, immer „besser“ als Monte–Carlo–Verfahren in dem Sinne, dass die Genauigkeit ihrer Ergebnisse, die durch numerische Approximationen und durch die Fließkommaauflösung des Prozessors bestimmt ist, in der Regel um Größenordnungen besser als der statistische Fehler des Monte–Carlo–Resultats ist. Entscheidend bei dieser Aussage ist die Klausel „wenn sie durchführbar sind“. Die Durchführbarkeit wird limitiert durch Rechenzeit- und Speicherplatzbedarf. In Referenz [39] wird dieser *Trade–Off* zwischen Durchführbarkeit und Genauigkeit am Beispiel des Vergleichs der stochastischen Wellenfunktionsmethode mit der numerischen Integration der Dichtematrixgleichung genauer dargestellt. Das zentrale Resultat ist enthalten in den Skalierungsgesetzen

$$T_{\text{DME}} = k_1 N^{\alpha+1}, \quad (3.9)$$

$$T_{\text{StS}} = k_2 N^{\alpha-x}. \quad (3.10)$$

Hierbei ist T_{DME} die CPU-Zeit für die Integration der Dichtematrixgleichung, k_1 und α sind Konstanten, die von spezifischen Eigenschaften des Problems wie auch von der numerischen Implementation abhängen. T_{SIS} ist die CPU-Zeit für die stochastische Simulation und k_2 ist eine Konstante analog zu k_1 , in die aber zusätzlich via (3.8) die gewünschte Genauigkeit eingeht. x ist ein Parameter zwischen 0 und 1, der von der *Self-Averaging*-Eigenschaft [93] der untersuchten Observable abhängt. N schließlich ist die Systemgröße, das heißt die Anzahl der Variablen. Selbst wenn der Wert von k_2 , zum Beispiel wegen geforderter hoher Genauigkeit, viel größer als der von k_1 ist, ist die Monte-Carlo-Methode für große Systeme immer schneller, und der Unterschied der Rechenzeiten kann über die Durchführbarkeit oder Nichtdurchführbarkeit entscheiden. Eine analoges Resultat kann man auch hinsichtlich des Speicherplatzbedarfs formulieren.

Die stochastische Wellenfunktionsmethode eignet sich nahezu ideal für Parallelrechner mit verteiltem Speicher, da die einzelnen Realisierungen völlig unabhängig voneinander erzeugt werden. Solange die Zahl der Realisierungen größer ist als die der Prozessoren, skaliert der *Speed-Up*, das ist das Verhältnis der benötigten Realzeiten mit einem und mehreren Prozessoren, annähernd linear mit der Zahl der Prozessoren. Da außer dem Setzen der Startwerte und der Übermittlung des Endresultats keine Kommunikation zwischen den verschiedenen Prozessoren notwendig ist, ist die Programmierung solcher *Distributed Memory*-Applikationen kaum komplizierter als der entsprechende Code für einen Prozessor. So wurden zum Beispiel die Simulationen, die der Referenz [39] zugrundeliegen, wurden auf einem Cluster von 7 IBM RS/6000 Workstations mit Hilfe des MPI-Protokolls (Message Passing Interface) parallel ausgeführt.

3.1.3 Realisierungen des Prozesses und Wartezeit

Ausgangspunkt ist die folgende Integralgleichung für $Q_{t_0,t}$

$$\begin{aligned} (Q_{t_0,t}f)(\psi) &= \{1 \Leftrightarrow F(\psi, t, t_0)\} f(V_{t,t_0}\psi) \\ &+ \int_{t_0}^t ds \int_H \{1 \Leftrightarrow F(\phi, t, s)\} f(V_{t,s}\phi) (Q_{t_0,s}W_s(d\phi, \cdot))(\psi) \end{aligned} \quad (3.11)$$

mit der Wartezeitverteilungsfunktion

$$F(\psi, t, t_0) = 1 \Leftrightarrow \exp \left(\Leftrightarrow \int_{t_0}^t ds \Gamma_s(V_{s,t_0}\psi) \right) \quad (3.12)$$

und dem Zeitentwicklungsoperator des deterministischen Anteils

$$\frac{d}{dt} V_{t,t_0}\psi = \left\{ \Leftrightarrow \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) + \frac{1}{2} \Gamma_t(V_{t,t_0}\psi) \right\} V_{t,t_0}\psi, \quad V_{t_0,t_0}\psi = \psi. \quad (3.13)$$

Durch Einsetzen prüft man nach, dass die rechte Seite von (3.11) die Lösung der Kolmogorov-Vorwärtsgleichung

$$\frac{d}{dt} Q_{t_0,t} = Q_{t_0,t} G_t \quad (3.14)$$

zur Anfangsbedingung $Q_{t_0,t_0} = 1$ mit dem Generator G_t aus (2.113) ist.

(3.11) entspricht der Gleichung (47) in Referenz [94] und ist dort der Ausgangspunkt für die Pfadintegraldarstellung des stochastischen Prozesses. Mit Hilfe der Pfadintegraldarstellung lässt sich

beweisen, dass die Realisierungen des Prozesses, die durch den im Folgenden vorgestellten Algorithmus erzeugt werden, tatsächlich eine repräsentative Stichprobe darstellen. Die Realisierungen –manchmal auch Trajektorien genannt– bestehen aus deterministischen Abschnitten und sind durch Sprungstellen unterbrochen. Während der deterministischen Abschnitte genügt $\Psi(t)$ der deterministischen Dynamik (3.13), die Sprünge sind durch die Sprungraten W_t (vgl. (2.47)) bestimmt. Durch die Reihendarstellung der rechten Seite von (3.11) in Potenzen von W bzw. eines mit W assoziierten Entwicklungsparameters erhält man die verschiedenen Beiträge zu $Q_{t_0,t}$, die von Trajektorien mit $0, 1, 2, \dots$ Sprüngen herkommen. Der Beitrag der Trajektorie, die überhaupt keinen Sprung enthält, hat nach Gleichung (3.11) das Gewicht $1 \Leftrightarrow F(\psi, t, t_0)$. Betrachten wir den Prozess, der durch die Anfangsbedingung $\Psi(t_0) = \psi$ festgelegt ist, dann heißt das, dass diejenige Trajektorie des stochastischen Prozesses, die im Intervall $[t_0, t]$ keinen Sprung enthält, mit der Wahrscheinlichkeit $1 \Leftrightarrow F(\psi, t, t_0)$ realisiert ist.

Der Terminus „Sprung“ suggeriert, dass sich die Trajektorien zwischen den einzelnen Sprüngen kontinuierlich gemäß der deterministischen Dynamik entwickeln. Im Prinzip jedoch kann die deterministische Dynamik selbst auch Singularitäten und Sprünge enthalten [40, 80]. Im Zusammenhang mit dissipativen Quantensystemen ist aber der deterministische Anteil an der Dynamik durch eine der Schrödinger-Gleichung ähnliche Gleichung beschrieben und typischerweise stetig. Daher bleibt für die Zwecke dieser Arbeit der Begriff „Sprung“ für die stochastischen Ereignisse, die durch die Sprungraten W_t bestimmt sind, reserviert.

Ein wesentlicher Begriff für das Folgende ist die Wartezeit t^* [95]. Betrachten wir wiederum die Anfangsbedingung $\Psi(t_0) = \psi$, so ist t^* der Zeitpunkt des ersten Sprunges. t^* ist eine Zufallsvariable. In der mathematischen Literatur werden Zufallsvariablen dieser Art auch Stoppzeit, Optionszeit oder Markov-Zeit genannt [66]. Aus dem Gesagten folgt, dass die Verteilungsfunktion von t^* durch (3.12) gegeben ist,

$$P[t^* < t] = F(\psi, t, t_0). \quad (3.15)$$

3.2 Simulationsalgorithmus

Die eben diskutierten Eigenschaften der Wartezeit t^* bilden die Grundlage des Simulationsalgorithmus. Er hat die folgende Struktur:

1. Sei $\Psi(t_0) = \psi$.
2. Ziehe eine Zufallszahl, die Wartezeit t^* , gemäß der Verteilungsfunktion (3.12).
3. Bestimme für $t \in [t_0, t^*]$ die Lösung $\Psi(t) = V_{t,t_0}\psi$ der Differentialgleichung (2.115).
4. Ziehe ein Sprungziel ψ^* gemäß der Verteilung $K_{t^*}(\cdot, \Psi(t^*)) \equiv W_{t^*}(\cdot, \Psi(t^*)) / \Gamma_{t^*}(\Psi(t^*))$.
5. Gehe zu Schritt 1, mit $t_0 \leftarrow t^*$ und $\psi \leftarrow \psi^*$.

Im Folgenden sollen drei Fälle zunehmender Komplexität diskutiert werden.

3.2.1 Exponentielle Wartezeitverteilung

Im einfachsten Fall ist die Wartezeit exponentialverteilt, $F(\psi, t, t_0) = 1 \Leftrightarrow \exp(\Leftrightarrow \gamma(t \Leftrightarrow t_0))$. Das ist genau dann der Fall, wenn die Sprungrate zeitunabhängig ist, also $\Gamma_s(V_{t,t_0}\psi) = \gamma$ für alle $t \geq t_0$. Ist η eine im Intervall $[0, 1]$ gleichverteilte Zufallszahl, so ergibt sich t^* als Lösung der Gleichung

$$F(\psi, t^*, t_0) = \eta \quad (3.16)$$

zu [82]

$$t^* \Leftrightarrow t_0 = \Leftrightarrow \frac{1}{\gamma} \ln \eta. \quad (3.17)$$

Typischerweise läßt sich in solchen Fällen auch eine geschlossene Formel für die deterministische Propagation in Schritt 3 angeben. Insbesondere ist dies bei reinen Sprungprozessen der Fall, bei denen $V_{t,t_0} = 1$ gilt. Der dominierende Anteil des Simulationsalgorithmus, sowohl was die algorithmische Komplexität wie auch den Rechenzeitbedarf betrifft, ist dann der Schritt 4. Wenn dafür ein einfaches Verfahren wie die lineare Suche [96] oder die Verwerfungsmethode [97] angemessen ist, dann genügen im Prinzip zehn bis zwanzig Zeilen Programmcode für den gesamten Simulationsalgorithmus. Der Schritt 4, die Auswahl des Sprungziels, wird in Abschnitt 3.2.5 genauer erörtert.

3.2.2 Multiexponentielle Wartezeitverteilung

Sind die Sprungraten zeitunabhängig, dann lassen sie sich in der Form

$$W(B, \psi) = \sum_i g_i \overset{o}{\mathbb{I}}_B \left(\frac{A_i \psi}{\|A_i \psi\|} \right). \quad (3.18)$$

mit irgendwelchen linearen Operatoren A_i darstellen. Das phaseninvariante Dirac-Maß $\overset{o}{\mathbb{I}}_B$ ist in Gleichung (2.13) definiert. Dieser Fall tritt grundsätzlich immer ein, wenn der Zustand der Umgebung und die Wechselwirkung zwischen Umgebung und System nicht explizit von der Zeit abhängen [18]. Der effektive Hamilton-Operator hat dann die Gestalt

$$\hat{H} = H \Leftrightarrow \frac{i\hbar}{2} \sum_i g_i A_i A_i^\dagger. \quad (3.19)$$

Auch die Sprungraten (2.108) für periodisch getriebene Systeme sind in der Floquet-Darstellung nicht explizit zeitabhängig. Darauf werde ich in Abschnitt 3.4.2 ausführlicher eingehen.

Wenn die Operatoren A_i Eigenoperatoren von H sind, das heißt, wenn gilt

$$[H, A_i^\dagger] = \hbar \omega_i A_i^\dagger, \quad [H, A_i] = \Leftrightarrow \hbar \omega_i A_i, \quad (3.20)$$

dann gibt es eine Basis $(|j\rangle)_j$, in der simultan die Operatoren $A_i A_i^\dagger$ für alle i wie auch H diagonal sind, d. h. $H|j\rangle = E_j|j\rangle$ und $A_i A_i^\dagger|j\rangle = \alpha_{ji}|j\rangle$ mit reellen Eigenwerten E_j und $\alpha_{ji} \geq 0$. Somit ist auch \hat{H} in dieser Basis diagonal,

$$\hat{H}|j\rangle = \left(E_j \Leftrightarrow \frac{i\hbar}{2} \Gamma_j \right) |j\rangle \quad \text{mit } \Gamma_j = \sum_i g_i \alpha_{ji} \geq 0, \quad (3.21)$$

und man kann den Zeitentwicklungsoperator des deterministischen Teils explizit angeben. Für die Wartezeitverteilung ergibt sich

$$F(\psi, t, t_0) = 1 \Leftrightarrow \sum_j |\langle j | \psi \rangle|^2 \exp(\Leftrightarrow \Gamma_j(t \Leftrightarrow t_0)). \quad (3.22)$$

F ist stetig und es gilt $F(\psi, t_0, t_0) = 0$, aber es kann passieren, dass mit endlicher Wahrscheinlichkeit überhaupt kein Sprung mehr passiert, das heißt,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(\psi, t, t_0) = 1 \Leftrightarrow q. \quad (3.23)$$

mit $0 \leq q < 1$. Wenn $q > 0$, spricht man von einer defekten Wartezeitverteilung [95]. Dies ist der Fall, wenn für ein j mit $\langle j | \psi \rangle \neq 0$ gilt $\Gamma_j = 0$.

Defekte Wartezeitverteilungen lassen sich reparieren, wenn man den Wertebereich von t^* um den Wert ∞ erweitert und $F(\psi, \infty, t_0) = 1$ setzt. Weil Gleichung (3.16) mit der multiexponentiellen Verteilung (3.22) nicht nach t^* aufgelöst werden kann, wird t^* numerisch bestimmt.

3.2.3 Allgemeine Wartezeitverteilungen

Wir betrachten nun also den Fall, dass die Lösung $\Psi(t) = V_{t,t_0} \psi$ der deterministischen Dynamik nur numerisch bestimmt werden kann und man keinen expliziten Ausdruck der Art (3.22) für die Wartezeitverteilungsfunktion findet.

Die Verteilungsfunktion $F(\psi, t, t_0)$ als Funktion von t erfüllt die folgenden Eigenschaften:

$$F(\psi, \cdot, t_0) : [0, \infty] \rightarrow [0, 1] \quad (3.24)$$

$$F(\psi, t_0, t_0) = 0 \quad (3.25)$$

$$F(\psi, \infty, t_0) = 1. \quad (3.26)$$

Der Wert ∞ gehört zum Definitionsbereich von F , damit ist F eine wohldefinierte Verteilungsfunktion, auch wenn (3.23) mit $q > 0$ gilt. Die Funktion ist monoton wachsend und rechtsseitig stetig. Im Allgemeinen ist sie nicht stetig und nicht surjektiv. Zum Ziehen einer Realisierung der Wartezeit t^* tritt daher an die Stelle von (3.16) die Vorschrift

$$t^* = \min_t \{t \mid F(\psi, t, t_0) \geq \eta\} \quad (3.27)$$

Da man über keinen expliziten Ausdruck für F verfügt, werden zunächst die Schritte 2 und 3 (siehe S. 48) etwas abgewandelt:

2. Ziehe eine im Intervall $[0, 1]$ gleichverteilte Zufallszahl η .
3. Bestimme $\Psi(t)$ als Lösung der Differentialgleichung (2.115), solange bis zur Zeit t^* die Endbedingung (3.27) erfüllt ist.

Durch eine weitere Modifikation des Algorithmus vereinfacht sich seine praktische Implementierung. Dies beruht auf den folgenden zwei Feststellungen:

1. Ist $\tilde{\Psi}(t)$ die Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt} \tilde{\Psi}(t) = \Leftrightarrow \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \tilde{\Psi}(t) \quad (3.28)$$

zur Anfangsbedingung $\tilde{\Psi}(t_0) = \psi$, so gilt

$$V_{t,t_0} \psi = \frac{\tilde{\Psi}(t)}{\|\tilde{\Psi}(t)\|}. \quad (3.29)$$

$\tilde{\Psi}(t)$ ist nicht normiert, $\|\tilde{\Psi}(t)\| \leq 1$.

2. Es ist

$$F(\psi, t, t_0) = 1 \Leftrightarrow \|\tilde{\Psi}(t)\|^2. \quad (3.30)$$

$\|\tilde{\Psi}(t)\|^2$ ist eine monoton fallende Funktion von t .

Der numerische Aufwand ist also deutlich geringer, wenn man für den Schritt 3 die unnormierte Wellenfunktion $\tilde{\Psi}(t)$ mit der linearen Differentialgleichung (3.28) anstelle der normierten Wellenfunktion $\Psi(t)$ und der nichtlinearen Differentialgleichung (2.115) und für die Berechnung der Wartezeitverteilungsfunktion die Gleichung (3.30) anstelle von (3.12) verwendet.

Zur Übersicht sei der Algorithmus, der in numerisch effizienter Weise die Simulation von Prozessen mit allgemeinen Wartezeitverteilungen gestattet, noch einmal im Zusammenhang dargestellt:

1. Sei $\Psi(t_0) = \psi$.
2. Ziehe eine im Intervall $[0, 1]$ gleichverteilte Zufallszahl η .
3. Bestimme $\tilde{\Psi}(t)$ als Lösung der linearen Differentialgleichung (3.28), solange bis zur Zeit $t = t^*$ die Endbedingung

$$\|\tilde{\Psi}(t)\|^2 \leq \eta \quad (3.31)$$

erfüllt ist

4. Ziehe ein Sprungziel ψ^* gemäß der Verteilung $W_{t^*}(\cdot, \Psi(t^*))$, wobei $\Psi(t^*) = \tilde{\Psi}(t^*) / \|\tilde{\Psi}(t^*)\|$.
5. Gehe zu Schritt 1, mit $t_0 \leftarrow t^*$ und $\psi \leftarrow \psi^*$.

Die Schätzung von Observablen gemäß (3.2) aus Realisierungen des Prozesses wird natürlich aus einer Stichprobe normierter Versionen $\Psi(t) = \tilde{\Psi}(t) / \|\tilde{\Psi}(t)\|$ der Wellenfunktion berechnet.

3.2.4 Deterministischer Anteil der Dynamik

Bei dem in Abschnitt 3.2.2 diskutierten Typ von Prozessen stellt man die Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$ zweckmäßigerweise in der Basis dar, die \hat{H} diagonalisiert. $V_{t,t_0} = \exp(\hat{H}(t - t_0))$ lässt sich dann explizit angeben. Für reine Sprungprozesse (siehe Abschnitt 3.2.1) ist die deterministische Propagation trivial.

Im allgemeinen Fall aber (Abschnitt 3.2.3) muss die lineare Differentialgleichung (3.28) numerisch integriert werden. Dazu gibt es natürlich eine Fülle von Bibliotheksroutinen (z. B. [98, 99]). Die Integrationsroutine muss zum einen die Möglichkeit bieten, die Integration zu vorgegebenen Zeitpunkten zu unterbrechen, um den Zustand für die spätere Berechnung von Observablen zu speichern, zum anderen ständig auf die Endbedingung (3.31) testen.

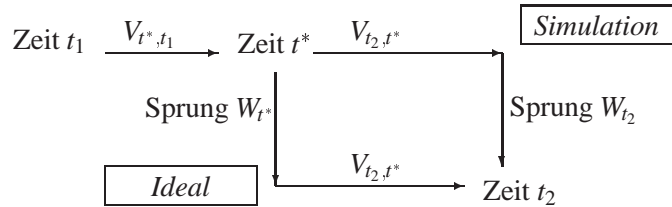
Für die Simulationen, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit durchgeführt worden sind (siehe 3.3), wurden `rkqs` und eine angepasste Version von `odeint` aus Numerical Recipes [98]

verwendet. `odeint` besitzt eine adaptive Schrittweitensteuerung, und die Endbedingung (3.31) wird am Ende jedes Zeitschritts getestet. Sobald sie erfüllt ist, wird als Sprungzeitpunkt das Ende des Zeitschritts gewählt. Tatsächlich liegt t^* , gemäß Gleichung (3.27), irgendwo innerhalb dieses Zeitschritts. Es ist also notwendig, sicherzustellen, dass der Fehler, den man dadurch macht, vernachlässigbar klein ist. Um den Fehler abschätzen, müssen die folgenden Verteilungen verglichen werden:

$$W_{t_2}(\cdot, V_{t_2, t_1} \psi) \sim \int_H T(\cdot, t_2 | \phi, t^*) W_{t^*}(d\phi, V_{t^*, t_1} \psi). \quad (3.32)$$

Hierbei sind t_1 und t_2 Anfang und Ende des Zeitschritts, $t_1 < t^* \leq t_2$, und ψ ist der Zustand am Anfang. Die linke Seite von (3.32) ist die vom Simulationsalgorithmus erzeugte Verteilung des Systemzustands am Ende des Zeitschritts. Die rechte Seite ist die „wahre“ Verteilung, bei der ein Sprung zur Zeit t^* stattfindet. Sie folgt aus der Chapman–Kolmogorov–Gleichung.

Wenn das Intervall $[t^*, t_2]$ so kurz ist, dass weitere Sprünge –außer dem zur Zeit t^* – vernachlässigt werden können, dann lässt sich die Forderung nach der Gleichheit der Verteilungen (3.32) etwas plakativer ausdrücken:



Die deterministische Propagation

und der Sprung sollen, wie in dem Diagramm angedeutet, vertauschbar sein. Die Abschätzung des Fehlers geschieht zweckmäßigerweise in einem Probelauf nach der Implementation des Simulationsalgorithmus auf einen „neuen“ stochastischen Prozess oder nach einer signifikanten Parameteränderung. Hierzu vergleicht man nach jedem Sprung das Sprungziel, das über den mit „Simulation“ in dem Schema markierten Weg erreicht wurde, mit Sprungzielen, die zu verschiedenen (eventuell ausgewürfelten) Zwischenwerten über den mit „Ideal“ markierten Weg erreicht wurden. Berechnet werden dann die maximale und die mittlere Abweichung. Wenn der Fehler innerhalb der Toleranzgrenze liegt, kann dieser sehr rechenzeitintensive Kontrollmechanismus für die folgenden Simulationen abgeschaltet werden.

Bei der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Anwendung des Algorithmus hängt die Sprungverteilung W_t nicht explizit von der Zeit und in „glatter“ Weise vom Zustand ψ vor dem Sprung ab. Es zeigte sich, dass der von der Schrittweitensteuerung der numerischen Integrationsroutine gelieferte Zeitschritt so klein ist, dass der hier diskutierte Fehler in diesem Fall völlig vernachlässigbar ist.

