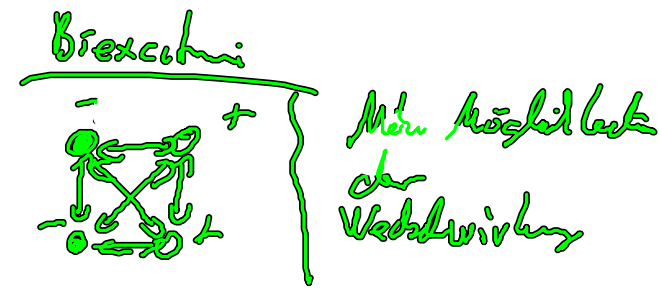
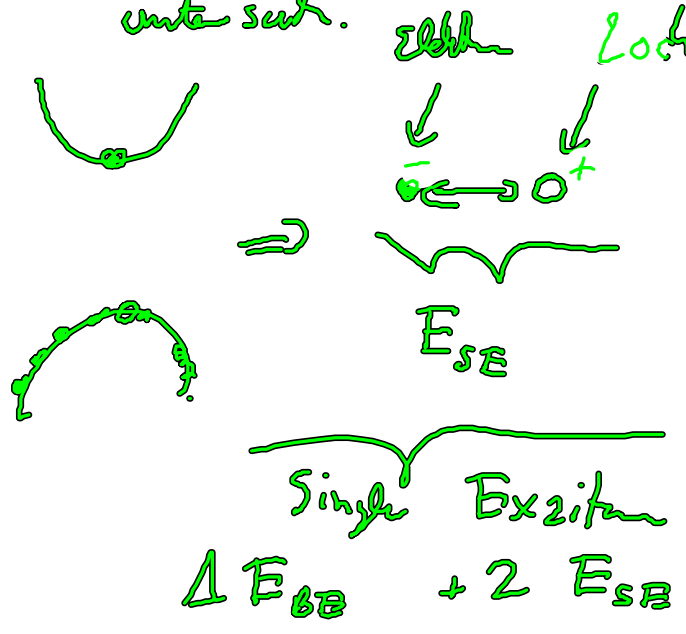


XII. Kohärente Spaltroskopie - Kopplungen sichtbar machen

Mit ausgeklügelten Spaltroskopie kann man Kopplungen sichtbar machen und untersuchen.

Hier zum Abschluss eine kurze Skizze einer solchen Methode.

Ziel ist z.B. Exzitonen und Biexzitonen zu untersuchen.



Also entspricht Biexzitonenergie nicht der Summe Exzitonenergie. Energie E_{BE}

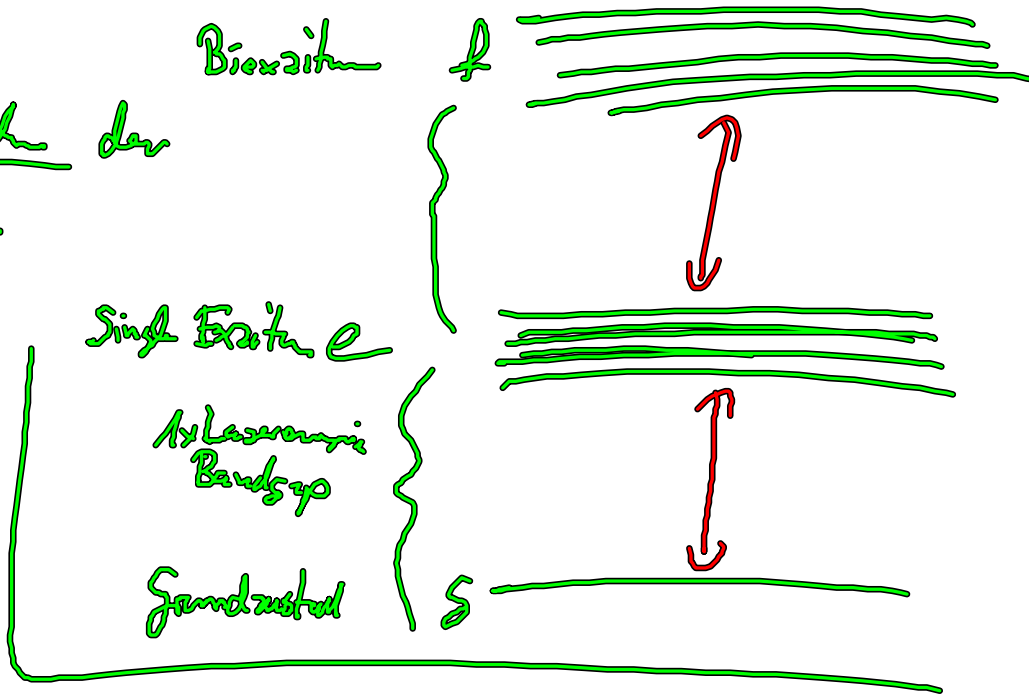
Level scheme:

