

Stochastische Modelle für nichtlineare Antwortfunktionen in ungeordneten Systemen

Dissertation zur Erlangung des Grades
“Doktor der Naturwissenschaften”

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Ulrich Häberle
geboren in München

Mainz, 15. Mai 2006

Tag der Prüfung: 9. Mai 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Kristalle und amorphe Festkörper	7
1.2	Dynamik in ungeordneten Systemen	9
1.3	Dynamische Heterogenitäten	12
1.4	Nichtresonantes Lochbrennen und Kerreffekt	15
1.4.1	Nichtresonantes Lochbrennen	15
1.4.2	Dynamischer Kerreffekt	17
1.5	Überblick über die Arbeit	18
2	Stochastische Dynamik	21
2.1	Brownsche Bewegung	21
2.2	Brownsche Oszillatoren	23
2.3	Rotationsdiffusion	24
2.4	Korrelations- und Antwortfunktionen	25
3	Antwortfunktionen in stochastischen Modellen	35
3.1	Separation von Rotations- und Schwingungsdynamik	35
3.2	Wechselwirkungen mit elektrischen Feldern	37
3.3	Antwortfunktionen im Rotationsdiffusionsmodell	38
3.4	Antwortfunktionen im Oszillatormodell	39

INHALTSVERZEICHNIS

3.4.1	Lineare Antwort im Oszillatormodell	40
3.4.2	Nichtlineare Antworten im Oszillatormodell	45
3.4.3	Abschätzung der beteiligten Größen	49
3.4.4	Licht-Schwingungs-Kopplung	52
3.4.5	Makroskopisches System	55
4	Nichtlineare Experimente im Terahertz-Bereich	61
4.1	Nichtresonantes Lochbrennen im Terahertzbereich	62
4.1.1	Modell Brownscher Oszillatoren für nichtresonantes Lochbrennen	62
4.1.2	Form der nichtlinearen Modifikation	64
4.1.3	Nichtlineare Polarisierung	68
4.2	Dynamischer Kerreffekt im Terahertz-Bereich	73
4.2.1	Modell Brownscher Oszillatoren für den Kerr-Effekt	74
4.2.2	Form der nichtlinearen Antwort	76
4.2.3	Makroskopische nichtlineare Antwort	80
5	Kerreffekt im Bereich der α-Relaxation	87
5.1	Rotationsdiffusionsmodell	87
5.1.1	Heterogenes Modell	89
5.1.2	Homogenes Modell	91
5.2	Ergebnisse	92
5.2.1	Heterogenes Modell	93
5.2.2	Homogenes Modell	99
5.2.3	Vergleich zwischen heterogenem und homogenem Modell . . .	100
5.2.4	Einfluss der Verteilungsbreite	102
6	Zusammenfassung der Arbeit	105

Anhang	111
A Brownsche Oszillatoren	111
B Berechnung der nichtlinearen Modifikation beim Lochbrennen	113
C Vollständige Ausdrücke für die nichtlineare Modifikation beim Lochbrennen	117
D Größenordnung der Antwort beim Lochbrennen	121
E Vollständige Ausdrücke für die Kerreffekt-Antworten im Oszillatormodell	125
Literaturverzeichnis	129

INHALTSVERZEICHNIS

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Kristalle und amorphe Festkörper

Feste Materie kann grob in die beiden Klassen der kristallinen und der amorphen Festkörper unterteilt werden. Kristalle zeichnen sich dadurch aus, daß die Atome auf einem regelmässigen Gitter angeordnet sind. Diese Eigenschaft der räumlichen Translationsinvarianz fehlt amorphen Festkörpern, deren Aufbau somit im Vergleich mit den Kristallen eine 'Unordnung' aufweist. Die konkrete Art der Unordnung in amorphen Substanzen kann sehr unterschiedlich sein [1]. Festkörper, deren Atome an relativ (gegenüber einer Flüssigkeit) festen Positionen sind, denen aber keine Gitterstruktur zugrundeliegt, bezeichnet man als Gläser. Abbildung (1.1) zeigt eine schematische Darstellung eines Kristalls (links) sowie eines Glases (rechts).