3.2.5 Sprung

Die allgemeine Form der Sprungverteilung ist

$$K_t(B, \psi) = \frac{1}{\Gamma_t(\psi)} W_t(B, \psi) \quad (3.33)$$

mit

$$W_t(B, \psi) = \sum_{i \in I} g_i(t) \overset{o}{\Pi}_B \left(\frac{A_i(t) \psi}{\|A_i(t) \psi\|} \right) \quad (3.34)$$

$$\Gamma_t(\psi) = W_t(H, \psi). \quad (3.35)$$

$\Gamma_t(\psi)$ ist die Gesamtsprungrate und $W_t(B, \psi)$ ist die Sprungrate für einen Sprung von ψ in einen Zustand in der Ereignismenge B . K_t ist ein Markov-Kern: $K_t(B, \psi)$ gibt die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung von ψ nach B an, gegeben, dass überhaupt ein Sprung stattfindet.

Da die Verteilung (3.33) aus einer diskreten Summe von Dirac-Maßen besteht, lässt sich ein Algorithmus zur Generierung von entsprechend verteilten Übergängen wie folgt formulieren:

1. Sei ψ der Zustand unmittelbar vor dem Sprungzeitpunkt t^* .
2. Ziehe einen Index $i \in I$ mit der Wahrscheinlichkeit $p_i = g_i(t^*)/\Gamma_{t^*}(\psi)$.
3. Setze

$$\Psi(t^*) = \frac{A_i(t)\psi}{\|A_i(t)\psi\|}. \quad (3.36)$$

Wenn die Indexmenge I klein ist, kann man den Index i mit dem Verfahren der *linearen Suche* [96] ziehen. Pseudocode für die lineare Suche sieht aus wie folgt:

```
float x := rnd()
integer i := 0
while (x > p[i]) begin
    x := x - p[i]      // p[i] ≡ pi
    i := i + 1
endwhile
```

Hierbei steht `rnd()` für einen Zufallszahlengenerator, der Zufallszahlen aus der Gleichverteilung auf $[0, 1[$ liefert [99]. Die einzelnen Werte p_i dürfen dabei nicht so klein sein, dass die Körnung des Zufallszahlengenerators eine Rolle spielt [100]. Wenn die Werte von p_i ungefähr alle gleich groß sind, dann eignet sich die Verwerfungsmethode [97]:

```
float mp := Maximum aller pi
integer ni := Anzahl der Elemente der Indexmenge I
repeat
    i := floor(ni * rnd()) // floor() liefert die nächstkleinere ganze Zahl
until (rnd() < p[i]/mp)
```

Der Vorteil der Verwerfungsmethode gegenüber der linearen Suche ist, dass erstere auch dann effektiv arbeitet, wenn die Anzahl der Elemente von I sehr groß ist. Allerdings sollte das Produkt von mp und ni nicht viel größer als 1 sein. Eine Variation ist die Nullprozessmethode [100].

Sowohl lineare Suche wie auch Verwerfungsmethode werden ineffizient, wenn die Indexmenge groß und die Verteilung der Wahrscheinlichkeiten p_i sehr inhomogen ist. Es gibt eine Reihe von Verfahren, die auf einer Gruppierung der möglichen Sprünge in logarithmischen Klassen [101] oder in Suchbäumen [102, 103] basieren. Die Zeitersparnis bei der Suche wird allerdings durch einen eventuell beträchtlichen Zeitaufwand bei der Aktualisierung der entsprechenden Datenstrukturen erkauft [104].

3.3 Anwendung: Schwach getriebene dissipative Oszillatoren

In den ersten beiden Kapiteln wurde die dissipative Dynamik getriebener periodischer Systeme untersucht. Die dabei verwendeten Methoden sind zum einen die Floquet-Darstellung und zum anderen

die Quantenstochastik [18, 8, 10]. In der Tat wurde letztere Methode unabhängig von der Floquet-Darstellung entwickelt, und es gibt viele Anwendungen, die in der Energiedarstellung, die natürlich wesentlich einfacher zu handhaben ist, formuliert werden. Die Verwendung der Energiedarstellung ist angemessen für *schwach getriebene* Systeme. Namentlich geht im Grenzfall schwachen Antriebs die Floquet-Darstellung über in die Energiedarstellung.

Im einfachsten Fall betrachtet man den Hamilton-Operator eines Teilchens der effektiven Masse μ im Potential $V(x)$ unter dem Einfluss eines Laserpulses,

$$H_{\text{osz}} = \frac{p^2}{2\mu} + V(x) \quad (3.37)$$

$$H(t) = H_{\text{osz}} + q_e D \lambda(t) \cos \omega_L t. \quad (3.38)$$

x und p sind die Operatoren des Ortes und des Impulses, D ist der Dipoloperator und q_e die effektive Ladung. $\lambda(t)$ ist die Einhüllende des Laserpulses und hat die Dimension einer elektrischen Feldstärke. Für die in dieser Arbeit präsentierten Simulationen wurde $D = x$ und

$$\lambda(t) = \begin{cases} \lambda_{\text{max}} \sin^2 \left(\frac{\pi t}{t_p} \right), & 0 \leq t \leq t_p \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.39)$$

verwendet. Diese Funktion besitzt zwei Parameter, die Pulslänge t_p und die maximale Feldstärke λ_{max} . Aufgrund der experimentellen Unsicherheit bei der Präparation von Laserpulsen ist die Wahl des speziellen funktionalen Ausdrucks (3.39) willkürlich, und nur die ungefähre Form der Envelope und globale Parameter wie Pulslänge, -höhe, -fläche haben physikalische Bedeutung.

Die Wellenfunktion des Oszillators wird in der Energiedarstellung des Hamilton-Operators H_{osz} des freien Oszillators repräsentiert. Zwei Fälle sind typisch: Erstens, das Spektrum von H_{osz} enthält eine endliche Zahl diskreter Eigenwerte sowie ein Kontinuum. Dies ist zum Beispiel beim Morse-Oszillator der Fall, siehe Abschnitt 3.3.2. Dann muss die Dynamik auf den Unterraum der gebundenen Zustände beschränkt sein und Dissoziation darf keine Rolle spielen. Zweitens, das Spektrum ist ein unendliches diskretes Punktspektrum. Beispiele hierfür sind der harmonische Oszillator, Abschnitt 3.3.1, und das unendliche Kastenpotential. Dann muss die Dynamik auf einen Unterraum, der von einer endlichen Anzahl von Energieeigenfunktionen aufgespannt wird, beschränkt bleiben. Sinngemäß lassen sich im zweiten Fall die Betrachtungen von Abschnitt 1.1.4 übertragen. Es ist also

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{N-1} \psi_n(t) |n\rangle, \quad (3.40)$$

und der Hamilton-Operator ist durch die Oszillatoreigenenergien $\langle n | H_{\text{osz}} | n \rangle = E_n$, die Dipolmatrixelemente $\langle n | D | m \rangle$ und die Parameter ω_L , t_p , λ_{max} und N vollständig beschrieben.

Der dissipative Anteil der Dynamik ist durch eine Anzahl von Sprungoperatoren und die zugehörigen Ratenkoeffizienten bestimmt (siehe etwa Gleichung (3.34)). Er kann entweder aus einem mikroskopischen Modell hergeleitet oder phänomenologisch postuliert werden. Die mikroskopische Herleitung berücksichtigt im Fall schwach getriebener Systeme zunächst nur die Wechselwirkung zwischen dem ungestörten, zeitunabhängigen System und seiner Umgebung. Der Antrieb wird danach einfach zum kohärenten Teil der Dynamik hinzuaddiert. Dies entspricht einer Störungsentwicklung, in der der Antrieb nicht von höherer Ordnung als die Wechselwirkung zwischen System und Umgebung ist. Für den Fall, dass die Umgebung das elektromagnetische Strahlungsfeld ist, findet sich eine mikroskopische Herleitung in den Referenzen [18, 8]. Der Operator der Wechselwirkung zwischen System,

einem Atom oder Molekül, und Umgebung hat dann die Form

$$H_I = \Leftrightarrow q_e D \cdot E \quad (3.41)$$

mit dem Dipoloperator D und dem elektrischen Feldoperator E . Im Unterschied zu der mikroskopischen Herleitung, die im Abschnitt 2.3 durchgeführt wird und die die Floquet-Darstellung benutzt, ergeben sich hier die Sprungoperatoren aus einer Zerlegung von D nach Eigenoperatoren A_i des System-Hamilton-Operators

$$D = \sum_i A_i + A_i^\dagger \quad [H_{\text{osz}}, A_i^\dagger] = \hbar \omega_i A_i^\dagger. \quad (3.42)$$

In der Zerlegung (3.42) treten die Eigenoperatoren immer in Paaren wie in Gleichung (3.42) auf, da D selbstadjungiert ist, während für alle nichttrivialen Eigenoperatoren $A_i \neq A_i^\dagger$ gilt. Dem Eigenoperator A_i^\dagger ist die Energiedifferenz $\hbar \omega_i > 0$ (siehe Gleichung (3.20)) zugeordnet, und er bewirkt Sprünge, bei denen der Energieerwartungswert nach dem Sprung größer als vorher ist. Die zugehörige Sprungrate ist $g_i^+ = \gamma(\omega_i)N(\omega_i)$ mit der Zustandsdichte $\gamma(\omega_i)$ und der thermischen Verteilung $N(\omega_i)$ der Umgebung, siehe Gleichungen (2.102) und (2.103). Entsprechend gehört $\Leftrightarrow \hbar \omega_i$ zu A_i , und die Sprungrate ist $g_i^- = \gamma(\Leftrightarrow \omega_i)(N(\Leftrightarrow \omega_i) + 1)$. Die resultierende Relation

$$\frac{g_i^-}{g_i^+} = e^{\hbar \omega_i / k_B T} \quad (3.43)$$

gewährleistet unter gewissen Voraussetzungen, die Inhalt des Abschnittes 4.2.2 sind, dass das System schließlich ins thermische Gleichgewicht relaxiert.

Grundsätzlich lassen sich mikroskopische Modelle auch für Anwendungen konstruieren, bei denen nicht (nur) das elektromagnetische Strahlungsfeld, sondern auch die Wechselwirkung mit anderen Molekülen per Stoß oder mit anderen Freiheitsgraden desselben großen Moleküls als Umgebung behandelt wird (z. B. [86]). Im Folgenden wird jedoch einfach angenommen, dass die Sprungoperatoren ebenfalls durch die Zerlegung des Dipoloperators in Eigenoperatoren des ungestörten System-Hamilton-Operators H_{osz} bestimmt sind, und dass für die Sprungraten die Gleichung (3.43) gilt.

Spezielle Eigenoperatoren von H_{osz} sind die Operatoren

$$A_{jk} = |j\rangle\langle k| \quad (3.44)$$

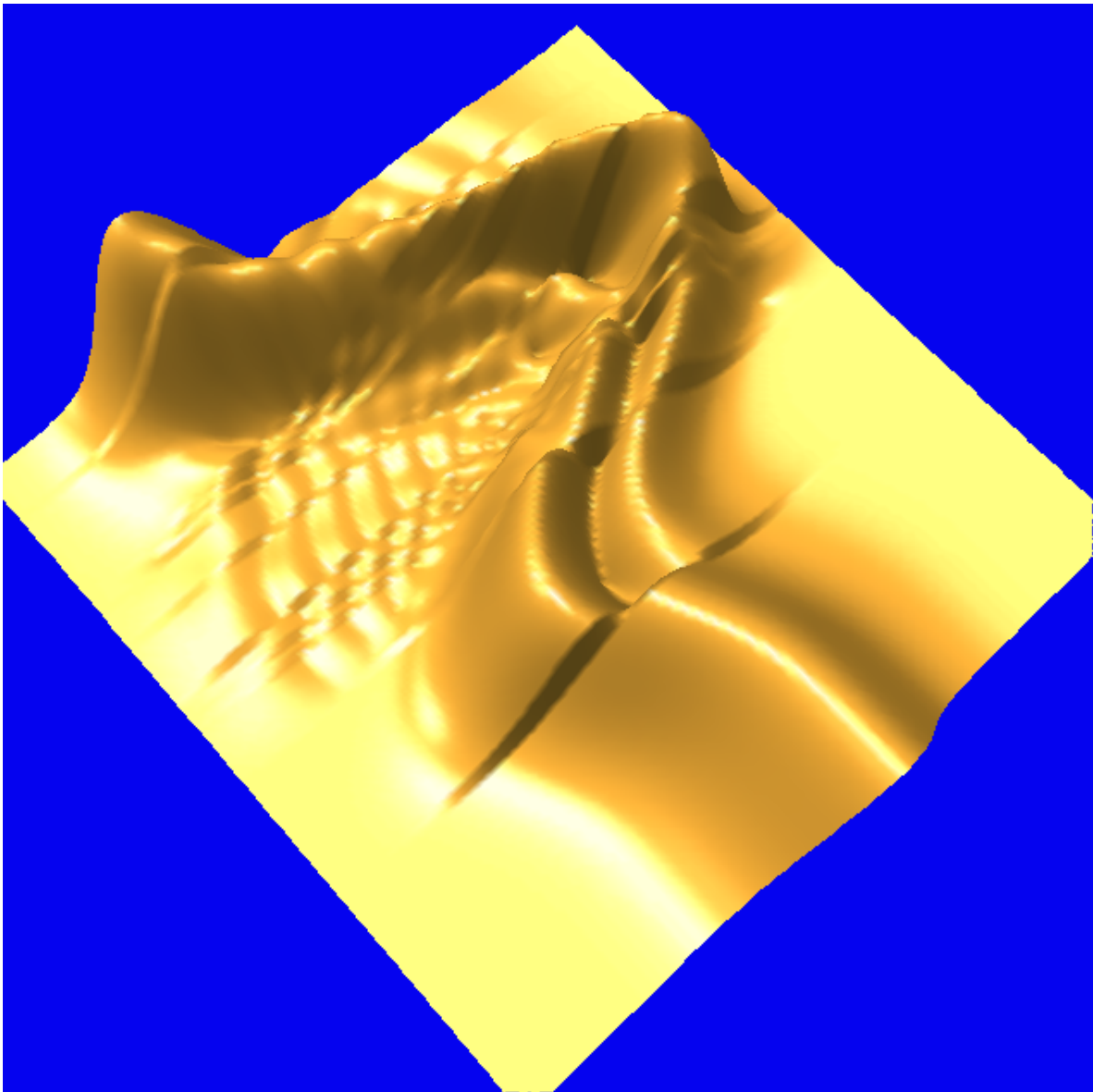
mit Indexpaaren $j, k \in \{0, \dots, N \Leftrightarrow 1\}$, die die Rolle des bisher verwendeten Index i übernehmen. Für sie gilt

$$[H_{\text{osz}}, A_{jk}] = (E_j \Leftrightarrow E_k) A_{jk}. \quad (3.45)$$

Wenn jeder Energiedifferenz im Spektrum eindeutig ein Indexpaar (j, k) zugeordnet ist, wenn also $E_j \Leftrightarrow E_k = E_{j'} \Leftrightarrow E_{k'}$ genau dann wenn $(j, k) = (j', k')$, dann sind *alle* Eigenoperatoren von der Form (3.44). Beim Morse-Oszillator, der im Abschnitt 3.3.2 diskutiert wird, ist dies typischerweise der Fall. Sind die Energiedifferenzen hingegen entartet, dann sind auch entsprechende Linearkombinationen von Operatoren (3.44) Eigenoperatoren. Ein wichtiges Beispiel ist der harmonische Oszillator, bei dem die Energiedifferenzen aller benachbarten Zustände gleich sind und bei dem der Dipoloperator die Summe von nur zwei Eigenoperatoren, den Auf- und Absteigeoperatoren a und a^\dagger , ist.

Aus dem bisher Vorgebrachten ergibt sich, dass die Sprungoperatoren keine Eigenoperatoren des Wechselwirkungsterms $D\lambda(t) \cos \omega_L t$ mit dem Laser (siehe (3.38)) und daher auch keine des gesamten

Abbildung 3.1

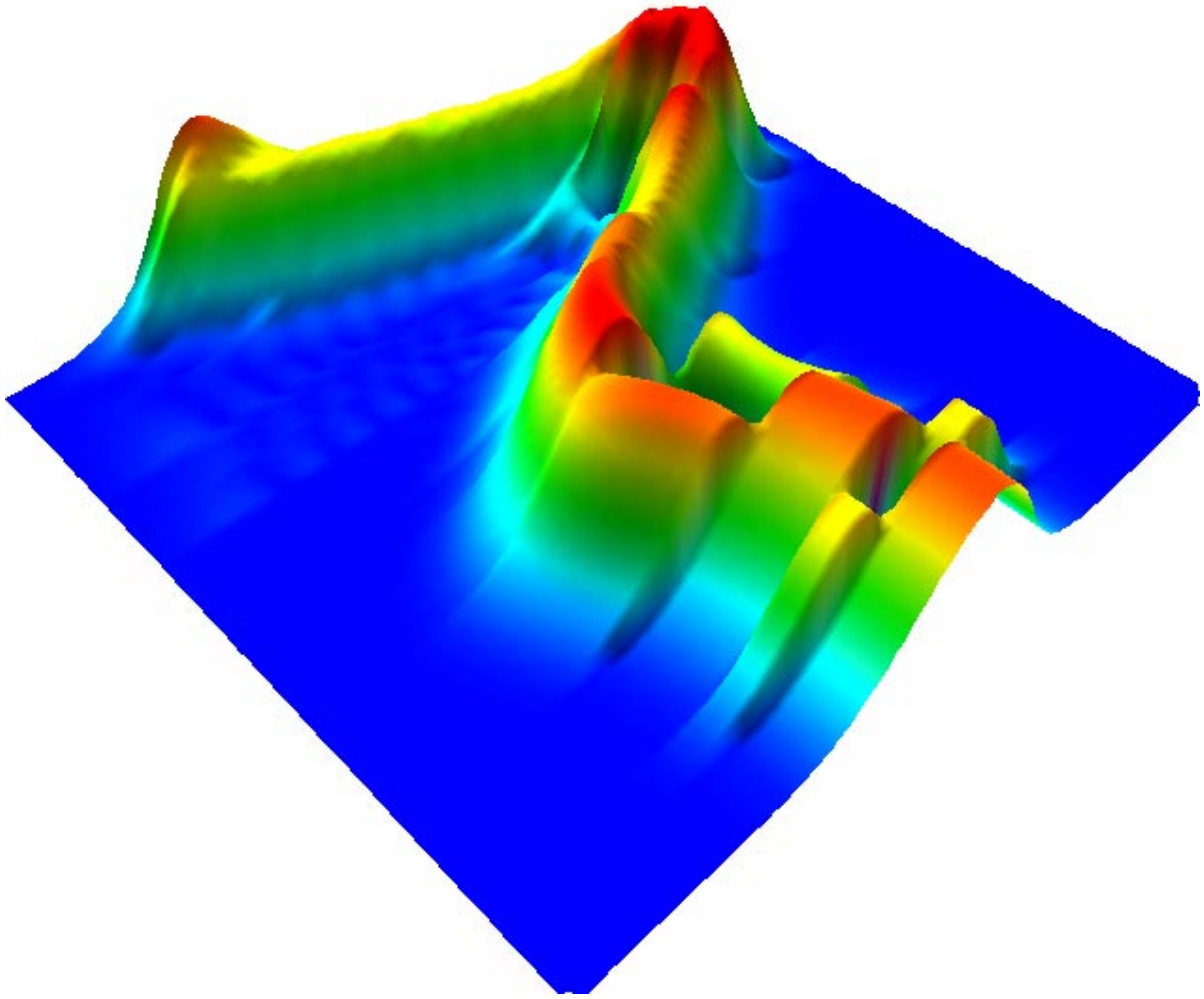


Eine Realisierung der stochastischen Wellenfunktion in der Ortsdarstellung des eindimensionalen, getriebenen, dissipativen harmonischen Oszillators. Die Ortskoordinate verläuft von unten Mitte nach rechts oben, die Zeitkoordinate von unten Mitte nach links oben, aufgetragen ist der Betrag $|\psi(x,t)|^2$ der Wellenfunktion.

System–Hamilton–Operators $H(t)$ sind. Die Wartezeitverteilung ist daher „allgemein“ im Sinne von Abschnitt 3.2.3, und hinsichtlich der Simulation gilt das dort Gesagte.

Die Gleichung für den reduzierten Dichteoperator, die aus dem hier spezifizierten stochastischen

Abbildung 3.2



Eine weitere Realisierung, siehe Untertitel von Abbildung 3.1.

Prozess folgt, (siehe Gleichung (2.116) in Abschnitt 2.4) lautet in der Energiedarstellung [39]

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{jk}}{dt} = & \Leftrightarrow \frac{i}{\hbar}(E_j \Leftrightarrow E_k)\rho_{jk} \Leftrightarrow \frac{iq_e}{\hbar} \sum_l (D_{jl}\rho_{lk} \Leftrightarrow D_{lk}\rho_{jl})\lambda(t) \cos \omega_L t \\ & + \delta_{jk} \left(\sum_l g_{jl}\rho_{ll} \right) \Leftrightarrow \frac{1}{2}(\Gamma_j + \Gamma_k)\rho_{jk}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Hierbei sind E_j die Eigenenergien von H_{osz} , $\rho_{jk} = \langle j|\rho|k\rangle$ die Matrixelemente des Dichteoperators

und $D_{jk} = \langle j | D | k \rangle$ die Matrixelemente des Dipoloperators bezüglich der Energiebasis. $\Gamma_j = \sum_l g_{lj}$ schließlich ist die Gesamtrate für Übergänge weg von $|j\rangle$.

3.3.1 Harmonischer Oszillator

Die Motivation, den periodisch getriebenen harmonischen Oszillator zu betrachten, liegt in seiner Einfachheit und, damit verbunden, in der Existenz analytischer Lösungen. Diese werden dazu benutzt, die numerischen Verfahren zu validieren, um sie danach auf anharmonische Oszillatoren anzuwenden. Beispielsweise zeigt die Abbildung 3.3 die numerisch bestimmten Erwartungswerte von Orts- und Impulsoperator als Funktion der Zeit im Vergleich zur analytischen Lösung. In den Abbildungen 3.1 und 3.2 werden einzelne Realisierungen des stochastischen Prozesses illustriert.