Wir denken Eigenzustände der Moleküle anzustehen

Ein allgemeines Hamiltonoperator sieht dann folgendermaßen aus:

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

Enthält das gelöste Coulombproblem



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

Grundzustand
höheren Anwesen

Bedingung: Der Vielteilchenproblem muß schon gelöst sein!

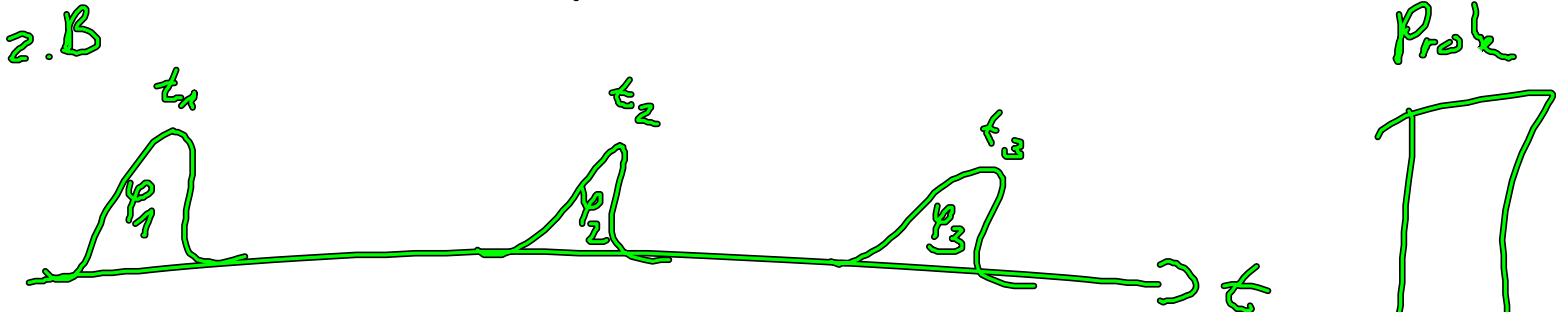
Elektron Licht Wechselwirkung (z.B.)

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

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

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

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



Es werde denn, das von der Probe emittierte Signal messen. Die Pulse haben die Form

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

Die Phasenabhängigkeit wird verwendet um Signale zu trennen

Am Anfang (t_0) sei das System im Grundzustand

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

Somit wird die Polarisation

$$\rho(t) = \sum_e N_{se} \text{tr}(|s\rangle\langle e| \rho(t)) + \sum_e N_{eg} \text{tr}(|e\rangle\langle g| \rho(t)) + \dots + c.c.$$

Man muß aber die Dichtematrix berechnen!

Die Dichtematrix erfüllt die Liouville Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\frac{i}{\hbar} H_{I,-}(t) \rho$$

Diese Gleichung kann man lösen über

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

$$U(t, t_0) = T \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H_I(\tau) d\tau\right)$$

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

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

Dazu verwenden wir das Feynman-Dysongleichungstheorie dann ist mit

$$U_0(t, t_0) = T \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H_{0,-}(\tau) d\tau\right)$$

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

Das ist im Prinzip ein Reihenentwicklung, wir können jetzt Beiträge der Ordnung im Feld extrahieren.

z.B. 0. Ordnung

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

1. Ordnung

$$U(t_1, t_0) |_1 = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} U_0(t_1, t) \overbrace{H_{\text{ext}, -}(t)}^{\text{Äußere Störung}} \overbrace{U_0(t, t_0)}^{\text{Freie Propagator}} dt$$

← Zeitkabel

2. Ordnung

$$U(t_1, t_0) |_2 = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 U_0(t_1, t_2) H_{\text{ext}, -}(t_2) U_0(t_2, t_1) H_{\text{ext}, -}(t_1) U_0(t_1, t_0)$$

3. Ordnung

$$U(t_1, t_0) |_3 = -\frac{1}{\hbar^3} \int_{t_0}^{t_1} dt_3 \int_{t_0}^{t_3} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 U_0(t_1, t_3) H_{\text{ext}, -}(t_3) U_0(t_3, t_2) H_{\text{ext}, -}(t_2) U_0(t_2, t_1) H_{\text{ext}, -}(t_1) U_0(t_1, t_0)$$

Man kann in Exponent die verschiedenen Ordnungen filtern

- ① Intensitätsabhängigkeit
- ② Phasenabhängigkeit.