Grundsätzlich wird der feste Zustand von Materie erreicht, indem man eine Flüssigkeit abkühlt. Im Fall der Kristalle findet am Schmelzpunkt T_m ein wohldefinierter Phasenübergang (erster Ordnung) statt, der anhand von abrupten Änderungen in thermodynamischen Größen (etwa einem Sprung im spezifischen Volumen) eindeutig nachzuweisen ist.

Wird die Kristallisation am Schmelzpunkt beim Abkühlen verhindert¹, so spricht man von einer unterkühlten Flüssigkeit. Wird eine unterkühlte Flüssigkeit weiter abgekühlt, so findet man bei der Glasübergangstemperatur T_g (meist gilt $T_m \approx 1.5 T_g$) einen Knick im spezifischen Volumen. Ab diesem Punkt spricht man vom Glaszustand. Die bei der Kristall- und bei der Glasbildung verschiedenen Pfade im

¹Dies kann etwa durch eine hinreichend große Abkühlrate erreicht werden.

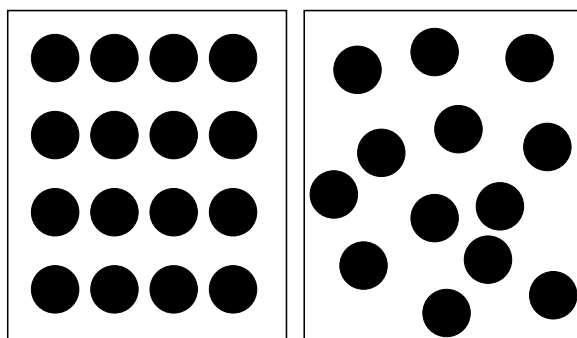


Abbildung 1.1: Ein 'Kristall' (links) und ein 'Glas' (rechts). Die Kreise stehen dabei für Atome oder auch für größere Substrukturen.

temperaturabhängigen Diagramm des spezifischen Volumens sind in Abbildung (1.2) gezeigt.

Der Glasübergang ist, anders als der Übergang zwischen Flüssigkeit und Kristall, im thermodynamischen Sinne kein Phasenübergang, weder erster noch höherer Ordnung². Statt dessen handelt es sich beim Glasübergang um ein kinetisches Phänomen. So hängt etwa T_g von der Abkühlrate ab. In Abbildung (1.2) sind zwei mögliche Pfade für die Glasbildung eingezeichnet. Die mit 'Glas 2' bezeichnete Kurve entspricht einer kleineren Abkühlrate als die von 'Glas 1'. Man sieht, daß T_g für Glas 2 etwas niedriger liegt als für Glas 1.

Wegen dieser Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen ist eine Unterscheidung zwischen dem flüssigen Zustand und dem Glaszustand nicht so eindeutig möglich wie die Unterscheidung zwischen Flüssigkeit und Kristall. Gläser und unterkühlte Flüssigkeiten haben viele Gemeinsamkeiten. Nahe T_g steigt die Viskosität der Probe mit sinkender Temperatur enorm an. Der Hauptunterschied zwischen unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern besteht somit darin, daß dynamische Prozesse in Gläsern wesentlich langsamer sind. Gläser werden deshalb gelegentlich auch als 'eingefrorene Flüssigkeiten' bezeichnet.

Für die theoretische Beschreibung der Physik von Festkörpern spielt die Unterscheidung zwischen dem kristallinen und dem amorphen Zustand eine wichtige Rolle. Dies liegt daran, daß die Translationsinvarianz der Kristalle in vielen Konzepten

²Allerdings weist der Glasübergang einige Gemeinsamkeiten mit einem Phasenübergang zweiter Ordnung auf [3].