3.3.2 Morse–Oszillator

Das Konzept durch Laserpulse gesteuerter chemischer Reaktionen hat in den letzten Jahren beträchtliches Interesse erregt (siehe zum Beispiel [11]). Als einfachstes Modell betrachtet man einen einzelnen molekularen Freiheitsgrad innerhalb einer elektronischen Potentialenergiefläche. Für den Morse–Oszillator gilt

$$V(x) = D(1 - e^{-\beta x})^2. \quad (3.47)$$

Bei geeigneter Wahl der Parameter D , β und μ liefert der Morse–Oszillator ein realitätsnahes Modell der Vibrationsdynamik der lokalen O–H–Bindung im Wassermolekül oder der Bindung des H–F–Moleküls [53, 54, 55, 56].

Bereits vor einigen Jahren wurde in der Literatur anhand der numerischen Lösung der zeitabhängigen Schrödinger–Gleichung mit dem Hamilton–Operator $H(t) = H_M + H_L(t)$ die Möglichkeit der selektiven Anregung ausgewählter Energieeigenzustände von H_M durch entsprechend optimierte Pulse berichtet [105]. Die Betrachtung der Dynamik in der Floquet–Repräsentation bietet eine übersichtliche Darstellung der involvierten Prozesse und Kriterien für die optimalen Pulsparameter [55, 56].

Die Hinzunahme dissipativer Prozesse zur Dynamik wird notwendig, wenn das betrachtete Molekül in einen Festkörper oder eine Flüssigkeit eingebettet ist, oder wenn es eine große Anzahl weiterer Freiheitsgrade besitzt. Relaxation und Dephasierung haben dann einen signifikanten Einfluss auf den Anregungsmechanismus. Im Unterschied zum rein kohärenten Fall sinkt die optimal erzielbare Selektivität der Anregung [106, 64].

Das im Zusammenhang mit dieser Arbeit numerisch untersuchte Modell [39] ist nun spezifiziert wie folgt: Die Energieeigenwerte der gebundenen Zustände sind (siehe Gleichung (1.28))

$$E_j = \omega_M \left(j + \frac{1}{2} \right) \Leftrightarrow \frac{\omega_M^2}{4D} \left(j + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{für } j = 0, 1, \dots, \left\lceil \frac{2D}{\omega_M} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \right\rceil. \quad (3.48)$$

Dabei ist $\omega_M = \sqrt{2D\beta^2/\mu}$ und $[x]$ ist der ganzzahlige Anteil von x . Die Dipolmatrixelemente $D_{kj} =$

$D_{jk} = \langle j | x \leftrightarrow x_{\text{eq}} | k \rangle$ berechnen sich am einfachsten mit Hilfe einer Rekursionsformel [64]

$$\begin{aligned}
 D_{jj} &= \frac{1}{z\beta} \left(\left(\frac{3}{2} + 3j \right) + \frac{\frac{13}{12} + \frac{7}{2}j(j+1)}{z} + \frac{(j+1)^4}{z^2} \right) \\
 D_{j,j+1} &= \frac{1}{\beta(z \leftrightarrow 2j \leftrightarrow 2)} \sqrt{\frac{j+1}{z \leftrightarrow j \leftrightarrow 1}} (z \leftrightarrow 2j \leftrightarrow 3)(z \leftrightarrow 2j \leftrightarrow 1) \\
 D_{j,k+1} &= D_{j,k} \frac{(j \leftrightarrow k)(z \leftrightarrow j \leftrightarrow k \leftrightarrow 1)}{(k+1 \leftrightarrow j)(z \leftrightarrow j \leftrightarrow k \leftrightarrow 2)} \sqrt{\frac{(k+1)(z \leftrightarrow 2k \leftrightarrow 3)}{(z \leftrightarrow k \leftrightarrow 1)(z \leftrightarrow 2k \leftrightarrow 1)}} \quad (k > j)
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

Hierbei ist $z = 4D/(\hbar\omega_M)$ ein dimensionsloser Parameter. Die Sprungoperatoren sind schließlich gegeben durch (3.44), mit den Sprungraten

$$g_{jk} = \gamma_0 D_{jk}^2 \bar{N}(E_j \leftrightarrow E_k). \tag{3.50}$$

Dem liegt der Einfachheit halber eine flache Zustandsdichte $\gamma(\omega) \equiv \gamma_0$ zugrunde.

Tabelle 3.1

Reduzierte Masse μ	1744.805	m_{el}
Potentialtiefe D	0.22509	hartree
Morse-Parameter b	1.1741	a_0^{-1}
Effektive Ladung q_e	0.3099	q_{el}
Laseramplitude λ_{max}	0.0431	hartree/($q_{\text{el}} a_0$)
Laserfrequenz ω_L	0.016489	hartree/ \hbar
Laserpulslänge t_p	$100 \cdot 2\pi/\omega_L$	$\hat{=} 922$ fs
Temperatur T	300	K
Dissipationsstärke Γ_5	2	t_p^{-1}

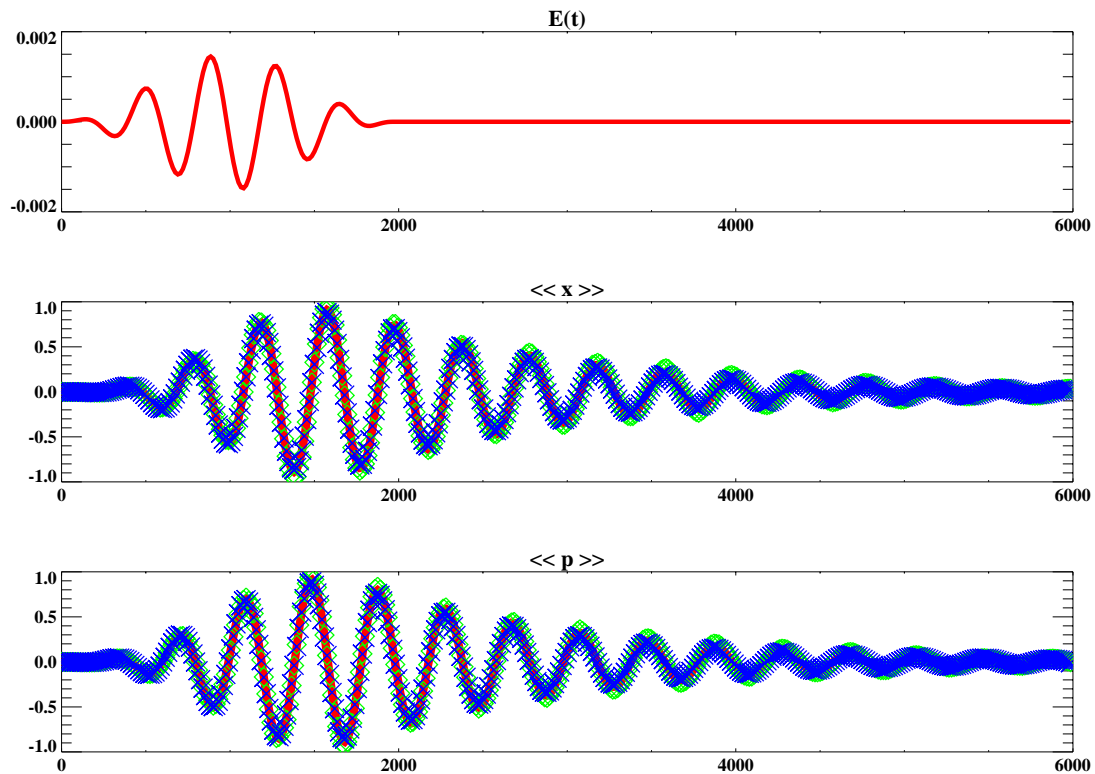
Zur Simulation verwendete Parameter des Morse-Oszillators

Anregung zum Beispiel des fünften Energieeigenzustandes erzielt, wenn der Oszillator vorher im Grundzustand war. Bei eingeschalteter Dissipation beschreibt der Parameter Γ_5^{-1} die mittlere Lebensdauer des fünften angeregten Zustands. Der hier verwendete Wert entspricht einer Rate von etwa zwei Sprüngen während einer Pulslänge. Die Spezifikation von Γ_5 ist wegen $\Gamma_j = \sum_l g_{lj}$ und (3.50) äquivalent zu der von γ_0 . Nach dem Ende des Pulses ist der fünfte Energieeigenzustand zwar immer noch mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 0.5 besetzt, die Anregung verteilt sich aber auch auf die darunterliegenden Zustände. Dieser Effekt wird um so ausgeprägter, je größer die Dissipationsstärke ist.

Betrachtet man die Selektivität der Anregung (zum Beispiel gemessen durch die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zielzustand zu einem definierten Zeitpunkt nach dem Puls) als Funktion der Pulsparameter, dann bedeuten die obigen Ergebnisse, dass diese Funktion im nichtdissipativen Fall ein Maximum im Inneren des zugelassenen Parameterbereichs hat, und dass dieses Maximum die Höhe 1 erreicht. In Gegenwart von Dissipation bei gleichen Pulsparametern sinkt die Selektivität. Somit stellt sich die Frage, ob die Dissipation das Maximum eventuell verschiebt, so dass mit anderen

Die Tabelle zeigt die Simulationsparameter des Morse-Oszillators und des Laserpulses, die den Abbildungen 1.2 und 3.4 zugrundeliegen. m_{el} ist die Elektronenmasse, q_{el} die Elementarladung, $a_0 = 5.29177 \cdot 10^{-11}$ m der Bohrradius und 1 hartree entspricht $4.35 \cdot 10^{-18}$ J. Der Morse-Oszillator mit diesen Parametern beschreibt die Vibrationsdynamik eines HF-Moleküls (Flusssäure). Ohne Dissipation ($\gamma_0 = 0$) wird durch dafür optimierte Pulsparameter (Länge und Stärke des Laserpulses) eine nahezu perfekte selektive

Abbildung 3.3

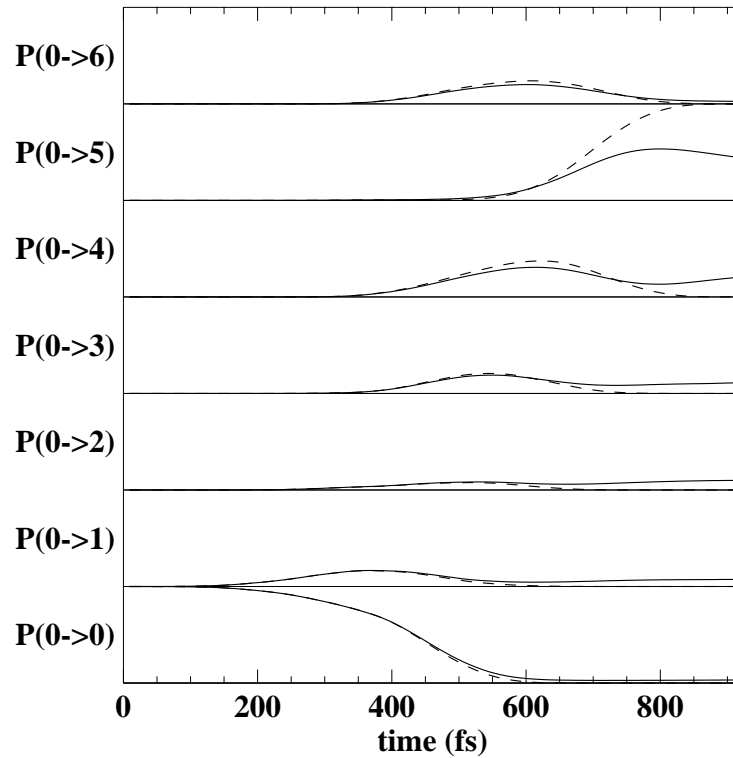


Die Erwartungswerte $\langle x(t) \rangle$ und $\langle p(t) \rangle$ des quantenmechanischen getriebenen dissipativen harmonischen Oszillators. Der obere Graph zeigt die anregende Kraft $E(t)$, die in Gleichung (3.38) $\lambda(t)$ heißt. Die durchgezogenen Linien in den unteren beiden Graphen markieren die analytische Lösung, die \times -Symbole die numerischen Lösungen, die mit der stochastischen Wellenfunktionsmethode beziehungsweise durch Integration der Dichtematrixgleichung erzeugt wurden.

Pulsparametern die Selektivität wieder erhöht werden kann. Das Ergebnis einer systematischen numerischen Untersuchung [64] ist jedoch, dass der Ort des Maximums durch die Dissipation nicht merklich verändert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit diente die numerische Untersuchung des schwach getriebenen dissipativen Morse-Oszillators vor allem zwei Zielen: Zum einen als Referenz und als Vorstudie für den stark getriebenen Oszillator, dessen Untersuchung technisch aufwendiger ist. Eine interessante, in dieser Arbeit schließlich nicht mehr weiter verfolgte Frage in diesem Zusammenhang ist, in welchen Fällen und auf welche Weise die Verschiedenheit der Dissipationsmechanismen zu physikalischen Effekten führt. Zum anderen wurde am Beispiel des schwach getriebenen dissipativen Morse-Oszillators eine umfassende Vergleichsstudie zwischen der stochastischen Wellenfunktionsmethode und der numerischen Integration der reduzierten Dichtematrixgleichung hinsichtlich der numerischen Effizienz durchgeführt [39].

Abbildung 3.4



Einfluss der Dissipation auf die selektive Anregung. Aufgetragen sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten $P(0 \rightarrow n) = |\langle n | \Psi(t) \rangle|^2$ der untersten sieben Energieeigenzustände $|0\rangle, \dots, |6\rangle$ gegen die Zeit. Der betrachtete Zeitraum entspricht der Länge des Laserpulses. Die gestrichelten Linien stellen den nicht-dissipativen Fall ($\Gamma_5 = 0$) dar, in der eine nahezu vollständige Besetzung des fünften Eigenzustands erzielt werden kann. Die durchgezogenen Linien zeigen eine Situation, in der aufgrund einer Wechselwirkung mit der Umgebung ein Relaxationsmechanismus vorhanden ist. Die Relaxationsrate ist $\Gamma_5 = t_p/2$.

3.4 Numerische Aspekte der Floquet–Darstellung

3.4.1 Berechnung der Floquet–Basis

Die Eigenschaften der Floquet–Basis und die hier verwendete Notation wurden im Abschnitt 1.1.2 eingeführt. Eine endliche Floquet–Basis zum periodischen Hamilton–Operator $H(\lambda_v, t)$ besteht aus N periodischen Floquet–Funktionen $u_j^v(t)$, die orthonormal gewählt werden können, und Floquet–Indizes ε_j , $j = 0, \dots, N \Leftrightarrow 1$. Der Parameter λ_v kann verschiedene Werte annehmen, die durch den Index $v = 0, \dots, v_{\max} \Leftrightarrow 1$ nummeriert werden. Zur Erinnerung: mit Hilfe des Parameters λ_v kann zum Beispiel eine Amplituden– oder Frequenzmodulation des treibenden Feldes berücksichtigt werden, als Funktion der Zeit ist er eine Treppenfunktion, $\lambda(t) \equiv \lambda_{v(t)}$, vgl. Abschnitt 1.2.3.

Die Floquet–Funktionen werden bezüglich irgendeiner dem Problem angemessenen zeitunabhängigen

gen Basis $(|n\rangle)_{n=0,1,\dots,N-1}$ von H dargestellt,

$$|u_j^v(t_\mu)\rangle = \sum_{n=0}^{N-1} f_{jn\mu}^v |n\rangle. \quad (3.51)$$

Bei den Oszillatoren aus Abschnitt 3.3 bietet sich zum Beispiel die Energieeigenbasis von H_{osz} an. Als Funktion von t sind die Floquet-Funktionen u_j^v periodisch mit der Periode T_v und werden zu diskreten äquidistanten Zeiten $t_\mu = \mu T_v / m_{\text{max}}$ gespeichert. m_{max} ist die Anzahl der Samplingzeitpunkte, $\mu = 0, \dots, m_{\text{max}} \Leftrightarrow 1$, und muss groß genug sein, um alle relevanten Details der Zeitabhängigkeit der Floquet-Basis aufzulösen. Das hierfür ausschlaggebende Kriterium wird mit der Gleichung (3.64) im Abschnitt 3.4.2 aufgestellt.

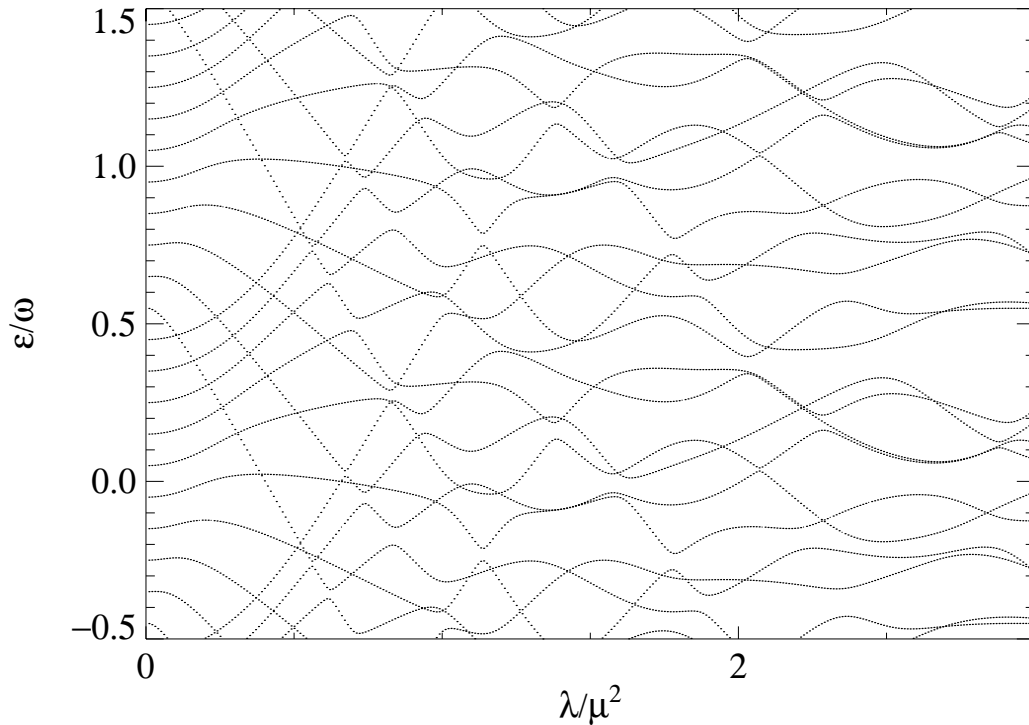
Der Speicherbedarf des Feldes $f_{jn\mu}^v$ kann erheblich sein: mit $N = 32$ und $m_{\text{max}} = 2048$ –Zahlen, die zum Beispiel der Abbildung 4.2 zugrundeliegen– und 16 Byte pro komplexer Fließkommazahl ergeben sich bereits 32 Megabyte für jeden einzelnen Wert, den der Parameter λ_v annimmt.

Ein effizientes und numerisch einfach zu implementierendes Verfahren zur Bestimmung einer Floquet-Basis beruht auf der Diagonalisierung des Monodromieoperators $U(t+T, t)$ (siehe Abschnitt 1.1). Das Verfahren besteht aus drei Schritten:

1. Berechnung des Monodromieoperators: Bezüglich der gewählten Basis $(|n\rangle)$ wird der Monodromieoperator durch die $N \times N$ -Matrix $\langle r|U_v(T, 0)|n\rangle$ dargestellt. Sie wird berechnet durch numerische Integration der Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator $H(t, \lambda_v)$ zu den Anfangsbedingungen $\psi(0) = |0\rangle, \dots, \psi(0) = |N \Leftrightarrow 1\rangle$ über eine Periode T_v .
2. Diagonalisierung des Monodromieoperators: Zur Diagonalisierung der komplexen Matrix $\langle r|U_v(T, 0)|n\rangle$ wurden die Routinen `f01amf` und `f02arf` aus der NAG-Bibliothek [99] verwendet. Da der Monodromieoperator unitär ist, haben die Eigenwerte c_j^v den Betrag 1 und die Floquet-Indizes ϵ_j^v erhält man gemäß der Gleichung (1.14) aus $c_j^v = \exp(\Leftrightarrow i \epsilon_j^v T_v / \hbar)$.
3. Berechnung der Floquet-Funktionen: Die Floquet-Funktion $u_j^v(t)$ erhält man gemäß (1.15) aus der Integration der Schrödinger-Gleichung über eine Periode T_v . Der Anfangswert ist dabei der normierte j -te Eigenvektor. Zur Integration wird natürlich dieselbe Routine wie im Schritt 1 verwendet.

Ordnung. Wichtig ist, dass die Floquet-Indizes ϵ_j^v nur modulo h/T_v und die Floquet-Funktionen $u_j^v(t)$ nur bis auf Phasenfaktoren $\exp(2\pi i t / T_v)$ bestimmt sind. Dies ist die in Abschnitt 1.1.2 dargestellte Klassenstruktur der Floquet-Basis. Die verschiedenen Repräsentanten der Klasse j werden mit dem Index m nummeriert und sind physikalisch völlig äquivalent. Die Numerierung der Klassen mit j ist willkürlich, jede Permutation davon ist ebenso zulässig. Insbesondere gibt es keine offensichtliche, physikalisch bedeutsame Ordnungsrelation zwischen den Floquet-Indizes. Es ist aber möglich, mit Hilfe zusätzlicher Kriterien sinnvolle Ordnungsrelationen für Floquet-Basen zu konstruieren. Zwei Möglichkeiten sollen genannt werden: Zum einen können die Floquet-Funktionen anhand ihrer mittleren Energie (4.21), einer reellen Zahl, die nur von j und nicht von m abhängt, charakterisiert werden. Dies wird sich im Kapitel 4 als zweckmäßig herausstellen. Weiterhin kann man versuchen, wie in Abschnitt 1.2.2 diskutiert, die Floquet-Indizes durch adiabatisches Verbinden zu stetigen Funktionen des Parameters λ zu machen. Ausgezeichnet ist dann jeweils derjenige Repräsentant, der für $\lambda \rightarrow 0$ mit einem Energieeigenwert des zeitunabhängigen Systems übereinstimmt [60].