Wir sehen uns das Signal mit Phase abhängig

$$Y_{III} = Y_1 + Y_2 - Y_3 \text{ an! (Das kann man in Exp. herausfiltern (Doppel Quanten Coherence))}$$

Annahme Pulse sind δ -Pulsartig und jeder Puls trägt sind zum Signal

Ziel:

$$g(t) |_{3, Y_1 + Y_2 - Y_3} = \frac{i}{\hbar^3} U(t_1, t_3) H_{\text{ext}, -}(t_3) U_0(t_3, t_2) H_{\text{ext}, -}(t_2) U_0(t_2, t_1) H_{\text{ext}, -}(t_1) U_0(t_1, t_0)$$

Fangen wir mit der Analyse an:

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

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

$$(ii) H_{e-L, r}(t_2) U_0(t_2, t_1) g(t_1) = H_{e-L, r}(t_2) |s\rangle\langle s|$$

$$E_1(t_2) = \hat{E}_{\text{mod}}(t_2) e^{i\omega_2 t_2 - i\omega_1 t_1} + \hat{E}_{\text{pro}}^x(t_2) e^{-i\omega_2 t_2 + i\omega_1 t_1}$$

$$= H_{e-L}(t_2) |s\rangle\langle s| - |s\rangle\langle s| H_{e-L}(t_2) \\ = \sum_e (\mu_{es} \cdot E(t_2) |e\rangle\langle s| - |s\rangle\langle e| \mu_{se} \cdot E(t_2))$$

Benutzer

$$\left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar} + \omega_2\right) t_2 \approx 0 \quad \text{bleibt}$$

$$\left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar} - \omega_2\right) t_2 \approx 2\omega_2 t_2 \quad \text{schwingt um schnell weg! RWK}$$

$$= \sum_e (\mu_{es} \cdot \hat{E}_{\text{pro}}^x(t_2) e^{-i\omega_2 t_2} e^{i\omega_1 t_1} |e\rangle\langle s| - |s\rangle\langle e| \mu_{se} \cdot \hat{E}_{\text{pro}}^x(t_2) e^{i\omega_2 t_2} e^{-i\omega_1 t_1})$$

$$(iii) U_0(t_2, t_1) H_{e-L, r}(t_2) U_0(t_2, t_1) g(t_2) |e_1\rangle$$

$$= \sum_e \mu_{es} \cdot \hat{E}_{\text{pro}}^x(t_2) e^{-i\omega_2 t_2 + i\omega_1 t_1} U_0(t_2, t_1) |e\rangle\langle s|$$

$$= \sum_e \mu_{es} \cdot \hat{E}_{\text{pro}}^x(t_2) e^{-i\omega_2 t_2 + i\omega_1 t_1} e^{\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1)(t_2 - t_1)} |e\rangle\langle s|$$

(iv) Analysis

$$U_0(t_3 - t_2) H_{e, f}(t_2) U_0(t_2, t_1) H_{e, f}(t_1) U_0(t_1, t_0) |e\rangle + p_2$$