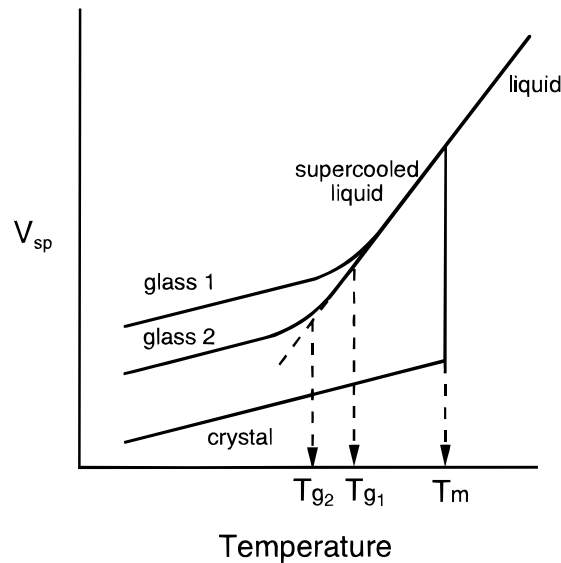


Abbildung 1.2: Spezifisches Volumen eines Glasbildners als Funktion der Temperatur. Nähere Details findet man im laufenden Text. Die Abbildung stammt aus Ref. [2].

der Festkörpertheorie von zentraler Bedeutung ist. Man denke dabei etwa an die Behandlung von Elektronen in periodischen Potentialen, an die Berechnung der Gitterschwingungen (Phononen), oder an die Strukturaufklärung mittels Beugungsmethoden. Wegen der geringeren Symmetrie ist die Beschreibung amorpher Systeme im Allgemeinen komplexer als die der Kristalle.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dynamischen Prozessen in amorphen Systemen. Der folgende Abschnitt bietet zunächst einen Überblick über die typischen dynamischen Prozesse auf verschiedenen Zeitskalen.

1.2 Dynamik in ungeordneten Systemen

Die Dynamik in ungeordneten Systemen wie Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten wird auf verschiedenen Zeitskalen von unterschiedlichsten Prozessen bestimmt [4, 6, 7]. Die verschiedenen dynamischen Prozesse spiegeln sich beispielsweise im dielektrischen Verlust wieder. Abbildung 1.3 zeigt eine schematische Darstellung des typischen dielektrischen Verlusts unterkühlter Flüssigkeiten. Ein experimentelles

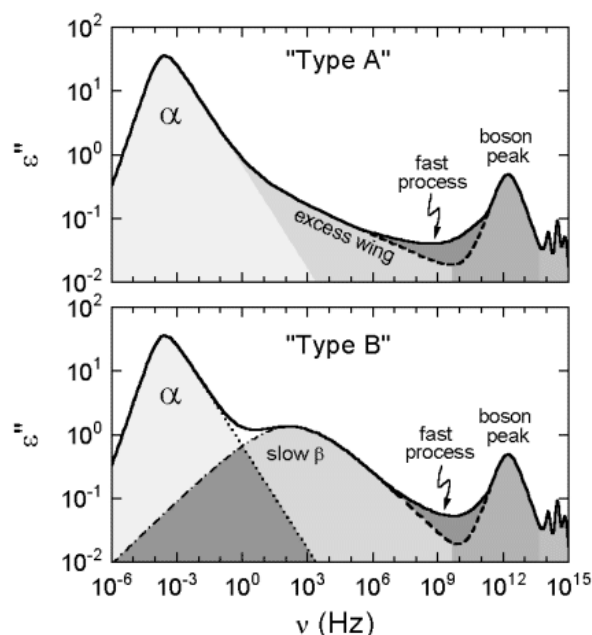


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung von typischen dielektrischen Verlustspektren unterkühlter Flüssigkeiten, oben für 'Typ A'-Gläser (mit excess-wing), unten für 'Typ B'-Gläser (mit β -Peak). Die Abbildung stammt aus dem Internet (<http://www.physik.uni-augsburg.de/exp5/research/glassfl.shtml>) und ist in ähnlicher Form in Ref. [4] zu finden.