Abbildung 3.5



Quasienergiespektrum des trunkeierten periodisch getriebenen harmonischen Oszillators, siehe Gleichung (3.38), mit $V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega_0^2 x^2$, $\omega_0 = 0.9$, $\omega = 1$. Das Spektrum wurde nach dem in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Verfahren ausgehend von der bei $N = 10$ trunkeierten Energiebasis des ungetriebenen Oszillators berechnet.

Validierung und Trunkierungseffekte. Das für diese Arbeit geschriebene Programm wurde anhand der analytisch bekannten Floquet-Basis des periodisch getriebenen harmonischen Oszillators getestet. Da in das Programm die Eigenschaften des Oszillatorpotentials nur in Form der Eigenenergien von H_{osz} und der Dipolmatrixelemente D_{jk} eingehen, lassen sich mit demselben Programm dann auch anharmonische Oszillatoren behandeln.

Die Floquet-Indizes des harmonischen Oszillators sind [48, 10]

$$\varepsilon_j = \hbar\omega_0 \left(j + \frac{1}{2} \right) + \frac{\lambda^2}{4\mu(\omega^2 \Leftrightarrow \omega_0^2)}, \quad (3.52)$$

die Floquet-Funktionen

$$u_j(t) = e^{i\varphi(t)} D(w(t)) |j\rangle. \quad (3.53)$$

Dabei sind $|j\rangle$ die Energieeigenzustände des ungetriebenen Oszillators, $\varphi(t)$ und $w(t)$ sind gegeben

durch

$$\varphi(t) = \frac{3\lambda^2}{4\mu\omega(\omega^2 \leftrightarrow \omega_0^2)} \sin \omega t \cos \omega t, \quad (3.54)$$

$$w(t) = \frac{i\lambda}{2\sqrt{2\mu\omega_0}} \left[\frac{e^{i\omega t}}{\omega_0 + \omega} \leftrightarrow \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0 \leftrightarrow \omega} \right] \quad (3.55)$$

und $D(w(t))$ ist die Erzeugende der kohärenten Zustände (siehe z. B. [107])

$$D(w) = \exp(wa^\dagger \leftrightarrow w^*a). \quad (3.56)$$

Zur expliziten Berechnung von (3.53) verwendet man die Beziehung

$$D(w)|j\rangle = \frac{1}{\sqrt{j!}} (a^\dagger \leftrightarrow w^*)^j \exp\left(\frac{|w|^2}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{w^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \quad (3.57)$$

Zur Validierung des numerischen Verfahrens wurde die numerisch bestimmte Floquet-Basis mit (3.52) und (3.53) verglichen. Abbildung 3.5 –die der Abbildung 1 in [59] entspricht– zeigt zunächst die numerisch bestimmten Floquet-Indizes als Funktion der Amplitude λ des Antriebs. Die exakten Floquet-Indizes hängen, gemäß (3.52), von λ quadratisch ab. Ein genauer Vergleich der numerisch ermittelten Werte mit (3.52) ergibt Folgendes: Für $\lambda = 0$ findet man, im Rahmen der Rechengenauigkeit, komplette Übereinstimmung. Für kleine Antriebsamplituden ($\lambda/\mu^2 \approx 0.05$) stimmen noch alle bis auf einen Floquet-Index der numerischen Lösung mit (3.52) überein, doch mit zunehmendem λ weichen immer mehr der $\varepsilon_j(\lambda)$ -Kurven von der Parabelform ab, bis schließlich für $\lambda/\mu^2 \gtrsim 0.6$ die numerische Lösung mit (3.52) nichts mehr zu tun hat. Dieses Verhalten der numerischen Lösung ist ein Effekt der Trunkierung, das heißt der Tatsache, dass der harmonische Oszillator zwar einen unendlichdimensionalen Hilbert-Raum hat, die numerische Rechnung aber auf den endlichdimensionalen Unterraum beschränkt ist, der von den unteren N Energieeigenfunktionen aufgespannt wird (siehe auch Abschnitt 1.1.4).

Ein erster Hinweis auf Trunkierungseffekte folgt aus der Spuridentität [46], die für endlichdimensionale System die Summe der Floquet-Indizes festlegt. Diese Nebenbedingung existiert für die exakte Lösung (3.52) nicht. Die Abweichung der Kurve des einen Floquet-Indizes, die bei $\varepsilon_j(\lambda = 0) \approx 0.55$ startet, von der Parabelform lässt sich also damit plausibel machen, dass dieser Index die unphysikalische Nebenbedingung „auf sich nimmt“. Eine genauere Betrachtung ergibt, dass die zugehörige Floquet-Funktion am oberen Ende des N -dimensionalen Unterraums lokalisiert ist. Mit zunehmender Antriebsamplitude werden dann auch die $\varepsilon_j(\lambda)$ -Kurven weiterer Indizes von der Parabelform weggebogen [59, 52].

Andererseits stimmen für nicht zu große Antriebsstärke die Werte der meisten numerisch ermittelten Floquet-Indizes mit (3.52) überein. Eine genauere Analyse ergibt, dass (i) die zugehörigen Floquet-Funktionen im unteren Bereich des N -dimensionalen Unterraums lokalisiert sind und dass (ii) auch die zugehörigen numerisch ermittelten Floquet-Funktionen mit (3.53) übereinstimmen.

Die Moral aus dieser Betrachtung ist, dass bei Quantensystemen mit unendlichdimensionalem Hilbert-Raum Trunkierungseffekte bei der numerischen Berechnung der Floquet-Basis mit großer Sorgfalt berücksichtigt werden müssen. Durch die Trunkierung kommt es zwangsläufig dazu, dass manche numerisch ermittelten Floquet-Funktionen und -Indizes nichts mit denen des unendlichdimensionalen Systems zu tun haben. Bei nicht zu großer Antriebsstärke betrifft dies aber nur eine oder mehrere Floquet-Funktionen, die im oberen Bereich des N -dimensionalen Unterraums lokalisiert sind. Hingegen werden die, die im unteren Bereich lokalisiert sind, durch das hier beschriebene Verfahren und mit dem für diese Arbeit verwendeten Programm richtig berechnet.

3.4.2 Simulation des Prozesses aus Abschnitt 2.3

Ausgangspunkt ist der im Abschnitt 2.3 aus einem mikroskopischen Modell hergeleitete und durch (2.113), (2.114), (2.108) und (2.101) definierte Prozess. Um den Simulationsalgorithmus als Computerprogramm zu implementieren, wird in diese Gleichungen nun die explizite Darstellung aller beteiligten Größen bezüglich der Floquet–Basis eingesetzt. Es ist nützlich, die Floquet–Funktionen $|u_j^v(t)\rangle$ mit den zu den Floquet–Indizes gehörenden Phasenfaktoren $\exp(\pm \frac{i}{\hbar} \epsilon_j^v t)$ zu den Floquet–Basisfunktionen $|\psi_j^v(t)\rangle$ zusammenzufassen:

$$|\psi_j^v(t)\rangle = \exp(\pm \frac{i}{\hbar} \epsilon_j^v t) |u_j^v(t)\rangle. \quad (3.58)$$

Die Floquet–Darstellung der **Wellenfunktion** $|\psi(t)\rangle$ ist gemäß (1.45)

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{j=0}^{N-1} a_j(t) |\psi_j^v(t)\rangle \quad \text{für } t \in [s_{v-1}, s_v]. \quad (3.59)$$

Im Simulationsprogramm wird die Wellenfunktion also durch N komplexe Koeffizienten a_0, \dots, a_{N-1} dargestellt. Während eines Intervalls $t \in [s_{v-1}, s_v]$ lässt die vom **Hamilton–Operator** $H(t)$ erzeugte Zeitentwicklung die Koeffizienten per Konstruktion konstant. Beim Übergang von einem Intervall ins Nächste transformieren sich die Koeffizienten gemäß (1.47).

Die **Sprungoperatoren** haben die Darstellung (2.93)

$$A_v^\dagger(\omega, t) = \sum_{(j,k,m) \in J_v(\omega)} |u_{k,m}^v(t)\rangle D_{jkm}^v \langle u_j^v(t)|. \quad (3.60)$$

Hierbei ist

$$D_{jkm}^v = \langle u_{k,m}^v | D | u_j^v \rangle_F = \frac{1}{T_v} \int_0^{T_v} e^{-im\omega t} \langle u_k^v(t) | D | u_j^v(t) \rangle_H dt \quad (3.61)$$

die m -te Fourier–Komponente des periodisch zeitabhängigen Dipolmatrixelements bezüglich der Floquet–Basisfunktionen u_k^v und u_j^v , und $J_v(\omega)$ ist die Menge aller Indextripel (j, k, m) , die Übergängen der Frequenz ω entsprechen, das heißt für die

$$\epsilon_{k,m}^v \leftrightarrow \epsilon_j^v = \hbar\omega \quad (3.62)$$

gilt, siehe Gleichung (2.94). Die Menge aller relevanten Frequenzen ω , für die $J_v(\omega)$ nicht leer ist, wird mit Ω_{rad}^v bezeichnet. Jeder Frequenz $\omega \in \Omega_{\text{rad}}^v$ entspricht genau ein Sprungoperator (3.60). Ω_{rad}^v wurde im Abschnitt 2.3.3 im Zusammenhang mit der Gleichung (2.96) definiert. Dort wird begründet, dass Ω_{rad}^v endlich ist oder zumindest in sinnvoller Weise abgeschnitten werden kann. $J_v(\omega)$ ist dann ebenfalls endlich. Der Einfachheit halber wird hier die Polarisierung der emittierten oder absorbierten Strahlung vernachlässigt, daher sind im Vergleich zum zweiten Kapitel bei den Sprungoperatoren und beim Dipoloperator die Vektorpfeile weggelassen.

Numerisch wird (3.61) in diskretisierter Form zum Beispiel mit Hilfe der Routine `dfour1` [98] berechnet,

$$D_{jkm}^v = \sum_{\mu=0}^{m_{\text{max}}-1} \sum_{n,n'=0}^{N-1} e^{-im\mu\omega T/m_{\text{max}}} (f_{kn\mu}^v)^* D_{n,n'} f_{jn'\mu}^v. \quad (3.63)$$

Die Indizes j und k laufen von 0 bis $N \Leftrightarrow 1$, und der Index m nummeriert die Fourier-Komponenten. Wegen der Symmetrie $D_{kj,-m}^v = (D_{jkm}^v)^*$ genügt es, nur Feldelemente mit positivem m zu speichern, somit läuft m von 0 bis $m_{\max} \Leftrightarrow 1$. Im Allgemeinen gibt es keine weiteren Symmetrien. Der Speicherbedarf des Feldes D_{jkm}^v ist signifikant, er entspricht dem von $f_{j\mu}^v$ (siehe Abschnitt 3.4.1). Fourier-Komponenten mit $|m| \geq m_{\max}$ sollen vernachlässigbar sein, es soll also zum Beispiel gelten

$$\sum_{m \geq m_{\max}} |D_{jkm}^v| < \delta \quad \forall j, k, v \quad (3.64)$$

mit einer Schwelle δ . Damit (3.64) erfüllt ist, müssen die Fourier-Komponenten für hohe Frequenzen schnell genug abfallen, und m_{\max} muss groß genug sein. Ob dies der Fall ist, lässt sich allerdings nur aufgrund der Kenntnis der diskretisierten Floquet-Funktionen innerhalb der numerischen Routinen nicht entscheiden. Um das asymptotische Verhalten der Fourier-Komponenten bei hohen Frequenzen zu verstehen, sind daher entweder analytische Abschätzungen oder ausführliche numerische Untersuchungen im Vorfeld der eigentlichen Simulationen notwendig. Die Größenordnung einer vernünftigen Wahl von m_{\max} ergibt sich aus der Differenz der größten und der kleinsten im Problem vertretenen Frequenz, zum Beispiel also als Differenz des größten und des kleinsten Energieeigenwertes von H_{osz} . Weiterhin muss nach der Berechnung des Feldes D_{jkm}^v überprüft werden, ob die Ungleichung (3.64) plausibel ist. Dies kann automatisiert durch Extrapolation oder interaktiv durch visuelle Inspektion geschehen.

Die Sprungoperatoren $A_v^\dagger(\omega, t)$ werden also numerisch durch das vierdimensionale komplexwertige Feld D_{jkm}^v und durch Listen, die für jedes v die Menge aller ω in Ω_{rad}^v zusammen mit den dazugehörigen Indexpeln (j, k, m) enthalten, repräsentiert.

Die **Sprungraten** $W(B, \psi)$ haben, mit (2.108) und (3.60), die Form

$$\begin{aligned} W(B, \psi) = & \sum_{\omega \in \Omega_{\text{rad}}^v} \gamma(\omega) \bar{N}(\omega) \times \\ & \times \sum_{(j,k,m) \in J_v(\omega)} |D_{jkm}^v \langle u_j^v(t) | \psi \rangle|^2 \stackrel{o}{\parallel}_B \left(\frac{\sum_{(j,k,m) \in J_v(\omega)} |u_{k,m}^v(t) \rangle D_{jkm}^v \langle u_j^v(t) | \psi \rangle}{\sum_{(j,k,m) \in J_v(\omega)} |D_{jkm}^v \langle u_j^v(t) | \psi \rangle|^2} \right). \end{aligned} \quad (3.65)$$

Wegen (3.59) ist

$$|\langle u_j^v(t) | \psi \rangle|^2 = |a_j(t)|^2 \quad (3.66)$$

und dies bedeutet, dass die Sprungraten nicht explizit von der Zeit abhängen, sondern nur von den Entwicklungskoeffizienten $a_j(t)$ des Zustands ψ bezüglich der mitbewegten Floquet-Basis. Es gelten daher die Feststellungen aus Abschnitt 3.2.2. Insbesondere ist die Wartezeitverteilung multiexponentiell. Allerdings trifft dies nur zu, solange der Index v sich nicht ändert, das heißt solange die Dynamik des abgeschlossenen Systems exakt periodisch ist. Ist dies nicht der Fall, werden also zum Beispiel Laserpulse betrachtet, dann sind die Sprungraten zeitunabhängig innerhalb der Intervalle $[s_{v-1}, s_v[$ und ändern sich jeweils beim Übergang zwischen den Intervallen.

Die Darstellung des **linearen nicht-hermiteschen Operators** \hat{H} aus Gleichung (2.114) bezüglich der Floquet-Basis ist schließlich

$$\hat{H} = \Leftrightarrow \frac{i\hbar}{2} \sum_{\omega \in \Omega_{\text{rad}}^v} \gamma(\omega) \bar{N}(\omega) \sum_{(j,k,m) \in J_v(\omega)} |D_{jkm}^v|^2 |\psi_j^v(t) \rangle \langle \psi_j^v(t)|. \quad (3.67)$$

\hat{H} bestimmt die deterministischen Zeitentwicklung der unnormierten Version $\tilde{\Psi}(t)$ der Wellenfunktion gemäß der Gleichung $i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\Psi}(t) = \hat{H} \tilde{\Psi}(t)$. Wird $\tilde{\Psi}$ gemäß (3.59) durch Koeffizienten $\tilde{a}_j(t)$ bezüglich der Floquet–Basis (ψ_j) repräsentiert, dann nimmt diese Gleichung die Form

$$\frac{d}{dt} \tilde{a}_j(t) = \Leftrightarrow \frac{\Gamma_j^v}{2} \tilde{a}_j(t) \quad (3.68)$$

mit

$$\Gamma_j^v = \sum_{k=0}^{N-1} w_{kj}^v \quad (3.69)$$

$$w_{kj}^v = \sum_{m \in \mathbb{Z}} w_{kjm}^v \approx \sum_{m=-m_{\max}+1}^{m_{\max}-1} w_{kjm}^v \quad (3.70)$$

$$w_{kjm}^v = \gamma(\omega_{kjm}^v) \bar{N}(\omega_{kjm}^v) |D_{jkm}^v|^2 \quad (3.71)$$

$$\omega_{kjm}^v = \frac{\epsilon_j^v \Leftrightarrow \epsilon_{k,m}^v}{\hbar} \quad (3.72)$$

an. w_{kjm}^v , w_{kj}^v und Γ_j^v sind Ratenkoeffizienten der Dimension $(\text{Zeit})^{-1}$. An (3.68) zeigt sich ganz offensichtlich, dass \hat{H} nicht explizit von der Zeit abhängt. Der Vollständigkeit halber sei noch die Gleichung für die Koeffizienten der normierten Version $\psi = \tilde{\Psi}/\|\tilde{\Psi}\|$ der Wellenfunktion angegeben,

$$\frac{d}{dt} a_j(t) = \frac{\Leftrightarrow \Gamma_j^v + \Gamma_{\text{tot}}^v(a_0, \dots, a_{N-1})}{2} a_j(t), \quad (3.73)$$

$$\Gamma_{\text{tot}}^v(a_0, \dots, a_{N-1}) = \sum_k \Gamma_k^v |a_k|^2. \quad (3.74)$$

Im nichtentarteten Fall kann schließlich die Notation der Sprungoperatoren und –raten vereinfacht werden: Dann entspricht jeder Frequenz ω höchstens ein Indextripel (j, k, m) , das die Bedingung (3.62) erfüllt, und Sprungoperatoren sind durch (j, k, m) sowie gegebenenfalls den Index v bereits eindeutig festgelegt, man kann also setzen

$$A_{v,jkm}^\dagger(t) = |u_{k,m}^v(t)\rangle D_{jkm}^v \langle u_j^v(t)|. \quad (3.75)$$

Der Zielzustand des von $A_{v,jkm}^\dagger(t)$ bewirkten Sprunges ist $u_{k,m}^v(t)$ multipliziert mit einem beliebigen Phasenfaktor. Daher kann man auch die Floquet–Basisfunktion ψ_k^v als Zielzustand wählen, und die Gesamtrate aller Sprünge von einem Ausgangszustand ψ nach ψ_k^v ist

$$W_v(\psi_k^v, \psi) = \sum_{j=0}^{N-1} w_{kj}^v |a_j|^2. \quad (3.76)$$

Insbesondere ist w_{kj}^v die Gesamtrate aller Sprünge von ψ_j nach ψ_k , und Γ_j^v aus Gleichung (3.69) ist die Gesamtrate aller Sprünge weg von ψ_j .

Die Implementation des Simulationsalgorithmus erfolgt nun auf der im Abschnitt 3.2 für Prozesse mit zeitunabhängiger Sprungrate dargestellten Weise. Zum Schluss ist in Abbildung 3.6 der gesamte Algorithmus noch einmal im Zusammenhang dargestellt.

Abbildung 3.6

```
// Initialisierung
FOR v:=0 TO vmax ⇔ 1 DO BEGIN

  1.-3 Berechnung und Diagonalisierung des Monodromieoperators, Berechnung der Floquet-
  Basis zum Parameterwert λv. Resultat: die Felder εjv und fjμv.

  4. Berechnung der Dipolmatrixelemente und Test auf ausreichende Zeitauflösung. Resultat:
  das Feld Djkmv.

  5. Berechnung der Sprungraten (siehe Gleichungen (3.69)–(3.71)). Resultat: die Felder
  wkjmv, wkjv und Γjv.

ENDFOR
// Äußere Schleife über die Realisierungen
REPEAT

  6. Setze zur Zeit s0 die Anfangsbedingung: aj := ⟨ψj1(s0) | ψ(s0)⟩, t0 := s0, v := 1.

  7. Ziehe den Zeitpunkt t* des nächsten Sprunges gemäß der Wartezeitverteilungsfunktion
  (siehe (3.22))


$$F(t^*, t_0) = 1 \Leftrightarrow \sum_j |a_j|^2 \exp(\Leftrightarrow \Gamma_j^v(t^* \Leftrightarrow t_0)) \quad \text{für } t^* < s_v$$


$$F(t^*, t_0) = 1 \Leftrightarrow \sum_j |a_j|^2 \exp(\Leftrightarrow \Gamma_j^v(s_v \Leftrightarrow t_0) \Leftrightarrow \Gamma_j^{v+1}(t^* \Leftrightarrow s_v)) \quad \text{für } s_v \leq t^* < s_{v+1}$$

  ... usw. ...

  8. Falls v(t*) > v, berechne aj zur Zeit t* gemäß Gleichung (1.47). Ansonsten ändert sich
  aj nicht. Setze t0 := t*, v = v(t*).

  9. Ziehe den Index ω eines Sprungoperators Av†(ω, t0) aus der Menge Ωradv mit der relativen
  Wahrscheinlichkeit


$$\sum_{(j,k,m) \in J_v(\omega)} w_{kjm}^v |a_j|^2,$$


  setze


$$a_k := \sum_{(j,k,m) \in J_v(\omega)} D_{jkm}^v a_j$$


  und normiere anschließend die Koeffizienten auf  $\sum_j |a_j|^2 = 1$ .

  10. Wenn t0 < tend, gehe zu Schritt 7.

UNTIL genügend Realisierungen erzeugt
```

IV

Stationärer Zustand periodisch getriebener Systeme

Im Abschnitt 2.3 wurde der stochastische Prozess hergeleitet, der die reduzierte Dynamik eines gebundenen Quantensystems –zum Beispiel eines Atoms oder Moleküls– beschreibt, das durch ein äußeres Feld –zum Beispiel Laserlicht– getrieben ist und das über sein Dipolmoment an das elektromagnetische Strahlungsfeld in einem thermischen Zustand gekoppelt ist. Die Herleitung geht aus von der exakten, unitären Dynamik des Gesamtsystems, und die zur reduzierten Dynamik führenden Näherungen sind die Markov-Näherung und die störungstheoretische Behandlung der Kopplung zwischen Atom und Umgebung. Die Wechselwirkung zwischen dem treibenden Feld und dem Atom hingegen wird, durch Verwendung der Floquet-Darstellung, exakt behandelt. Um die Floquet-Darstellung anwenden zu können, muss das treibende Feld „fast“ periodisch sein, das heißt, es muss durch eine exakt periodische Funktion beschrieben werden können, die durch einen langsam zeitlich variierenden Parameter $\lambda(t)$ moduliert ist (siehe Abschnitt 1.2.3). Laserpulse bis hinab zu einigen Zehn Femtosekunden Pulslänge fallen in diese Kategorie. In diesem Kapitel nun befassen wir uns mit der Frage, ob und in welchem Sinne ein stationärer Zustand für exakt periodische treibende Felder existiert. Physikalisch bedeutet dies, dass die Zeitskala, auf der sich $\lambda(t)$ ändert, sehr viel größer ist als die Relaxationszeit zum Erreichen dieses stationären Zustands.