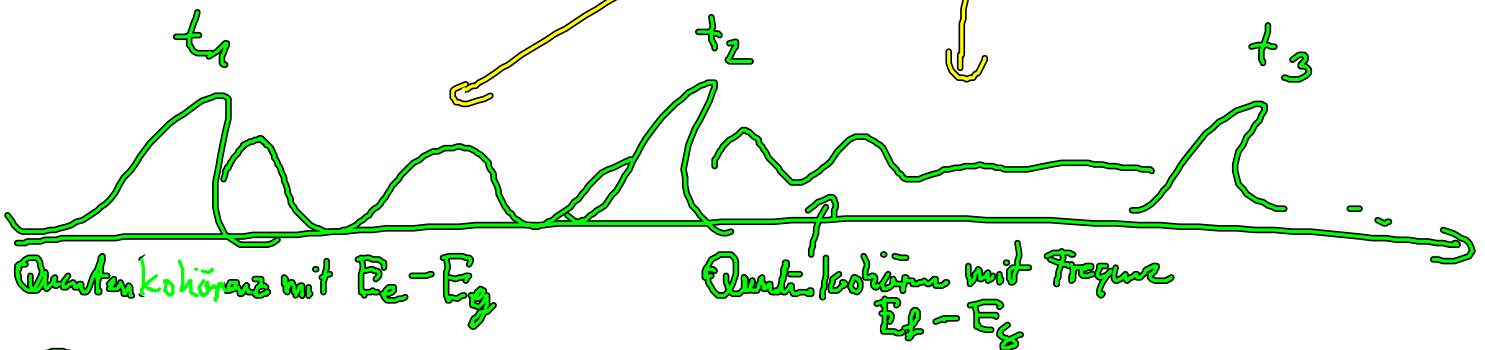
$$= \dots = \sum_{e, f} \mu_{fe} \cdot \hat{E}_{\rho_{e,0}}^{\uparrow}(t_2) \mu_{ef} \cdot \hat{E}_{\rho_{e,0}}^{\downarrow}(t_1) e^{-i\omega_e(t_2+t_1)+i\omega_f t_0} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_e - E_f)(t_2 - t_1)} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_e - E_f)(t_1 - t_0)}$$

(v) Am Ende gilt es, dass

$$g(t) |e_1, e_2 - e_3\rangle = \sum_{e, f} \left(\mu_{ef} \cdot \hat{E}_{\rho_{e,3}}^{\uparrow}(t_3) e^{i\omega_e t_3 + i\omega_f t_2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_e - E_f)(t_3 - t_2)} \right. \\ \left. + \mu_{fe} \hat{E}_{\rho_{e,3}}^{\downarrow}(t_3) e^{i\omega_e t_3 - i\omega_f t_2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_e - E_f)(t_3 - t_2)} \right) |f\rangle \langle e| e$$

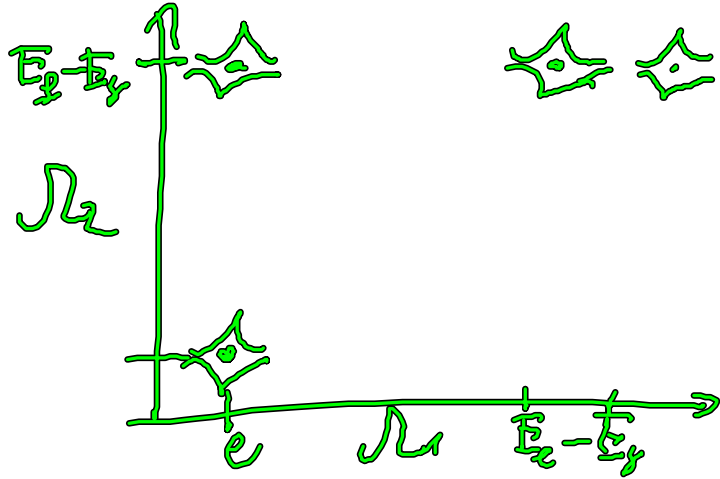
$$\mu_{fe} \hat{E}_{\rho_{e,2}}^{\uparrow}(t_2) \mu_{ef} \cdot \hat{E}_{\rho_{e,1}}^{\downarrow}(t_1) e^{-i\omega_e(t_2+t_1)+i\omega_f t_0} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_e - E_f)(t_2 - t_1)} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_e - E_f)(t_1 - t_0)}$$

Demnach $P(H = \sum_e \mu_{e,1}(t_1) \langle e|g(t)\rangle + \sum_e \mu_{e,2}(t_2) \langle e|g(t)\rangle + \dots + c.c)$



Dabei in Ex perit die Verzögerung zeit vorzeitig
und dann Fouriertransformierte über $t_1 - t_0$ (D₁)
und $t_3 - t_2$ (D₂) machen

leben wir Beispielsystem mit seinen
diskreten Leveln



Peak position auf Ω_2 identifiziert das
 Exziton ($\oplus \leftrightarrow \ominus$) durch die Energie $\Omega_1 = E_0 - E_1$
 und Ω_2 das mit dem Exziton verbundene Biezziton
 ($\oplus \oplus$) $\Omega_2 = E_2 - E_1$

Ein Biezziton ist meist mit zwei Exzitonen
 verbunden.

Aus 2 $\Omega_1 \neq \Omega_2$ für Resonanz kann der
 Biezziton Stoff bestimmt werden.