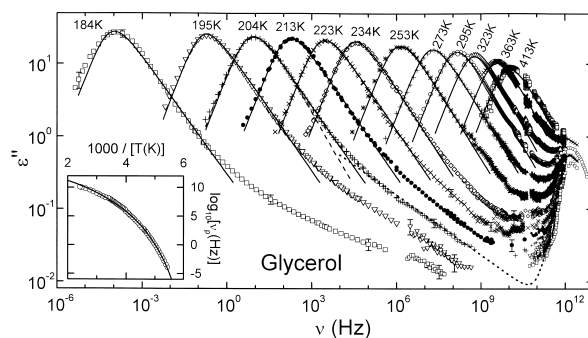


Abbildung 1.4: Dielektrisches Verlustspektrum von unterkühltem Glycerol bei diversen Temperaturen. Die Glasübergangstemperatur von Glycerol ist $T_g \approx 185$ K. Ganz rechts im Bild ist der Bosonpeak im Terahertz-Bereich zu erkennen. Die kleine Abbildung zeigt die temperaturabhängige Position des α -Peaks in einer Arrheniusdarstellung. Die Abbildung ist aus Ref. [5] entnommen.

Verlustspektrum von unterkühltem Glycerol sieht man in Abb.(1.4). Man beachte, daß die Frequenzen in beiden Abbildungen logarithmisch aufgetragen sind und somit ein extrem großer Frequenzbereich abgedeckt wird.

Das dominierende Signal im dielektrischen Verlust amorpher Substanzen ist der breite α -Peak bei niedrigen Frequenzen. Ihm liegen langsame strukturelle Relaxationsprozesse in der Probe (α -Prozesse) zugrunde. Gemeinsam mit der Viskosität in der Umgebung der Glasübergangstemperatur ist auch die Lage des α -Peaks im dielektrischen Verlustspektrum stark temperaturabhängig, siehe etwa Abb.(1.4).

Im Bereich höherer Frequenzen als der des α -Peaks findet man je nach System entweder einen Ausläufer, der sich über mehrere Dekaden erstreckt (der sogenannte excess-wing), oder einen zweiten Peak, der β -Peak genannt wird. Die zum β -Peak korrespondierenden sekundären Relaxationsprozesse werden als β -Prozesse oder als Johari-Goldstein-Prozesse bezeichnet.

Im Terahertz-Bereich schließlich bestimmen phonon-ähnliche³ kollektive Schwingungen die Dynamik. Hier weisen ungeordnete Systeme den sogenannten Bosonpeak auf. Der Bosonpeak kann sowohl mit dielektrischen Techniken als auch durch Neutronenstreuung oder Lichtstreuung⁴ beobachtet werden. Sein Ursprung ist noch nicht zufriedenstellend geklärt. Das Phänomen des Bosonpeaks wurde im Rahmen verschiedener Ansätze untersucht, wie etwa im Soft-Potential-Modell [10], der Coherent-Potential-Approximation [11, 12] oder der Modenkopplungstheorie [13].

Im Infrarotbereich bei etwa $10^{13} \dots 10^{14}$ Hz findet man schließlich ein linienartiges Spektrum, das auf intramolekulare Schwingungen zurückzuführen ist. Optische Frequenzen liegen bei etwa 10^{15} Hertz. In diesem Frequenzbereich findet man dann elektronisch angeregte Zustände.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich speziell auf die Dynamik im Terahertz-Bereich und auf den Bereich der langsamen Relaxation um den α -Peak.

³In Kristallen findet man im Terahertz-Bereich (niederfrequente) Phononen.

⁴Dipolare Flüssigkeiten zeigen im Infrarot-Absorptionsspektrum einen Peak im Terahertz-Bereich, der als Poley-Absorption bezeichnet wird [8]. Dieser Peak kann durch Librationsbewegungen von Dipolmomenten erklärt werden [9].