4.1 Pauli-Mastergleichung

Setzt man die Darstellung (3.60) der Operatoren $A^\dagger(\omega, t)$ in die Gleichung für den reduzierten Dichteoperator (2.116) ein¹, so erhält man für die Diagonalelemente $p_j(t) = \langle \psi_j(t) | \rho(t) | \psi_j(t) \rangle$ des Dichteoperators bezüglich der Floquet-Basisfunktionen $|\psi_j(t)\rangle$ (siehe (3.58)) die Pauli-Mastergleichung

$$\frac{d}{dt} p_j(t) = \sum_{k \neq j} w_{jk} p_k(t) \Leftrightarrow w_{kj} p_j(t). \quad (4.1)$$

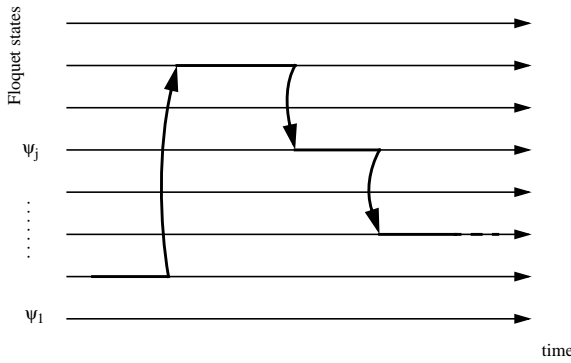
¹Der Index v wird in diesem Kapitel unterdrückt.

Voraussetzung ist, dass das Floquet–Spektrum nicht entartet ist, das heißt $\varepsilon_j \neq \varepsilon_k$ für $j \neq k$. Es gehen keine Näherungen ein.

Wenn die Nebendiagonalelemente $\rho_{jk}(t) = \langle \psi_j(t) | \rho(t) | \psi_k(t) \rangle$ für $j \neq k$ alle verschwinden, dann lässt sich der Dichteoperator darstellen durch

$$\rho(t) = \sum_j |\psi_j(t)\rangle p_j(t) \langle \psi_j(t)|, \quad (4.2)$$

und die im Folgenden betrachtete stationäre Lösung der Pauli–Mastergleichung (4.1) definiert vermittelt (4.2) einen global attraktiven Fixpunkt der Dichteoperatorgleichung (2.116). Hinreichende Bedingungen dafür, dass die Nebendiagonalelemente für $t \rightarrow \infty$ verschwinden, sind: (i) Die Quasienergiedifferenzen sind nicht entartet, jeder Frequenz ω entspricht also höchstens ein Indextripel (j, k, m) , welches die Bedingung $\hbar\omega = \varepsilon_{k,m} \Leftrightarrow \varepsilon_j$ erfüllt. (ii) Es gibt höchstens einen Zustand mit $\Gamma_j = 0$ (vgl. (3.69)).



Diese Aussagen lassen sich ohne Mühe aus (2.116) folgern. An dieser Stelle sei ein weiterer, anschaulicher Zugang vorgestellt, der von dem stückweise deterministischen stochastischen Prozess aus Abschnitt 2.3 ausgeht. Bedingung (i) besagt dann, dass die Zielzustände der Sprünge $A_{jkm}(t)$ (siehe Gleichung (3.75)) immer Floquet–Zustände ψ_k – und nicht etwa Linearkombinationen daraus – sind. Gemäß Bedingung (ii) muss ein (Anfangs-) Zustand, der eine Linearkombination von Floquet–Zuständen ist, nach endlich

cher Zeit zerfallen. Ist der Prozess in einem Floquet–Zustand ψ_k , dann ändert der deterministische Teil der Dynamik daran nichts, $a_i(t) = \delta_{ki}$ ist eine Lösung der Gleichung (3.73). Die Realisierungen des Prozesses sind also, wie in der Skizze angedeutet, stückweise Floquet–Funktionen: in der Darstellung (3.59) des Prozesses ist zu jeder Zeit t jeweils genau ein $a_j(t)$ von Null verschieden und hat den Betrag 1. Die Gesamtrate aller Sprünge vom Floquet–Zustand ψ_j nach ψ_k ist w_{kj} , siehe Gleichungen (3.76) und (3.70), und hängt nicht von der Zeit ab. Unterscheidet man nicht zwischen den –durch den Index m unterschiedenen– Sprüngen, die von ψ_j nach ψ_k führen, dann ist dem stochastischen Prozess aus Abschnitt 2.3 also ein reiner Sprungprozess mit dem Zustandsraum $\{j | j = 0, \dots, N \Leftrightarrow 1\}$ und der Mastergleichung (4.1) assoziiert.

4.2 Eigenschaften der stationären Lösung

Jede Mastergleichung besitzt eine stationäre Lösung. Schreibt man die Mastergleichung in der Form $\dot{p}_j = M_{jk} p_k$ mit

$$M_{jk} = w_{jk} \Leftrightarrow \delta_{jk} \sum_i w_{ij}, \quad (4.3)$$

dann ist wegen der Normerhaltung $(1, \dots, 1)$ ein linker Eigenvektor der quadratischen Matrix M zum Eigenwert 0, und somit gibt es auch einen rechten Eigenvektor [81]

$$p^* = (p_0^*, \dots, p_{N-1}^*), \quad (4.4)$$

der normiert gewählt werden kann und eine stationäre Lösung der Mastergleichung ist. Ziel des Kapitels ist die Klärung der Eigenschaften dieser stationären Verteilung. Im Folgenden werden zu diesem Zweck in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 zunächst zwei wichtige Konzepte aus der statistischen Mechanik eingeführt.

4.2.1 Detailliertes Gleichgewicht

Die stationäre Lösung p^* hat die Eigenschaft des detaillierten Gleichgewichts, wenn gilt [81]

$$w_{kj} p_j^* = w_{jk} p_k^* \quad \forall j, k. \quad (4.5)$$

Das bedeutet, dass die Anzahl der Übergänge von j nach k pro Zeiteinheit im stationären Zustand gleich der der Übergänge von k nach j ist. Liegt die Symmetrie (4.5) vor, dann ist die Matrix M_{jk} aus (4.3) diagonalisierbar, und die Eigenwerte sind kleiner oder gleich 0.

4.2.2 Kubo–Martin–Schwinger–Bedingung

Die Motivation, an dieser Stelle die Kubo–Martin–Schwinger–Bedingung [108, 109] zu betrachten, ist der Zusammenhang zwischen der Rate $g(\omega)$ eines Übergangs der Frequenz ω im reduzierten System mit den Korrelationsfunktionen $\text{Tr}\{\rho_2 E^\dagger(t) E\}$ und $\text{Tr}\{\rho_2 E(t) E^\dagger\}$ desjenigen Umgebungsoperators E , der im Wechselwirkungsterm auftritt [8]:

$$g(\omega) \sim \begin{cases} \int_{\mathbb{R}} dt e^{-i\omega t} \text{Tr}\{\rho_2 E^\dagger(t) E\} & \omega > 0, \\ \int_{\mathbb{R}} dt e^{-i\omega t} \text{Tr}\{\rho_2 E(t) E^\dagger\} & \omega < 0. \end{cases} \quad (4.6)$$

In dem Modell von Abschnitt 2.3 ist beispielsweise E der Operator des elektrischen Feldes.

Die Kubo–Martin–Schwinger–Bedingung etabliert einen Zusammenhang zwischen den beiden Korrelationsfunktionen auf der rechten Seite von (4.6) mit der Temperatur der kanonischen Verteilung. Hierzu wird für reelles t die Funktion

$$F_{AB}(t) = \text{Tr}\{\rho_2 A(t) B\} \quad (4.7)$$

mit den Heisenberg–Operatoren $A(t) = \exp(iH_2 t) A \exp(-iH_2 t)$ und $B(t)$ definiert. Dann existiert die analytische Fortsetzung von $F_{AB}(z)$ auf einen Streifen $\{z \in \mathbb{C} \mid \Im z < \beta < \Im(z) \leq 0\}$ mit $\beta > 0$. Der Umgebungszustand ρ_2 sei stationär, $[\rho_2, H_2] = 0$. Er erfüllt die Kubo–Martin–Schwinger–Bedingung, wenn gilt

$$F_{BA}(t) = F_{AB}(t \Leftrightarrow i\beta) \quad (4.8)$$

für eine dichte Menge von Operatoren A, B . Die Bedingung ist bei endlichen Systemen genau dann erfüllt, wenn ρ_2 die kanonische Verteilung ist, und stets im thermodynamischen Limes [86]. Aus (4.8) und (4.6) folgt unmittelbar

$$\frac{g(\omega)}{g(\Leftrightarrow\omega)} = e^{-\beta\hbar\omega}. \quad (4.9)$$

4.2.3 Zeitunabhängige Systeme

Zunächst betrachten wir ein System, in dem

$$\mathfrak{w}_{kj} = g(\omega_{kj}) \quad (4.10)$$

mit $\hbar\omega_{kj} = E_j \leftrightarrow E_k$ gilt. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn die E_j Eigenenergien des isolierten Systems sind und wenn die Wechselwirkung mit der Umgebung die Gesamtenergie erhält. Dann impliziert die Kubo–Martin–Schwinger–Bedingung via (4.9) die Existenz einer stationären Lösung, die die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts erfüllt:

$$p_j^* = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_j}. \quad (4.11)$$

4.2.4 Periodisch getriebene Systeme

Für periodisch getriebene Systeme ist

$$\mathfrak{w}_{kj} = \sum_{m \in \mathbb{Z}} g(\omega_{kjm}) \quad (4.12)$$

mit

$$g(\omega_{kjm}) = \gamma(\omega_{kjm}) \bar{N}(\omega_{kjm}) |D_{jkm}|^2. \quad (4.13)$$

Diese beide Gleichungen entsprechen (3.70) und (3.71), wobei zum Zweck der folgenden Diskussion die Rate $g(\omega_{kjm}) \equiv \mathfrak{w}_{kjm}$ eingeführt wird. $\hbar\omega_{kjm} = \epsilon_j \leftrightarrow (\epsilon_k + m\hbar\omega_L)$ ist die Energie des Photons, das bei dem Übergang emittiert oder absorbiert wird, der durch den Sprungoperator $A^\dagger(\omega_{kjm}, t)$ beschrieben wird, und $\omega_L = 2\pi/T$ ist die Antriebsfrequenz. Die Rate des entgegengesetzten Übergangs ist

$$g(\omega_{kjm}) = \gamma(\omega_{kjm}) \bar{N}(\omega_{kjm}) |D_{kjm}|^2, \quad (4.14)$$

und wegen $D_{kj,-m} = (D_{jkm})^*$ und mit (2.102) und (2.103) ergibt sich für das Verhältnis der beiden Raten

$$\frac{g(\omega_{kjm})}{g(\omega_{kjm})} = \exp(\beta \hbar \omega_{kjm}). \quad (4.15)$$

Gleichung (4.15) entspricht (4.9). Dies bedeutet, dass das Modell aus Abschnitt 2.3 mit der Kubo–Martin–Schwinger–Bedingung verträglich ist.

Periodisch getriebener harmonischer Oszillator

Für den periodisch getriebenen harmonischen Oszillator,

$$\begin{aligned} H(t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \mu\omega_0^2 x^2 + \lambda x \sin \omega_L t \\ &= \hbar\omega_0 \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) + \lambda \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_0}} (a^\dagger + a) \sin \omega_L t \end{aligned} \quad (4.16)$$

lässt sich das Dipolmatrixelement D_{jkm} schreiben als [10]

$$D_{jkm} = \delta_{m,0} \left(\delta_{j+1,k} \sqrt{j+1} + \delta_{j-1,k} \sqrt{j} \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_0}}. \quad (4.17)$$

Für $|j \leftrightarrow k| \neq 1$ ist also $w_{jk} = w_{kj} = 0$, und für $|j \leftrightarrow k| = 1$ kollabiert die Summe (4.12) auf einen Summanden,

$$w_{j+1,j} = \gamma(\omega_0) \bar{N}(\omega_0) \frac{j+1}{2\omega_0}, \quad w_{j,j+1} = \gamma(\omega_0) \bar{N}(\omega_0) \frac{j+1}{2\omega_0}. \quad (4.18)$$

Mit (2.102) und (2.103) ist

$$p_j^* = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon_j/k_B T}, \quad \varepsilon_j = j\hbar\omega_0 + \text{const.} \quad (4.19)$$

eine stationäre Lösung der Pauli–Mastergleichung (4.1) [10], die die Eigenschaft des detaillierten Gleichgewichts besitzt. In den Exponenten von (4.19) treten Quasienergien auf. Dies ist –trotz der Klassenstruktur des Quasienergiespektrums– sinnvoll, da jeweils genau ein Repräsentant ε_j durch adiabatisches Verbinden mit einem Energieeigenwert des ungetriebenen Oszillators ausgezeichnet ist. Genau dieser Repräsentant ist in (4.19) einzusetzen. Diese Möglichkeit der Auszeichnung eines Repräsentanten ist eine besondere, sehr spezielle Eigenschaft des harmonischen Oszillators. Die Floquet–Indizes als Funktion von λ sind quadratische Funktionen (siehe Gleichung (3.52) auf Seite 63), die untereinander einen von λ unabhängigen, konstanten Abstand haben. Es treten also keine Avoided Crossings auf (siehe Abschnitt 1.2.2). Im allgemeinen Fall ist eine solche eindeutige Auszeichnung eines bestimmten Repräsentanten nicht gegeben.

Periodisch getriebener anharmonischer Oszillator

Für anharmonische Oszillatoren sind in der Regel die Dipolmatrixelemente D_{jkm} zu gegebenen j, k für mehrere verschiedene m von Null verschieden. Die Summen (4.12) kollabieren daher nicht, und es ist nicht möglich, aus (4.15) eine allgemeine Aussage über die stationäre Lösung der Pauli–Mastergleichung (4.1) zu gewinnen. Sie muss numerisch bestimmt werden. Es stellt sich heraus, dass sie nicht der Bedingung (4.5) vom Detaillierten Gleichgewicht genügt.

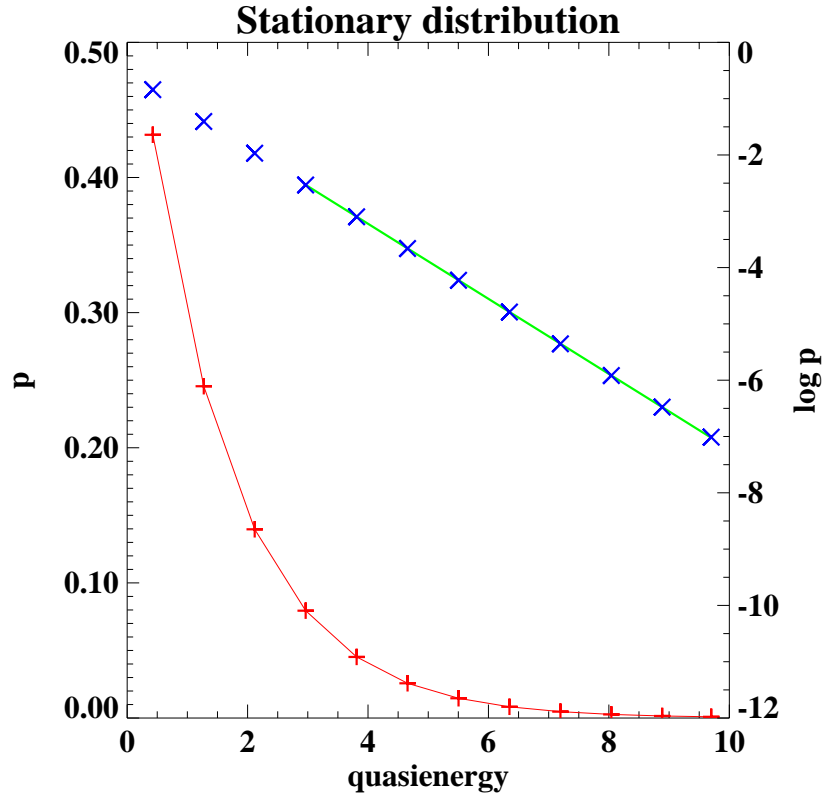
4.3 Numerische Bestimmung der stationären Verteilung

Die numerische Berechnung verläuft in drei Schritten:

1. Berechnung der Floquet–Basis (siehe Abschnitt 3.4.1)
2. Berechnung der Dipolmatrixelemente D_{jkm} (siehe Abschnitt 3.4.2) und daraus der Mastergleichungsmatrix M (siehe Gleichung (4.3))
3. Bestimmung des normierten Eigenvektors von M zum Eigenwert 0.

Für Schritt 3 wurde die Singuläre–Werte–Zerlegung (SVD) von M berechnet. Der Null–Eigenvektor ist eindeutig bestimmt, wenn der kleinste singuläre Wert um mehrere Größenordnungen kleiner ist als der nächstgrößere. Bei den in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen war er immer mindestens um den Faktor 10^4 kleiner als der nächstgrößere.

Abbildung 4.1



Stationäre Verteilung des getriebenen dissipativen harmonischen Oszillators. Aufgetragen ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der Floquet-Zustände gegen ihre Quasienergie. Die +-Symbole entsprechen der linearen, die x-Symbole der logarithmischen Ordinatenskala. Die Parameter sind $\omega_0 = \frac{11}{13} \omega_L$, $\lambda = 0.046 \sqrt{2\mu\hbar\omega_0^3}$, siehe Gleichung (4.16), die Temperatur ist $k_B T = 1.5 \hbar \omega_L$ und $N = 12$, $m_{\max} = 256$.

Zunächst wurde der periodisch getriebene harmonische Oszillator betrachtet. Abbildung 4.1 zeigt die Besetzungswahrscheinlichkeit p_j der Floquet-Zustände gegen ihre Quasienergie ϵ_j . Das numerische Resultat stimmt überein mit (4.19).

Als einfaches, generisches Beispiel für einen anharmonischen Oszillator mit abzählbar unendlichem, diskretem Spektrum wurde das Teilchen im unendlichen Kastenpotential untersucht. Der Hamilton-Operator mit periodischem Antrieb ist

$$H(t) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) + \lambda x \sin \omega_L t, \quad (4.20)$$

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } |x| \leq a \\ \infty & \text{für } |x| > a. \end{cases}$$

Im Unterschied zum periodisch getriebenen harmonischen Oszillator ist es nun aber nicht möglich, wie in Abbildung 4.1 die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Floquet-Zustände gegen ihre Quasienergie aufzutragen: der Grund dafür ist die Klassenstruktur der Floquet-Basis, das heißt, zu jedem

Floquet-Zustand ψ_j gibt es eine ganze Klasse $\{\varepsilon_j + m\hbar\omega_L \mid m \in \mathbb{Z}\}$ von Repräsentanten der Quasienergie, und im Gegensatz zum harmonischen Oszillator ist kein Repräsentant in offensichtlicher Weise ausgezeichnet. Ebenso ist auch die Indizierung der Floquet-Funktionen mit dem Index j völlig willkürlich, so dass sich bei anharmonischen Oszillatoren die Frage stellt, welche Größe überhaupt für die Abszisse von Graphen nach der Art von Abbildung 4.1 verwendet werden soll.

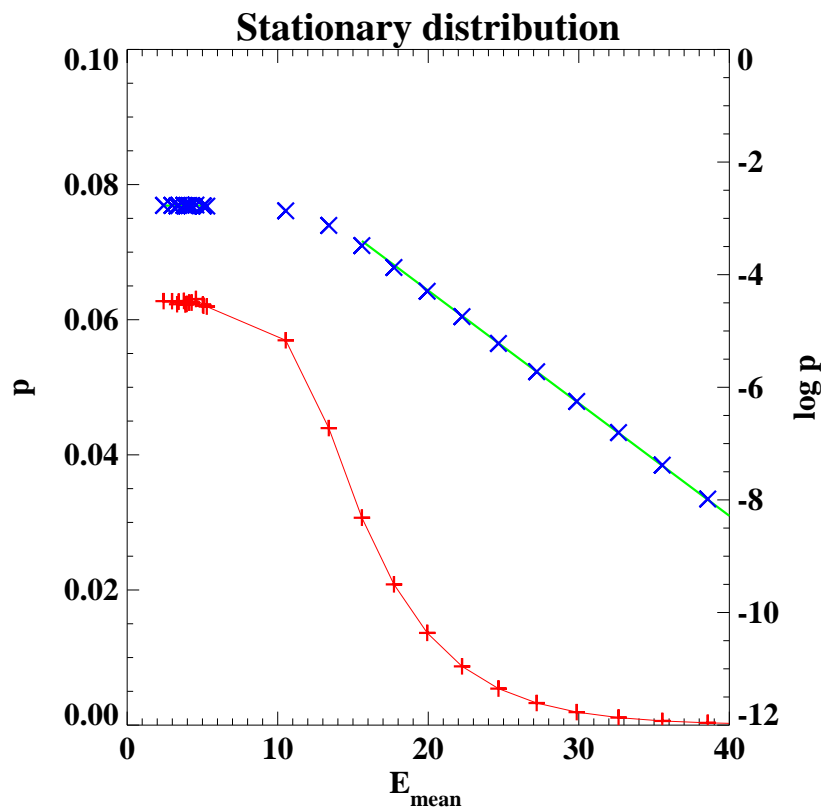
Eine sinnvolle Definition ist die mittlere Energie

$$\bar{E}_j = \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle u_j(t) | H(t) | u_j(t) \rangle. \quad (4.21)$$

Sie hängt offenbar nicht von Phasenfaktoren in den Floquet-Funktionen und somit von der Wahl des Repräsentanten ab.