1.3 Dynamische Heterogenitäten

Eine einfache Theorie zur Beschreibung langsamer Relaxation ist die Debye-Theorie [14]. Im Rahmen dieser Theorie erhält man eine exponentielle Form für die Relaxation.

Bei experimentellen Untersuchungen unterkühlter Flüssigkeiten findet man jedoch stets, daß Antwortfunktionen oder Korrelationsfunktionen im Bereich des α -Peaks nichtexponentielles Verhalten aufweisen [15–17]. Ihr Verlauf wird häufig durch eine gestreckt exponentielle KWW-Funktion [18, 19]

$$f(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\beta_K} \right] \quad (1.1)$$

beschrieben. Dabei ist τ eine Relaxationszeit und der KWW-Exponent β_K normalerweise eine Zahl $0 < \beta_K < 1$. Gelegentlich findet man auch, daß die Relaxation einem Potenzgesetz der Art

$$f(t) = t^{-\alpha} \quad (1.2)$$

mit $\alpha > 0$ folgt. Die beiden aufgeführten empirischen Relaxationsfunktionen unterscheiden sich von der gewöhnlichen Exponentialfunktion insbesondere dadurch, daß sie für lange Zeiten wesentlich langsamer abfallen. Dieses Verhalten findet im dielektrischen Verlust Ausdruck dadurch, daß der α -Peak gegenüber einer Lorentzkurve⁵ verbreitert ist.

Somit stellt sich die Frage nach dem Ursprung der nichtexponentiellen Relaxation in ungeordneten Systemen. Hier sind zwei Szenarien [20] vorstellbar: zum einen besteht die Möglichkeit, daß die gestreckt exponentielle Form eine intrinsische Eigenschaft ungeordneter Systeme ist. Man spricht in diesem Fall von dynamischer Homogenität. Zum anderen ist denkbar, daß in ungeordneten Systemen eine Vielzahl unterschiedlicher Relaxationszeiten vorliegt. Bei geeigneter Verteilung dieser Relaxationszeiten erhält man ebenfalls ein nichtexponentielles Verhalten der Korrelationsfunktion des Gesamtsystems. In diesem Fall spricht man von dynamischer Heterogenität.

Die Situation ist in Abbildung (1.5) schematisch dargestellt. Im heterogenen Fall hat man hier in einer fouriertransformierten Darstellung eine Überlagerung von Lorentzkurven mit Extrema bei verschiedenen Frequenzen, während im homogenen Fall

⁵Eine Lorentzkurve ist der Imaginärteil der Fouriertransformierten einer exponentiellen Relaxation (Debye-Relaxation), der von der Form $f(\omega) \propto \frac{\omega}{\omega^2 + \alpha^2}$ ist.