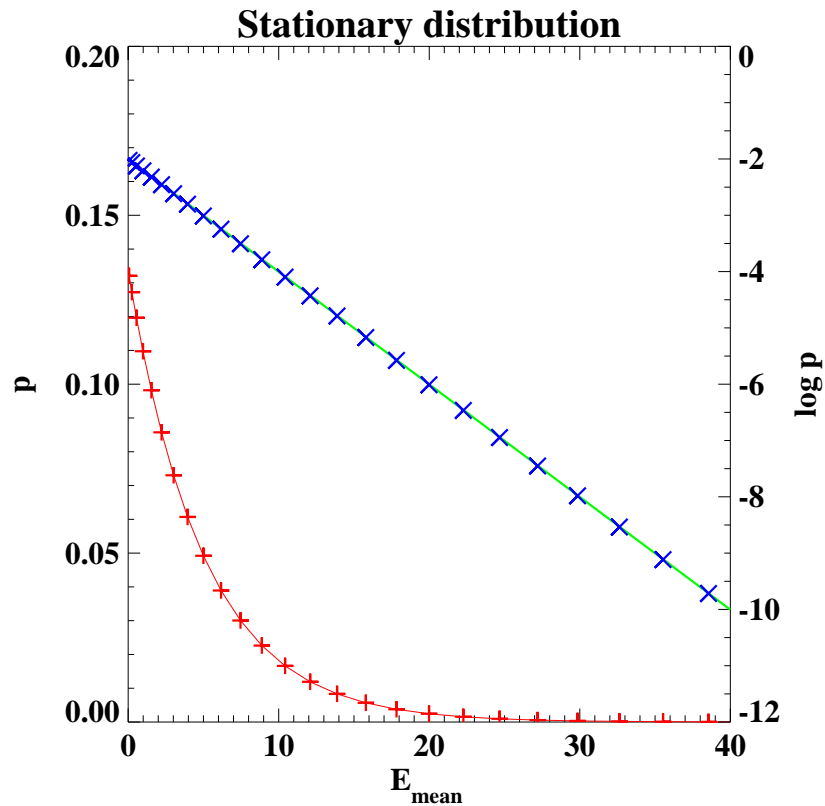
Die resultierende Darstellung der stationären Verteilung zeigt die Abbildung 4.2. Diese bemerkenswerte Verteilung lässt sich in zwei Gebiete aufteilen: Auf der einen Seite, bei kleinen mittleren

Abbildung 4.2



Stationäre Verteilung des getriebenen dissipativen Teilchens im unendlichen Kastenpotential. Aufgetragen ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der Floquet-Zustände gegen ihre mittlere Energie. Die $+$ -Symbole entsprechen der linearen, die \times -Symbole der logarithmischen Ordinatenkala. Die Parameter sind $\alpha = 20$, $\beta = 0.29$, siehe Gleichung (4.23), die Temperatur ist $\hat{T} = 5$, $N = 32$, $m_{\text{max}} = 2048$.

Abbildung 4.3



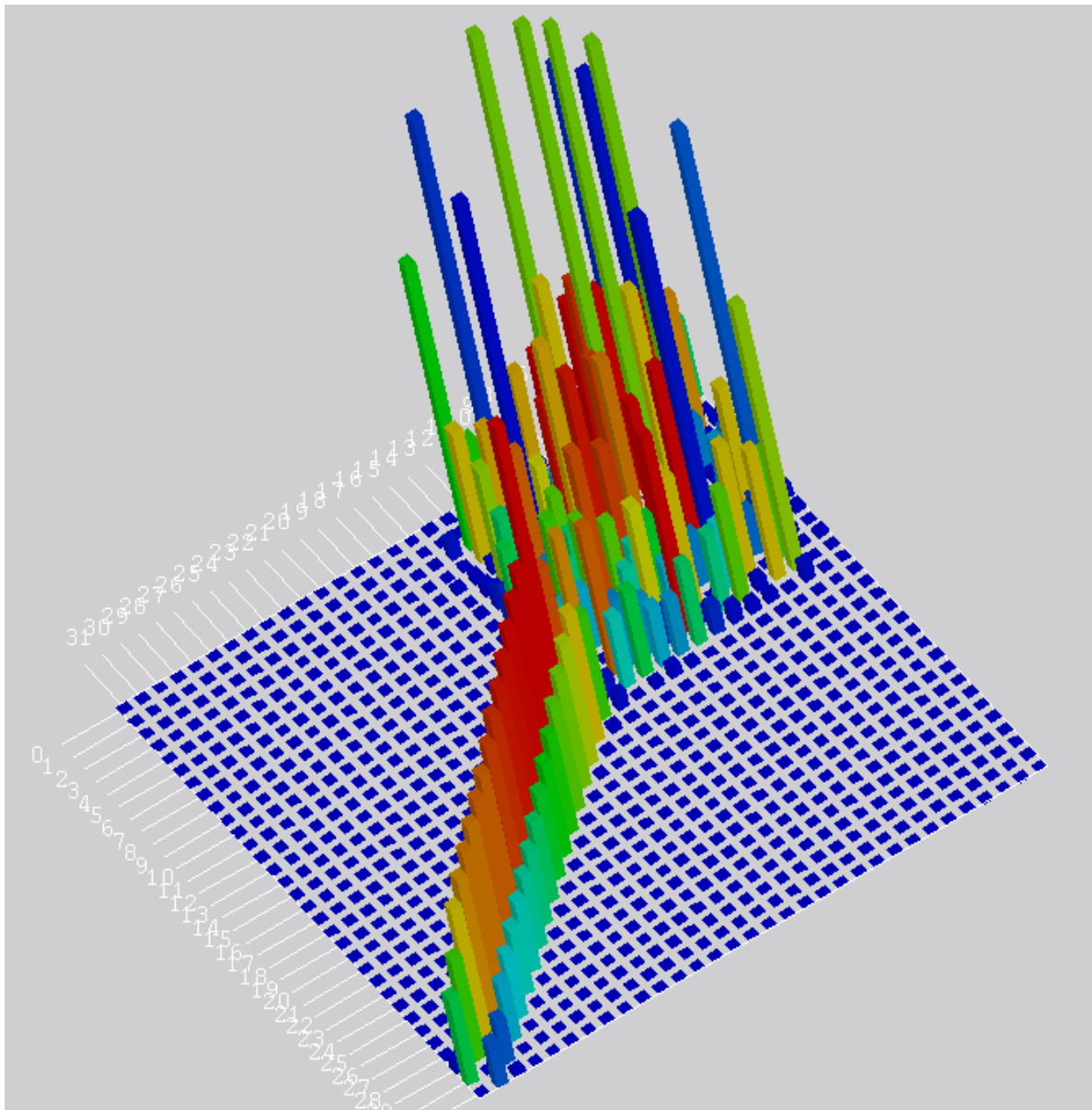
Stationäre Verteilung bei verschwindender Antriebsstärke $\beta = 0$, vgl. Abbildung 4.2.

Energien, ein Plateau: Hier hat eine ganze Anzahl von Floquet-Zuständen annähernd die gleiche Besetzungswahrscheinlichkeit und darüberhinaus auch ähnliche mittlere Energien. Oberhalb einer ziemlich scharf definierten Schwelle folgt die Verteilung einer Exponentialfunktion.

Das Verhalten der Verteilung oberhalb dieser Schwelle lässt sich qualitativ recht gut verstehen: Die Floquet-Funktionen entsprechen dort im Wesentlichen zeitunabhängigen Energieeigenfunktionen, deren Eigenenergie so groß ist, dass sie durch den periodischen Antrieb nur schwach gestört werden. Die mittlere Energie (4.21) liegt dann natürlich nahe bei der Eigenenergie, und man kann erwarten, dass in diesem Bereich in guter Näherung die Ausführungen in Abschnitt 4.2.3 gelten. Tatsächlich stimmt die Steigung der „gefitteten“ Geraden im Rahmen der numerischen Auflösung mit der vorgegebenen Umgebungstemperatur überein. Die Schärfe der Grenze lässt sich darauf zurückführen, dass die Eigenenergien des ungetriebenen Teilchens im Kasten quadratisch mit der Hauptquantenzahl wachsen. Verdeutlicht wird diese Überlegung in Abbildung 4.3, die die stationäre Verteilung für verschwindende Antriebsstärke $\lambda = 0$ zeigt.

Die Form der stationären Verteilung in Abbildung 4.2 lässt sich zurückführen auf die Übergangsraten der Mastergleichung (4.1). Abbildung 4.4 zeigt eine graphische Darstellung der Matrix w_{jk} . Die Zustände $j = 0, \dots, 15$ sind offenbar alle mit allen durch Sprünge verbunden. Dabei hängen die Sprungraten w_{jk} in unregelmäßiger Weise von den Anfangs- und Zielzuständen j und k ab. Die Größe der einzelnen Raten hängt, was in dieser Abbildung allerdings nicht zu sehen ist, ebenfalls in irre-

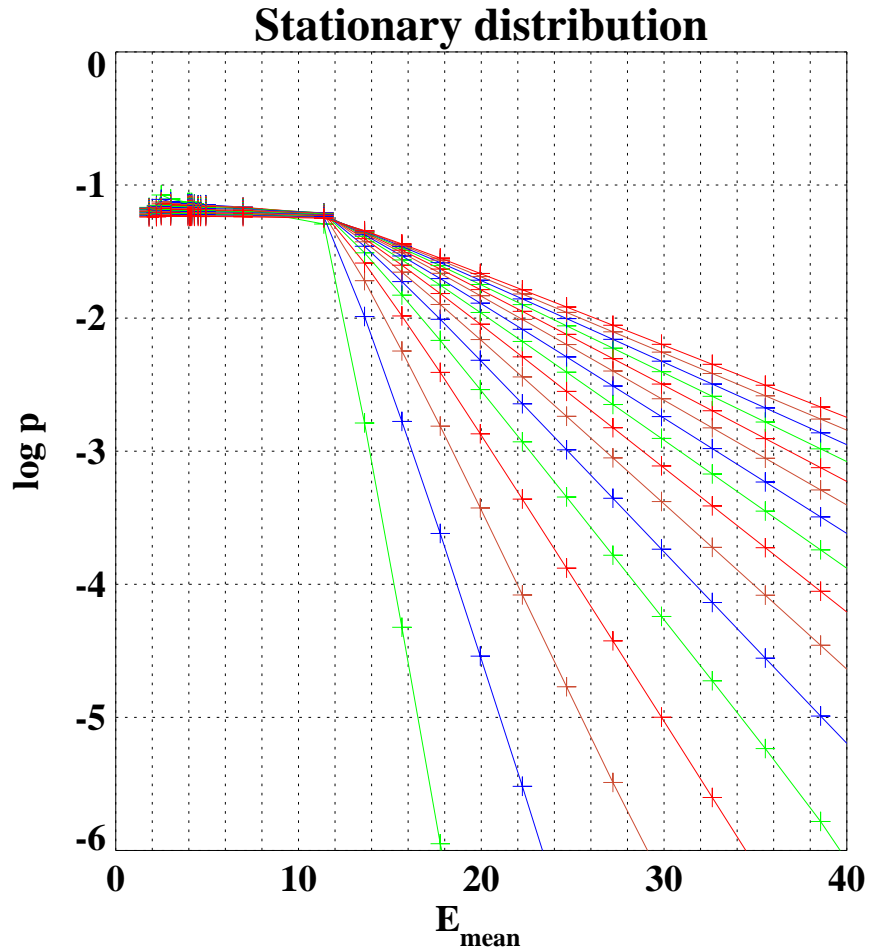
Abbildung 4.4



Darstellung der $N \times N$ -Matrix w_{kj} mit den Übergangsraten der Mastergleichung (4.1) für das periodisch getriebene Teilchen im Kasten mit den Parametern $\alpha = 20$, $\beta = 0.41$ (siehe Gleichung (4.23)), $\hat{T} = 4.5$, $N = 32$, $m_{\max} = 2048$. Das Matricelement w_{00} ist rechts oben.

gulärer Weise von den Parametern β und \hat{T} ab, das qualitative Bild bleibt jedoch gleich. Oberhalb einer scharf definierten Schwelle, die in Abbildung 4.2 bei $j = 15$ liegt, ergibt sich eine völlig andere Situation: die Raten w_{jk} mit $|j \leftrightarrow k| \neq 1$ sind sehr klein, und dominierend sind die Übergänge zwischen benachbarten Zuständen. Für ihr Verhältnis $w_{j,j-1}/w_{j-1,j}$ gilt eine Beziehung analog zu (4.18).

Abbildung 4.5



Stationäre Verteilung für verschiedene Temperaturen $\hat{T}=0.5, 1, 1.5, \dots, 8$ analog Abbildung 4.2. Die Ordinatenskala ist logarithmisch, und die Parameter sind $\alpha = 20$, $\beta = 0.248$.

4.4 Abhängigkeit von den Parametern

Um das in Abbildung 4.2 gezeigte Resultat besser zu verstehen, wird im Folgenden der Einfluss der Parameter auf die Form der Verteilung untersucht.

Der Hamilton-Operator (4.20) des nicht-dissipativen, getriebenen Oszillators hängt zunächst von den fünf Parametern λ , ω_L , a , μ , \hbar ab. Durch die Einführung dimensionsloser Größen

$$\hat{x} = \frac{x}{a}, \quad \hat{p} = \frac{p}{ma\omega_L}, \quad \hat{t} = \omega_L t \quad (4.22)$$

lässt sich die Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator (4.20) in die Form

$$\frac{i}{\alpha} \frac{d}{d\hat{t}} \Psi(\hat{t}) = \left\{ \frac{1}{2\alpha^2} \frac{d^2}{d\hat{x}^2} + \hat{V}(\hat{x}) + \beta \hat{x} \sin \hat{t} \right\} \Psi(t) \quad (4.23)$$

mit

$$\alpha = \frac{ma^2\omega_L}{\hbar}, \quad \beta = \frac{\lambda}{ma\omega_L^2}, \quad \hat{V}(\hat{x}) = \frac{V(a\hat{x})}{ma^2\omega_L^2}. \quad (4.24)$$

bringen, so dass ihre Eigenschaften tatsächlich nur noch von zwei Parametern abhängen. $\beta \geq 0$ kontrolliert die Stärke des Antriebs, und α misst die relative Größe von \hbar : je kleiner α , desto „quantenmechanischer“, je größer, desto „klassischer“ verhält sich das System. Die dimensionslosen Operatoren \hat{x} und \hat{p} genügen der Vertauschungsrelation $[\hat{x}, \hat{p}] = i/\alpha$, die Skalierung (4.22) ist also keine kanonische Transformation. Die Energieeigenwerte des ungetriebenen Oszillators ($\beta = 0$) sind

$$E_j = \alpha\hbar\omega_L \hat{E}_j, \quad \hat{E}_j = \frac{\pi^2(j+1)^2}{8\alpha^2}, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (4.25)$$

mit den Energieeigenfunktionen ψ_j , und die Dipolmatrixelemente berechnen sich zu

$$\langle \psi_j | \hat{x} | \psi_k \rangle = \begin{cases} 0, & j \leftrightarrow k \text{ gerade} \\ \frac{4}{\pi^2} \left(\frac{1}{(j+k+2)^2} \leftrightarrow \frac{1}{(j \leftrightarrow k)^2} \right), & j \leftrightarrow k \text{ ungerade} \end{cases} \quad (4.26)$$

unabhängig von α .

Setzt man der Einfachheit halber $\gamma(\omega) = \gamma_0$, dann hängt der dissipative Anteil der Dynamik von zwei weiteren Parametern, nämlich von γ_0 und der Temperatur T ab. Da die Modendichte γ_0 gleichermaßen linear in alle Übergangsraten eingeht, bestimmt sie zwar die Relaxationszeit des Prozesses, die stationäre Verteilung hängt aber nicht von ihr ab. Der dissipative Anteil der Dynamik wird also allein durch die dimensionslose Temperatur $\hat{T} = k_B T / \hbar\omega_L$ charakterisiert.

Abbildung 4.5 zeigt die stationäre Verteilung für verschiedene Temperaturen $\hat{T} = 0.5, 1, 1.5, \dots, 8$. Die Temperatur bestimmt die Steigung der exponentiellen Verteilung rechts der Schwelle, während die Größe des Plateaus und der Ort der Schwelle davon praktisch unabhängig sind. Diese Unabhängigkeit von der Temperatur ist nicht selbstverständlich, da sie in die Sprungraten (4.13) in nichttrivialer Weise eingeht.

In der Abbildung 4.6 wird untersucht, wie die Lage der Schwelle von der Amplitude β des Antriebs abhängt. Die Lage lässt sich zum einen charakterisieren durch die mittlere Energie der Kante in Graphen der Art von Abbildung 4.5, zum anderen durch die Anzahl von Floquet-Zuständen im Plateau. Eine Interpretation des in dieser Abbildung gezeigten Resultats folgt im nächsten Abschnitt.

4.5 Das klassische Pendant

Die Hamilton-Funktion des (4.23) beziehungsweise (4.20) entsprechenden klassischen Systems ist

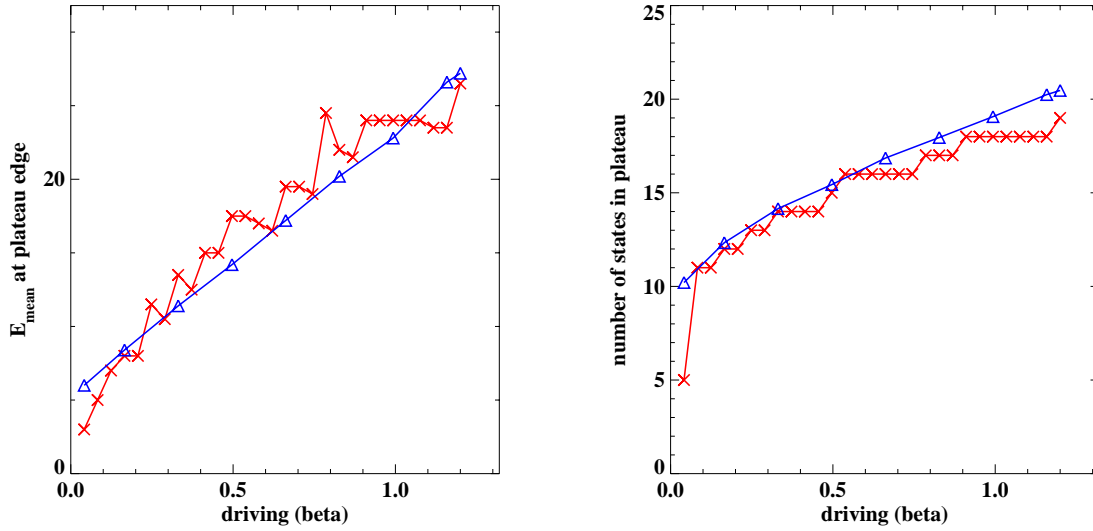
$$\hat{H}(\hat{x}, \hat{p}, \hat{t}) = \frac{\hat{p}^2}{2} + V(\hat{x}) + \beta \hat{x} \sin \hat{t}. \quad (4.27)$$

$V(\hat{x})$ ist ein unendliches Kastenpotential mit Wänden bei $\hat{x} = \pm 1$. Die Hamilton-Funktion hängt nur von dem einen Parameter β ab. Die Lösung $(\hat{x}(\hat{t}), \hat{p}(\hat{t}))$ der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen zur Anfangsbedingung $(\hat{x}_0, \hat{p}_0, \hat{t}_0)$ für $\hat{t}_0 \leq \hat{t} \leq \hat{t}_{\text{bump}}$ lautet

$$\hat{x}(t) = \hat{x}_0 + (\hat{p}_0 + \beta \sin \hat{t}_0)(\hat{t} \leftrightarrow \hat{t}_0) + \beta(\cos \hat{t} \leftrightarrow \cos \hat{t}_0) \quad (4.28)$$

$$\hat{p}(t) = \hat{p}_0 \leftrightarrow \beta(\sin \hat{t} \leftrightarrow \sin \hat{t}_0). \quad (4.29)$$

Abbildung 4.6



Abhängigkeit der Schwelle von der Amplitude des Antriebs. Die \times -Symbole im linken Graphen zeigen die zu der Kante gehörende mittlere Energie als Funktion der Antriebsstärke β , die \times -Symbole des rechten Graphen die Anzahl von Floquet-Zuständen im Plateau. Die \triangle -Symbole zeigen die entsprechenden Größen, die aus der Chaosgrenze des klassischen Systems berechnet wurden, siehe Abschnitt 4.5.

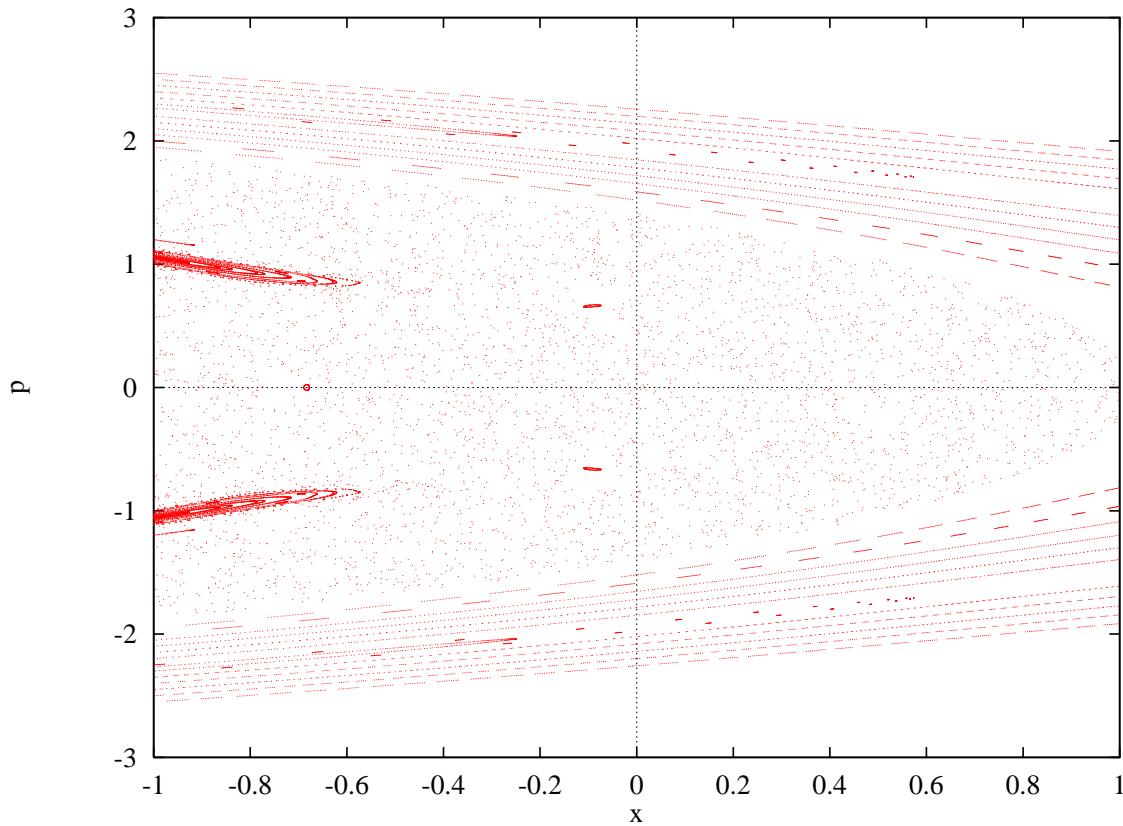
\hat{t}_{bump} ist dabei der erste Zeitpunkt nach \hat{t}_0 , an dem das Teilchen an die Wand stößt, es soll also gelten $|\hat{x}(\hat{t})| < 1$ für $\hat{t}_0 \leq \hat{t} < \hat{t}_{\text{bump}}$ und $|\hat{x}(\hat{t}_{\text{bump}})| = 1$. Zur Zeit \hat{t}_{bump} wird das Teilchen an der Wand reflektiert, das heißt, das Vorzeichen von \hat{p} kehrt sich um. Da sich (4.28) im Allgemeinen nicht durch elementare Funktionen nach \hat{t} auflösen lässt, muss \hat{t}_{bump} numerisch bestimmt werden. Für bestimmte Konstellationen der Parameter und der Anfangsbedingungen kann es aber passieren, dass $|\hat{x}(\hat{t})|$ viele Male in die Nähe der 1 kommt, ohne sie zu erreichen. Um die *erste* Nullstelle der Funktion $|\hat{x}(\hat{t})| \Leftrightarrow 1$ numerisch auf stabile Weise zu bestimmen, eignet sich zum Beispiel die Routine `zbrent` aus [98] zusammen mit einem Bracketierungsalgorithmus, der sich an den Extrema von $\hat{x}(\hat{t})$, deren \hat{t} -Werte elementar bestimmbar sind, entlanghangelt.

Abbildung 4.7 zeigt einen Poincaré-Schnitt einer Schar auf solche Weise bestimmter Lösungen [110, 60]. Der Phasenraum zerfällt offenbar in zwei Bereiche: Im äußeren Bereich, für hinreichend großen Impuls, sind die Bahnen regulär. Das Teilchen fliegt zwischen den Wänden regelmäßig hin- und her und wird durch das Feld dabei nur wenig gestört. Im inneren Bereich hingegen sind die Bahnen chaotisch. Wenn der Impuls klein genug ist, kann die äußere Kraft das Teilchen ein oder auch viele Male zum Umkehren zwingen, bevor es die andere Wand trifft. Da dies sensitiv von den Anfangswerten abhängt, ergeben sich chaotische Bahnen.

Die \triangle -Symbole in Abbildung 4.6 zeigen nun die beiden folgenden Größen: Im linken Graphen ist, in Analogie zu (4.21), die mittlere Energie

$$\bar{E}(\hat{x}_0, \hat{p}_0) = \lim_{\hat{t} \rightarrow \infty} \frac{1}{\hat{t} \Leftrightarrow \hat{t}_0} \int_{\hat{t}_0}^{\hat{t}} H(\hat{x}(t'), \hat{p}(t'), t') dt' = \lim_{\hat{t} \rightarrow \infty} \frac{1}{2(\hat{t} \Leftrightarrow \hat{t}_0)} \int_{\hat{t}_0}^{\hat{t}} \hat{p}^2(t') dt' \quad (4.30)$$

Abbildung 4.7



Poincaré-Schnitt einer Schar von Lösungen zu (4.27) zu den Zeiten $t = 0, T, 2T, \dots, 600T$. Die Anfangsbedingungen waren $q_0 = \pm 1$, $p_0 = 1.00, 1.05, 1.10, \dots, 1.2$ und $p_0 = 1.95, 2.00, 2.05, \dots, 2.55$.

einer regulären Bahn unmittelbar am Rand der Chaosgrenze dargestellt. Der rechte Graph zeigt die Fläche –im Phasenraum– des chaotischen Bereichs multipliziert mit $\alpha/2\pi$. Dahinter steckt die Quantisierungsregel [48]

$$\oint p dq = nh \quad \Leftrightarrow \quad \oint \hat{p} d\hat{q} = n \frac{2\pi}{\alpha}. \quad (4.31)$$

Sowohl die mittlere Energie (4.30) wie auch die Phasenraumfläche wurden numerisch aus Scharen von Lösungen zu verschiedenen Anfangsbedingungen und zu verschiedenen Werten des Parameters β bestimmt. Offenbar gelten die folgenden Korrespondenzen zwischen den Bahnen des klassischen Systems und der stationären Verteilung des dissipativen quantenmechanischen Systems

Reguläre Bahnen	\Leftrightarrow	Exponentielle Verteilung, $p_j \sim \exp(\pm \bar{E}_j/kT)$
Chaotische Bahnen	\Leftrightarrow	Gleichverteilung, $p_j = \text{const.}$
Chaosgrenze	\Leftrightarrow	Schwelle

Bemerkenswert mag erscheinen, dass die stationäre Verteilung des *dissipativen* quantenmechanischen Systems anhand der Bahnen des ungedämpften klassischen Systems verstanden werden kann. Betrachtet man noch einmal Abbildung 4.4 und die Definition der Sprungraten (3.70), dann ist klar,

dass die beiden Bereiche der stationären Verteilung sich dadurch unterscheiden, dass im Plateau die Floquet-Funktionen untereinander einen großen Überlapp $\langle u_{k,m} | D | u_j \rangle_F$ bezüglich des Dipoloperators haben, siehe Gleichung (3.61), während rechts der Schwelle offenbar nur nächste Nachbarn überlappen, und dies auch nur bezüglich einer, der nullten, Fourier-Mode. Der Überlapp der Floquet-Funktionen jedoch ist eine Eigenschaft, die bereits durch den Hamilton-Operator $H(t)$ des abgeschlossenen getriebenen Systems ohne Dissipation bestimmt ist. Der Dissipationsmechanismus führt dann dazu, dass Übergänge zwischen den Floquet-Zuständen möglich werden, in deren Rate der Überlapp eingeht.

In Referenz [60] wurden klassische getriebene Oszillatoren

$$\hat{H}(\hat{x}, \hat{p}, \hat{t}) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{x}^q + \beta \hat{x} \sin \hat{t} \quad (4.32)$$

mit $q = 2, 4, 6, 8, \dots$ untersucht. (4.27) ergibt sich als Spezialfall im Grenzübergang $q \rightarrow \infty$. Die hier berichtete Zweiteilung des Phasenraums existiert analog auch für Oszillatoren der Art (4.32). Infolge der oben gemachten Überlegungen kann man annehmen, dass qualitativ die Ergebnisse dieses Kapitels allgemein für Oszillatoren gelten, bei denen das Spektrum von $H_{\text{osz}} = \hat{p}^2/2 + V(\hat{x})$ diskret ist und bei denen der Abstand zwischen den Energieeigenwerten mit zunehmender Energie größer wird.

Schluss

Zusammenfassung

Die folgenden fünf Punkte geben einen Überblick über die Resultate dieser Arbeit.

1. Floquet–Darstellung und Pulse. Die Floquet–Theorie ist zunächst auf strikt periodische, lineare Differentialgleichungen –und somit insbesondere auf periodisch getriebene quantenmechanische Systeme– anwendbar. Sie lässt sich aber verallgemeinern auf fast periodische, das heißt modulierte oder gepulste Systeme, deren Hamilton–Operator in der Form $H_1(\lambda(t), t)$ geschrieben werden kann, so dass $H_1(\lambda, t)$ für festgehaltenes λ strikt periodisch ist. Ein Beispiel ist

$$H_1(\lambda, t) = H_0 + \lambda(t)x \cos \omega t.$$

In einem durch die jeweilige Anwendung gegebenen Sinne muss $\lambda(t)$ langsam im Vergleich zur Periodenlänge variieren. Je nach Zielsetzung gibt es zwei verschiedene Ansätze: Zum einen gibt es das Konzept einer sich mit dem langsam veränderlichen, kontinuierlichen Parameter λ adiabatisch mitbewegenden Floquet–Basis. Hiermit lässt sich eine Verallgemeinerung des Adiabatensatzes formulieren, aus der eine Reihe „analytischer“ oder auch qualitativer Ergebnisse folgt. Im Hinblick auf die Anwendung auf offene Quantensysteme führt dieses Konzept jedoch zu nicht unerheblichen technischen Komplikationen, die in Abschnitt 1.2.2 kurz angerissen werden.

Die Komplikationen können umgangen werden, wenn λ als stückweise konstante Treppenfunktion angesehen wird und insbesondere keine speziellen Voraussetzungen über die Beziehung zweier Floquet–Basen zu benachbarten Werten von λ gemacht werden. Physikalisch sind die Treppen- und die kontinuierliche Funktion gleichberechtigte mathematische Modelle, denn das Kurzzeitverhalten der Funktion $\lambda(t)$ ist aufgrund der Zeit–Frequenz–Unschärferelation gar nicht exakt festgelegt. Die Entwicklung des zweiten Ansatzes wurde in Kapitel 1 vorgestellt. Sie war eine Voraussetzung für den nächsten Punkt in dieser Aufzählung. Weiterhin wurde dadurch, dass die Funktion $\lambda(t)$ bereits per Konstruktion diskret ist, auch eine relativ unkomplizierte numerische Behandlung dissipativer, gepulster Systeme möglich.

2. Stark getriebene offene Quantensysteme. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die Theorie dissipativer Quantensysteme in starken Feldern vom strikt periodischen Fall [10] auf den für Anwendungen wichtigen Fall modulierter Felder, insbesondere also auf Laserpulse, erweitert werden. Hierzu wurde in Kapitel 2 der Generator eines Markovschen stochastischen Prozesses für die System–Wellenfunktion aus einem mikroskopischen Modell hergeleitet. Daraus folgt unmittelbar auch die Lindblad–Gleichung für den reduzierten Dichteoperator. Das mikroskopische Modell ist enthalten in einem Hamilton–Operator

$$H_1(t) + H_I + H_2.$$

Dabei sind $H_1(t)$ und H_2 die Hamilton-Operatoren des abgeschlossenen Systems und der Umgebung. Die Herleitung besteht in der perturbativen Berücksichtigung des Wechselwirkungsoperators H_I im Wechselwirkungsbild bezüglich $H_1(t) + H_2$ und der anschließenden Mittelung über die Umgebung. Entscheidend ist, dass $H_1(t)$ die Dynamik des *getriebenen Systems* enthält, also zum Beispiel Molekül und Laserfeld. Der Antrieb wird somit nichtperturbativ und exakt behandelt. Technisch ist dies möglich durch die Verwendung der im vorhergehenden Punkte angesprochenen Floquet-Darstellung.

3. Numerische Berechnung von Floquet-Basen. Es wurde ein Computerprogramm entwickelt, mit dessen Hilfe Floquet-Basen für beliebige endlichdimensionale Systeme, deren Hamilton-Operator sich in der Form

$$H_1(t) = H_0 + f(t)H_d$$

mit einer periodischen Funktion $f(t)$ schreiben lässt, numerisch bestimmt werden können. Eine Floquet-Basis ist ein vollständiger orthonormaler Satz von Floquet-Indizes und -Funktionen, also von Eigenwerten und -funktionen des Floquet-Operators $F = \hbar i \partial_t + H_1(t)$. Hierzu genügt die Kenntnis der Eigenwerte E_n von H_0 und der Matrixelemente $\langle n | H_d | m \rangle$ des Operators H_d bezüglich der H_0 -Eigenbasis. Die berechneten Floquet-Funktionen werden ebenfalls bezüglich der H_0 -Eigenbasis dargestellt. Zur Behandlung unendlichdimensionaler Systeme wird ein Kriterium eingesetzt, das die Genauigkeit eines durch Trunkierung erhaltenen Ergebnisses kontrolliert.

4. Simulationsalgorithmus. Der numerische Aspekt der theoretischen Behandlung offener Quantensysteme mit Hilfe stochastischer Prozesse ist die Monte-Carlo-Wellenfunktionsmethode. Hierzu werden die dabei auftretenden Prozesse gemäß ihrer Wartezeitverteilung klassifiziert: je nachdem, ob deren Verteilungsfunktion eine einfache Exponentialfunktion, eine Summe von Exponentialfunktionen oder eine allgemeinere Funktion ist, sind verschiedene, im Kapitel 3 zusammengestellte Algorithmen anzuwenden. Weiterhin sind die Prozesse nach den Eigenschaften ihrer Sprungverteilung zu klassifizieren. Auch hierbei gibt es verschiedene, jeweils optimierte Algorithmen. Dieser Aspekt wurde bereits ausführlich in einer früher publizierten Arbeit untersucht [104].

In einer weiteren Arbeit [39] wurde darüberhinaus gezeigt, dass die Monte-Carlo-Wellenfunktionsmethode für hochdimensionale Systeme *immer* wesentlich effizienter als die Integration der entsprechenden Dichtematrixgleichung ist. Sie ist somit die Methode der Wahl für numerische Untersuchungen an offenen Quantensystemen überhaupt.

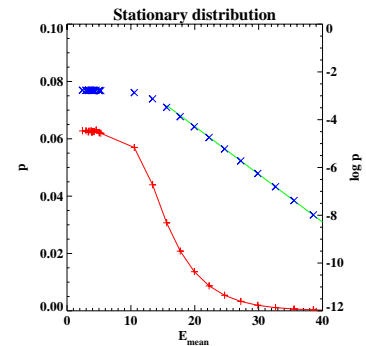
Das Hauptergebnis des dritten Kapitels ist ein Simulationsalgorithmus zur Erzeugung von Realisierungen des im Kapitel 2 hergeleiteten stochastischen Prozesses, der die Dynamik stark getriebener dissipativer Quantensysteme beschreibt. Er baut auf dem Algorithmus für Prozesse mit multiexponentieller Wartezeitverteilung auf, hinzu kommen Transformationen des Zustandsvektors zwischen verschiedenen Floquet-Basen und der Energiebasis und die Berechnung der Übergangsraten aus Matrixelementen von $f(t)H_d$ bezüglich Floquet-Funktionen.

5. Stationäre Verteilung. Im vierten Kapitel wurde die stationäre Verteilung periodisch stark getriebener offener Quantensysteme untersucht. Der nichtdissipative Teil der Dynamik wird dabei durch einen Hamilton-Operator $H_1(t) = p^2/2m + V(x) + \lambda x \sin \omega_L t$ beschrieben, und der Begriff der stationären Verteilung meint die stationäre Lösung der Pauli-Mastergleichung für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Floquet-Zustände. Es handelt sich offenbar um einen Zustand fernab vom Gleichgewicht. Bemerkenswert ist, dass die Besetzungswahrscheinlichkeiten nur bezüglich der „rotierenden“ Floquet-Basis stationär, also zeitunabhängig sind. Bezüglich einer anderen Basis, zum

Beispiel in der Energie- oder in der Ortsdarstellung, sind die Besetzungs- oder Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in komplizierter Weise zeitabhängig.

Für den numerischen Teil der Analyse wurde das Beispiel des periodisch getriebenen Teilchens im unendlichen Kasten verwendet. Man kann aber erwarten, dass das wesentliche Resultat für eine allgemeine Klasse anharmonischer Oszillatoren gilt, nämlich für solche, bei denen das Spektrum von $H_{\text{osz}} = p^2/2m + V(x)$ diskret ist und bei denen der Abstand zwischen den Energieeigenwerten mit zunehmender Energie größer wird. Hierauf deuten zum einen die allgemeinen Überlegungen des Abschnitts 4.2, insbesondere aber der Vergleich mit dem klassischen Pendant in Abschnitt 4.5 zusammen mit den Ergebnissen der Referenzen [60, 110].

Das wesentliche Resultat ist die Separation des Zustandsraums in zwei Bereiche. Der eine Bereich wird durch eine endliche Zahl von Floquet-Funktionen aufgespannt, und in der stationären Verteilung ist jeder dieser Floquet-Zustände mit etwa der gleichen Wahrscheinlichkeit besetzt. Die Sprungraten in der Pauli-Mastergleichung für Sprünge innerhalb dieses Bereichs erfüllen nicht die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts. Im anderen Bereich, dem Komplement, stimmen die Floquet-Funktionen näherungsweise mit den zeitunabhängigen Energieeigenfunktionen überein, und es ergibt sich eine Boltzmann-Verteilung. Die beiden Bereiche lassen sich, wie in Abschnitt 4.5 gezeigt wurde, den chaotischen und regulären Bereichen des Phasenraums des entsprechenden klassischen, ungedämpften Systems zuordnen. Die stationäre Verteilung ist bestimmt durch zwei Parameter, zum einen die Temperatur der Umgebung, sie bestimmt die erwähnte Boltzmann-Verteilung, und zum anderen die Antriebsstärke λ . Die Anzahl von Floquet-Zuständen im Plateau-Bereich hängt nur von λ ab.



(vgl. Abb. 4.2, S. 75)

Perspektiven

Es bieten sich mehrere Ansatzpunkte für Anwendungen und für weitergehende theoretische Untersuchungen.

Die naheliegendste Frage ist zunächst wohl die nach dem Absorptions- und Emissionsspektrum von periodisch stark getriebenen Systemen der Art, die im Kapitel 4 betrachtet wurde. Die Frequenzen der emittierten oder absorbierten Photonen sind durch

$$\frac{\epsilon_j \leftrightarrow \epsilon_k}{\hbar} \leftrightarrow m\omega_L$$

bestimmt, wobei der Betrag von m große ganzzahlige Werte annehmen kann. In den Begriffen der Störungstheorie entsprechen solche Übergänge mit großen $|m|$ *Multiphotonenprozessen*. Intensitäten und Linienbreiten lassen sich aus der stationären Verteilung und den Übergangsraten berechnen. Die Ergebnisse von Kapitel 4 könnten nützlich bei der Untersuchung von Ionen in Fallen (vgl. z. B. [111]) oder von Rydberg-Atomen in Mikrowellenfeldern [9] sein.

Im Zusammenhang mit durch starke optische Laserpulse angetriebenen elektronischen Prozessen wird die emittierte Strahlung in der Literatur unter dem Stichwort *High Harmonic Generation* (z. B. [112, 113, 114]) diskutiert. Experimentell werden dabei für m Werte bis zur Größenordnung 10^2 gefunden. Die Erzeugung entsprechend starker Felder ist nicht im Dauerbetrieb, sondern nur in Pulsen möglich. Außerdem ist bei Molekülen die Ionisationsenergie von der gleichen Größenordnung wie die der optischen Übergänge, so dass Ionisation oder Dissoziation eine Rolle spielen. Sind deren

inverse Raten jedoch hinreichend groß im Vergleich zur Zykluszeit, so lässt sich ein in einem gebundenen Anfangszustand startender Prozess weiterhin mit Hilfe der Floquet-Darstellung verfolgen. Ionisation und Dissoziation können durch endliche Lebensdauern der Floquet-Zustände modelliert werden, ein Konzept, das in der stochastischen Wellenfunktionsmethode ohnehin bereits vorhanden ist.

Ein weiterer Anwendungsbereich ist die Anregung molekularer Schwingungen durch infrarote Laserpulse (z. B. [11]). Hier öffnet sich das weite Feld der Laserchemie mit dem Fernziel der selektiven Steuerung chemischer Reaktionen mit Hilfe definierter Laserpulse. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit steht dabei vor allem die Frage, wie sich die Dissipationsmechanismen im schwach getriebenen und im stark getriebenen Fall unterscheiden.

Danksagung

Mein ganz besonderer und herzlicher Dank gilt Herrn Dr. F. Petruccione und Herrn Dr. H.P. Breuer für vielfältige und tiefgehende Anregungen und Diskussionen, ohne die diese Arbeit nie hätte zustande kommen können.

Bei Herrn Prof. Dr. Honerkamp bedanke ich mich für die Möglichkeit, in seiner Abteilung arbeiten zu können.

Meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe, und insbesondere Jens Eisert, Bernd Kappler, Mirko Wagner, Steffen Michalek, Jens Timmer und Peter Biechele danke ich für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre.

Literatur

- [1] Hermann Grabert. *Projection Operator Techniques in Nonequilibrium Statistical Mechanics*, volume 95 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1982. [5](#), [32](#)
- [2] Robert Zwanzig. Ensemble method in the theory of irreversibility. *Journal of Chemical Physics*, 33:1338, 1960. [6](#), [32](#)
- [3] F. Haake. *Quantum Statistics in Optics and Solid State Physics*. Springer Tracts in Modern Physics 66. Springer-Verlag, Berlin, 1973. [6](#)
- [4] W. Louisell. *Quantum Statistical Properties of Radiation*. Wiley, New York, 1990. [6](#), [32](#), [34](#), [38](#), [40](#)
- [5] R. Bausch. Bewegungsgesetze nicht abgeschlossener Quantensysteme. *Zeitschrift für Physik*, 193:246, 1966. [6](#), [32](#)
- [6] H. Haken. Laser theory. In *Encyclopedia of Physics*, volume XXV/2c. Springer-Verlag, Berlin, 1970. [6](#), [32](#)
- [7] C. W. Gardiner. *Quantum Noise*. Springer-Verlag, Berlin, 1991. [6](#), [32](#), [38](#)
- [8] Heinz Peter Breuer and Francesco Petruccione. Stochastic dynamics of quantum jumps. *Physical Review E*, 52:428–441, 1995. [6](#), [6](#), [32](#), [36](#), [36](#), [37](#), [40](#), [40](#), [41](#), [54](#), [54](#), [71](#)
- [9] R. Blümel, A. Buchleitner, R. Graham, L. Sirko, U. Smilansky, and H. Walther. Dynamical localization in the microwave interaction of Rydberg atoms: The influence of noise. *Physical Review A*, 44:4521–4540, 1991. [6](#), [6](#), [6](#), [6](#), [85](#)
- [10] Heinz Peter Breuer and Francesco Petruccione. Dissipative quantum systems in strong laser fields: stochastic wave function method and Floquet theory. *Physical Review A*, 55:3101–3116, 1997. [6](#), [6](#), [6](#), [6](#), [36](#), [40](#), [40](#), [41](#), [42](#), [43](#), [54](#), [63](#), [73](#), [73](#), [83](#)
- [11] J. Manz and L. Wöste, editors. *Femtosecond Chemistry*. VCH, Weinheim, New York, 1995. [6](#), [58](#), [86](#)
- [12] Gerhard C. Hegerfeldt and Tobias C. Wilser. Ensemble or individual system, collapse or no collapse: a description of a single radiating atom. In H. D. Doebner, W. Scherer, and F. Schroeck, editors, *Classical and Quantum Systems: Foundations and symmetries*, pages 104–115, Singapore, 1991. II International Wigner Symposium, Goslar, Germany, World Scientific. [6](#)
- [13] Jean Dalibard, Yvan Castin, and Klaus Mølmer. Wave-function approach to dissipative processes in quantum optics. *Physical Review Letters*, 68:580–583, 1992. [6](#), [7](#), [23](#)
- [14] R. Dum, P. Zoller, and H. Ritsch. Monte Carlo simulation of the atomic master equation for spontaneous emission. *Physical Review A*, 45:4879–4887, 1992. [6](#), [7](#), [23](#)
- [15] C. W. Gardiner, A. S. Parkins, and P. Zoller. Wave-function quantum stochastic differential equations and quantum jump simulation methods. *Physical Review A*, 46:4363–4381, 1992. [6](#), [23](#)
- [16] R. Dum, A. S. Parkins, P. Zoller, and C. W. Gardiner. Monte Carlo simulation of master equations in quantum optics for vacuum, thermal, and squeezed reservoirs. *Physical Review A*, 46:4382–4396, 1992. [6](#), [23](#)
- [17] H. J. Carmichael. *An Open Systems Approach to Quantum Optics*. Springer-Verlag, Berlin, 1993. [6](#), [23](#)

- [18] Heinz Peter Breuer and Francesco Petruccione. Stochastic dynamics of open quantum systems: Derivation of the differential Chapman–Kolmogorov equation. *Physical Review E*, 51:4041–4054, 1995. [6](#), [33](#), [33](#), [38](#), [49](#), [54](#), [54](#)
- [19] M. B. Plenio and P. L. Knight. The quantum jump approach to dissipative dynamics in quantum optics. LANL preprint quant-ph/9702007, Feb 1997. [6](#), [23](#)
- [20] H. J. Dehmelt. Proposed dye laser study of $5s\text{--}4d\ e2$ transition in single Sr^+ ion. *Bulletin of the American Physical Society*, 20:60, 1975. Abstract of talk at the 1975 Annual Meeting of the American Physical Society, Anaheim, California. [6](#)
- [21] Warren Nagourney, Jon Sandberg, and Hans Dehmelt. Shelved optical electron amplifier: Observation of quantum jumps. *Physical Review Letters*, 56:2797–2799, 1986. [6](#)
- [22] Th. Sauter, W. Neuhauser, R. Blatt, and P. E. Toschek. Observation of quantum jumps. *Physical Review Letters*, 57:1696–1698, 1986. [6](#)
- [23] J. C. Bergquist, R. G. Hulet, Wayne M. Itano, and D. J. Wineland. Observation of quantum jumps in a single atom. *Physical Review Letters*, 57:1699–1702, 1986. [6](#)
- [24] Th. Basché, S. Kummer, and C. Bräuchle. Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule. *Nature*, 373:132, 1995. [6](#)
- [25] B. D’Espagnat. *Veiled Reality: An Analysis of Present-Day Quantum Mechanical Concepts*. Reading: Addison-Wesley, 1995. [6](#)
- [26] R. J. Cook and H. J. Kimble. Possibility of direct observation of quantum jumps. *Physical Review Letters*, 54:1023–1026, 1985. [7](#)
- [27] C. Cohen-Tannoudji and J. Dalibard. Single-atom laser spectroscopy: Looking for dark periods in fluorescence light. *Europhysics Letters*, 1:441–448, 1986. [7](#)
- [28] R. J. Cook. Quantum jumps. In E. Wolf, editor, *Progress in optics*, volume XXVIII. Elsevier, Amsterdam, 1990. [7](#)
- [29] F. Bardou, J. P. Bouchaud, O. Emile, A. Aspect, and C. Cohen-Tannoudji. Subrecoil laser cooling and Lévy flights. *Physical Review Letters*, 72:203–206, 1994. [7](#)
- [30] H. M. Wiseman and G. J. Milburn. Quantum theory of field–quadrature measurements. *Physical Review A*, 47:642–662, 1993. [7](#)
- [31] H. M. Wiseman and G. J. Milburn. Interpretation of quantum jump and diffusion processes illustrated on the bloch sphere. *Physical Review A*, 47:1652–1666, 1993. [7](#)
- [32] Heinz Peter Breuer and Francesco Petruccione. Stochastic dynamics of reduced wave functions and continuous measurement in quantum optics. *Fortschritte der Physik*, 45:39–78, 1997. [7](#), [34](#)
- [33] Roland Omnès. *The Interpretation of Quantum Mechanics*. Princeton University Press, Princeton, NJ, 1994. [7](#)
- [34] Todd A. Brun. Quantum jumps as decoherent histories. *Physical Review Letters*, 78:1833–1837, 1997. [7](#)
- [35] Klaus Mølmer, Yvan Castin, and Jean Dalibard. Monte Carlo wave-function method in quantum optics. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10:524–538, 1993. [7](#), [23](#), [27](#)
- [36] Nicolas Gisin and Ian C Percival. The quantum-state diffusion model applied to open systems. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 25:5677–5691, 1992. [7](#), [26](#)
- [37] Rüdiger Schack and Todd A. Brun. A C++ library using quantum trajectories to solve quantum master equations. *Computer Physics Communications*, 102:210–228, 1997. [7](#)
- [38] Yvan Castin and Klaus Mølmer. Monte Carlo wave-function analysis of 3d optical molasses. *Physical Review Letters*, 74:3772–3775, 1995. [7](#)

- [39] Heinz Peter Breuer, Wolfgang Huber, and Francesco Petruccione. Stochastic wave function method versus density matrix: a numerical comparison. *Computer Physics Communications*, 104:46–58, 1997. [7](#), [21](#), [46](#), [47](#), [57](#), [58](#), [60](#), [84](#)
- [40] M. H. A. Davis. *Markov Models and Optimization*. Chapman & Hall, London, 1993. [7](#), [23](#), [27](#), [28](#), [29](#), [31](#), [48](#)
- [41] Vladimir I. Arnol'd. *Ordinary Differential Equations*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992. [9](#)
- [42] Ya. B. Zel'dovich. The quasienergy of a quantum-mechanical system subjected to a periodic action. *Soviet Physics JETP*, 24:1006–1008, 1967. *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* 51:1492 (1966). [10](#), [11](#), [12](#)
- [43] M. G. Floquet. Sur une classe d'équations différentielles linéaires non homogènes. *Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure*, 3(4):111–128, 1887. [10](#)
- [44] E. T. Whittaker and G. N. Watson. *A Course of Modern Analysis*. Cambridge University Press, 1927. [10](#)
- [45] Shih-I Chu. Recent developments in semiclassical Floquet theories for intense-field multiphoton processes. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, 21:197–253, 1985. [10](#)
- [46] Jon H. Shirley. Solution of the Schrödinger equation with a Hamiltonian periodic in time. *Physical Review*, 138:B979–B987, 1965. [10](#), [11](#), [64](#)
- [47] Kenji Yajima. Resonances for the AC–Stark effect. *Commun. Math. Phys.*, 87:331–352, 1982. [11](#), [13](#)
- [48] H. P. Breuer and M. Holthaus. A semiclassical theory of quasienergies and Floquet wave functions. *Annals of Physics*, 211:249–291, 1991. [12](#), [63](#), [81](#)
- [49] H. Weyl. Über die Gleichverteilung von Zahlen mod. Eins. *Mathematische Annalen*, 77:313–352, 1916. [12](#), [13](#)
- [50] Vladimir I. Arnol'd and A. Avez. *Ergodic Problems of Classical Mechanics*. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1968. [12](#)
- [51] A. Galindo and P. Pascual. *Quantum Mechanics*. Springer-Verlag, Berlin, 1990. [13](#)
- [52] Martin Holthaus. *Periodisch angetriebene Quantensysteme: Konzepte und Perspektiven*. Habilitationsschrift, Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg, 1996. [13](#), [64](#)
- [53] W. Jakubetz, J. Manz, and V. Mohan. Model preparation of H₂O hyperspherical modes by visible versus infrared multiphoton excitation. *J. Chem. Phys.*, 90:3686–3699, 1989. [13](#), [21](#), [58](#)
- [54] W. Jakubetz, B. Just, J. Manz, and H. J. Schreier. Mechanism of state-selective vibrational excitation by an infrared picosecond laser pulse studied by two techniques: Fast Fourier transform propagation of a molecular wave packet and analysis of the corresponding vibrational transitions. *J. Phys. Chem.*, 94:2294–2300, 1990. [13](#), [21](#), [58](#)
- [55] H. P. Breuer, K. Dietz, and M. Holthaus. Selective excitation of molecular vibrations by interference of Floquet states. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 24:1343–1357, 1991. [13](#), [21](#), [58](#), [58](#)
- [56] H. P. Breuer, K. Dietz, and M. Holthaus. Selective excitation of the HF molecule: Continuum and pulse-shape effects. *Physical Review A*, 45:550–552, 1992. [13](#), [21](#), [58](#), [58](#)
- [57] D. ter Haar. *Selected Problems in Quantum Mechanics*. Infosearch Ltd., London, 1964. [13](#)
- [58] Martin Holthaus. A nonperturbative mechanism for fast, selective excitation of molecular states. In *Femtosecond Chemistry*, volume 2, pages 713–730. VCH, Weinheim, 1995. [13](#)
- [59] H. P. Breuer and M. Holthaus. Adiabatic processes in the ionization of highly excited hydrogen atoms. *Zeitschrift für Physik D*, 11:1–14, 1989. [15](#), [16](#), [64](#), [64](#)

- [60] Heinz Peter Breuer. *Klassische und quantenmechanische Aspekte der nichtlinearen Dynamik periodisch getriebener Systeme*. Dissertation, Physikalisches Institut an der Universität Bonn, 1990. [15](#), [16](#), [62](#), [80](#), [82](#), [85](#)
- [61] H. A. Kramers. *Quantum Mechanics*. Dover Publications Inc., New York, 1964. [15](#)
- [62] H. P. Breuer, K. Dietz, and M. Holthaus. Adiabatic motion and the structure of quasi-energy surfaces of periodically driven quantum systems. *Il Nuovo Cimento*, 105B:53–63, 1990. [16](#), [16](#)
- [63] Daniel W. Hone, Roland Ketzmerick, and Walter Kohn. Time dependent Floquet theory and absence of an adiabatic limit. <http://xxx.lanl.gov> e-Print archive, cond-mat/9706182, June 1997. [16](#)
- [64] D. Malzahn and V. May. Guided motion in a dissipative quantum system: vibrational state preparation using picosecond infrared pulses. *Chemical Physics*, 197:205–221, 1995. [21](#), [58](#), [59](#), [60](#)
- [65] Heinz Peter Breuer, Bernd Kappler, and Francesco Petruccione. Stochastic wave function approach to the calculation of multitime correlation functions of open quantum systems. *Physical Review A*, 56:2334–2351, 1997. [23](#)
- [66] Heinz Bauer. *Wahrscheinlichkeitstheorie*. de Gruyter, Berlin, New York, 4th edition, 1991. [23](#), [27](#), [48](#)
- [67] Al’bert Nikolaevich Shiriaev. *Probability*. Springer-Verlag, New York, 1984. [23](#)
- [68] Marlan O. Scully and M. Suhail Zubairy. *Quantum Optics*. Cambridge University Press, 1997. [23](#)
- [69] Alexander Bach. Quantum mechanics and integration in Hilbert space. *Physics Letters*, 73A:287–288, 1979. [25](#)
- [70] Alexander Bach. A probabilistic formulation of quantum theory. *Journal of Mathematical Physics*, 21:789–793, 1980. [25](#)
- [71] Alexander Bach and Thomas Wenning. A probabilistic formulation of quantum theory II. *Journal of Mathematical Physics*, 23:1078–1081, 1982. [25](#)
- [72] John F. Cyranski. Quantum theory as a probability theory on Hilbert space. *Journal of Mathematical Physics*, 23:1074–1077, 1982. [25](#)
- [73] Nicolas Gisin and Ian C Percival. Quantum state diffusion, localization and quantum dispersion entropy. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 26:2233–2243, 1993. [26](#)
- [74] H. M. Wiseman. Stochastic quantum dynamics of a continuously monitored laser. *Physical Review A*, 47:5180–5192, 1993. [26](#)
- [75] Heinz Peter Breuer and Francesco Petruccione. A stochastic wave function approach to quantum measurement. *Physics Letters A*, 220:315, 1996. [26](#), [41](#)
- [76] Heinz Peter Breuer and Francesco Petruccione. Quantum measurement and the transformation from quantum to classical probabilities. *Physical Review A*, 54:1146–1153, 1996. [26](#), [27](#)
- [77] D. F. Walls, M. J. Collet, and G. J. Milburn. Analysis of a quantum measurement. *Physical Review D*, 32:3208, 1985. [27](#)
- [78] Heinz Peter Breuer and Francesco Petruccione. On a Liouville-master equation formulation of open quantum systems. *Zeitschrift für Physik B*, 98:139–145, 1995. [28](#), [31](#), [32](#)
- [79] C. W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods*. Springer Series in Synergetics, 13. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985. [30](#), [32](#)
- [80] Bernd Kappler. *Die Dynamik geladener Teilchen in gasisolierten Hochspannungsanlagen*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik der Universität Freiburg, 1995. [31](#), [48](#)
- [81] N. G. van Kampen. *Stochastic processes in physics and chemistry*. Elsevier Science Publishers B.V., 2nd edition, 1992. [31](#), [32](#), [70](#), [71](#)

- [82] J. Honerkamp. *Stochastic Dynamical Systems*. VCH, Weinheim, 1994. [31](#), [49](#)
- [83] Wolfgang Huber. *Die Beschreibung von Reaktions–Diffusions–Prozessen durch Mastergleichungen*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik der Universität Freiburg, 1994. [32](#)
- [84] A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen. Can quantum–mechanical description of physical reality be considered complete? *Physical Review*, 47:777–780, 1935. [32](#)
- [85] G. Lindblad. On the generators of quantum dynamical semigroups. *Communications in Mathematical Physics*, 48:119–130, 1976. [32](#), [43](#)
- [86] R. Alicki and K. Lendi. *Quantum Dynamical Semigroups and Applications*. Lecture Notes in Physics 286. Springer–Verlag, Berlin, 1987. [32](#), [55](#), [71](#)
- [87] B. R. Mollow. Pure–state analysis of resonant light scattering: Radiative damping, saturation, and multiphoton effects. *Physical Review A*, 12, 1975. [34](#)
- [88] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg. *Photons et atomes, Introduction à l’électrodynamique quantique*. InterEditions et Editions du CNRS, Paris, 1987. [34](#)
- [89] C. Cohen-Tannoudji. Atomic motion in laser light. In J. Dalibard, J. M. Raimond, and J. Zinn-Justin, editors, *Les Houches, Session LIII, Systèmes Fondamentaux en Optique Quantique*, volume XXVIII. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1992. [34](#)
- [90] Heinz Peter Breuer and Francesco Petruccione. Reduced system dynamics as a stochastic process in Hilbert space. *Physical Review Letters*, 74:3788–3791, 1995. [37](#)
- [91] Richard C. Tolman. *The Principles of Statistical Mechanics*. Oxford University Press, London, 1938. [37](#)
- [92] B. W. Shore. *The Theory of coherent atomic excitation, Vol. 1, Simple atoms and fields*. Wiley, New York, 1990. [38](#)
- [93] Alan M. Ferrenberg, D. P. Landau, and K. Binder. Statistical and systematic errors in Monte Carlo sampling. *Journal of Statistical Physics*, 63:867–882, 1991. [47](#)
- [94] Heinz Peter Breuer and Francesco Petruccione. Hilbert space path integral representation for the reduced dynamics of matter in thermal radiation fields. *Journal of Physics A: Math. Gen.*, 29:7837–7853, 1996. [47](#)
- [95] W. Feller. *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*, volume II. Wiley, New York, 1971. [48](#), [50](#)
- [96] Daniel T. Gillespie. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *Journal of Computational Physics*, 22:403–434, 1976. [49](#), [53](#)
- [97] K. Binder. Theory and technical aspects of Monte Carlo simulations. In K. Binder, editor, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, pages 30–34. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. [49](#), [53](#)
- [98] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetter, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992. [51](#), [51](#), [65](#), [80](#)
- [99] The Numerical Algorithms Group GmbH, Garching. *The NAG Fortran Library Manual, Mark 15*, 1991. [51](#), [53](#), [62](#)
- [100] P. Hanusse and A. Blanché. A Monte Carlo method for large reaction–diffusion systems. *J. Chem. Phys.*, 74:6148–6153, 1981. [53](#), [53](#)
- [101] Thomas Fricke and Jürgen Schnakenberg. Monte Carlo simulation of an inhomogeneous reaction–diffusion-system in the biophysics of receptor cells. *Zeitschrift für Physik B*, 83:277–284, 1991. [53](#)
- [102] P. A. Maksym. Fast Monte Carlo simulation of MBE growth. *Semiconductor Science and Technology*, 3:594–596, 1988. [53](#)

- [103] J. L. Blue, I. Beichl, and F. Sullivan. Faster Monte Carlo simulations. *Physical Review E*, 51(2):R867–R868, February 1995. [53](#)
- [104] Heinz Peter Breuer, Wolfgang Huber, and Francesco Petruccione. Fast Monte Carlo algorithm for non-equilibrium systems. *Physical Review E*, 53:4232–4235, 1996. [53](#), [84](#)
- [105] Z. E. Dolya, N. B. Nazarova, G. K. Paramonov, and V. A. Savva. Localization of population at specific vibrational levels of molecules pumped by ultrashort ir laser pulses. *Chem. Phys. Letters*, 145:499–504, 1988. [58](#)
- [106] O. Kühn, D. Malzahn, and V. May. Theoretical description of dissipative vibrational dynamics using the density matrix in the state representation. *International Journal of Quantum Chemistry*, 57:343–353, 1996. [58](#)
- [107] D. F. Walls and G. J. Milburn. *Quantum Optics*. Springer–Verlag, 1994. [64](#)
- [108] P. C. Martin and J. Schwinger. Theory of many–particle systems. *Physical Review*, 115:1342–1373, 1959. [71](#)
- [109] R. Kubo. The fluctuation–dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29:255–284, 1966. [71](#)
- [110] H. P. Breuer, K. Dietz, and M. Holthaus. On the classical dynamics of strongly driven anharmonic oscillators. *Physica D*, 46:317–341, 1990. [80](#), [85](#)
- [111] P. J. Bardroff, C. Leichtle, G. Schrade, and W. P. Schleich. Paul trap multi–quantum interactions. *Acta Physica Slovaca*, 46:231–240, 1996. [85](#)
- [112] Anne L’Huillier, Kenneth J. Schafer, and Kenneth C. Kulander. Theoretical aspects of intense field harmonic generation. *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 24:3315–3341, 1991. [85](#)
- [113] A. Giusti-Suzor, F. H. Mies, L. F. DiMauro, E. Charron, and B. Yang. Dynamics of H_2^+ in intense laser fields. *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 28:309–339, 1995. [85](#)
- [114] Kenneth J. Schafer and Kenneth C. Kulander. High harmonic generation from ultrafast pump lasers. *Physical Review Letters*, 78:638–641, 1997. [85](#)

Index

- Adiabatensatz, 15
- Algorithmus, 48, 51, 53, 68, 73
- Avoided Crossing, 16, 73

- Chapman-Kolmogorov-Gleichung, 28, 29, 52

- Detailliertes Gleichgewicht, 71
- Dichteoperator, 24, 43, 45, 56
 - reduzierter, 32
- Diffusionsprozess, 31
- Dirac-Mass, 24, 26
- Dissipative Quantensysteme, 23

- Eigenoperator, 40, 49, 55
- Erwartungswert, 23, 25
- Erweiterter Hilbert-Raum, 10

- Floquet-Basis, 10, 19, 21, 39, 61, 64, 68
- Floquet-Darstellung, 17, 20, 61, 65
- Floquet-Funktion, 10, 11, 61, 75
 - des harmonischen Oszillators, 63
- Floquet-Index, 10, 11, 16, 61, 64
- Floquet-Operator, 10, 13, 40
- Fokker-Planck-Gleichung, 32

- Generator, 29–31, 42
- Gesamtsprungrate, 40, 53

- Harmonischer Oszillator, 12, 58, 63, 72

- Kastenpotential, unendliches, 13, 74, 79
- Kolmogorov
 - Rueckwaerts-Gleichung, 29
 - Vorwaerts-Gleichung, 29, 31, 32, 47
- Komposition, 32, 33, 36
- Kovarianzoperator, 24, 43
- Kubo-Martin-Schwinger-Bedingung, 71

- Lindblad-Form, 43
- Lineare Suche, 49, 53
- Liouville-Gleichung, 31

- Liouville-Master-Gleichung, 32

- Markov-Kern, 27, 53
- Markov-Prozess, 27
- Markov-Zeit, 48
- Mastergleichung, 31, 70
 - Pauli-, 69
- Monodromieoperator, 9, 62, 68
- Monte-Carlo-Methode, 46
- Morse-Oszillator, 13, 20, 58

- Nullprozessmethode, 53

- Offene Quantensysteme, 23
- Optionszeit, 48

- PDP, piecewise deterministic process, 32, 42

- Quantenmastergleichung, 32
- Quantenoptischer Grenzfall, 34, 38
- Quantenspruenge, 6
- Quasienergien, 10, 63, 73

- Reduktion, 32, 33, 36
- Reduziertes System, 23
- Repraesentative Stichprobe, 48

- Sprungprozess, 31
 - stuckweise deterministischer, 32, 42
- Sprungrate, 31, 48
- Standardfehler des Mittelwerts, 46
- Stoppzeit, 48

- Trunkierung, 14, 54, 63

- Uebergangswahrscheinlichkeit, 27, 30, 36
- Umgebung, 23, 33, 34, 37, 54, 71

- Verwerfungsmethode, 49, 53

- Wahrscheinlichkeitsdichte, 24
- Wartezeit, 47, 49, 50, 56, 66, 68
- Wartezeitverteilung, defekte, 50