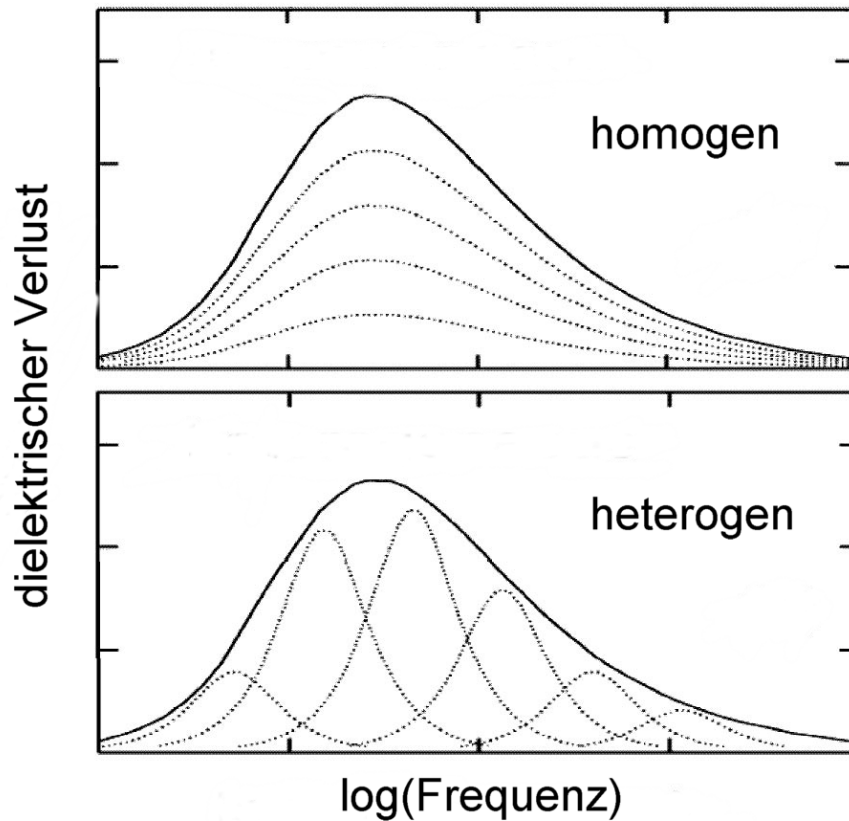


Abbildung 1.5: Eine schematische Veranschaulichung der Begriffe 'homogen' und 'heterogen'. Während im heterogenen Fall in der Probe unterschiedliche Relaxationszeiten vorliegen (gekennzeichnet durch gestrichelte Linien), die jeweils exponentiell relaxieren, hat man im homogenen Fall in der gesamten Probe dieselbe, intrinsisch verbreiterte Relaxation. Man beachte, daß die einhüllende Kurve, der makroskopische dielektrische Verlust, in beiden Fällen identisch ist.

alle Bereiche der Probe in der gleichen, gegenüber dem Debye-Verhalten verbreiteter Weise relaxieren. Die einhüllende Kurve, die den makroskopischen dielektrischen Verlust (α -Peak) darstellt, ist in beiden Fällen identisch.

Um dynamische Heterogenität nachzuweisen, sind Messungen der linearen Antwort oder der Korrelationsfunktion eines Systems nicht ausreichend. Dies liegt daran, daß die Korrelationsfunktion (in zeittranslationsinvarianten Modellen) stets nur von einer Zeit abhängt. Eine beliebige Korrelationsfunktion, die etwa die Form der Gleichungen (1.1) oder (1.2) haben kann, kann deshalb stets als ein Integral über individuell verschiedene intrinsische (exponentielle) Korrelationsfunktionen geschrieben werden. Dieses Szenario entspricht dann einem heterogenen Bild, in dem die Korrelation mit der in einem homogenen Bild übereinstimmt. Man kann deshalb schlußfolgern, daß zum Nachweis von Heterogenitäten auf jeden Fall ein Experiment erforderlich ist, in dem das System zu mehr als einer Zeit betrachtet wird. Dies kann etwa dadurch erreicht werden, daß man nichtlineare Experimente durchführt. Konkret wird man dabei versuchen, eine spezielles dynamisches Subensemble zu selektieren und anschliessend nachweisen, daß die Selektion tatsächlich erfolgt ist. Man spricht in diesem Zusammenhang von frequenzselektiven Modifikationen der Probe. Sind frequenzselektive Modifikationen möglich, wird dies als Nachweis dynamischer Heterogenität angesehen.

Mehrere experimentelle Techniken wurden entwickelt, um zwischen dynamisch heterogener und homogener Relaxation zu unterscheiden [21], darunter ein vierdimensionales NMR-Experiment [22], ein deep-bleach-Experiment [23] und nichtresonantes Lochbrennen [24, 25]. Es zeigte sich, daß die Dynamik in fast allen Fällen heterogen ist [20, 26].

Wichtig ist, daß der Begriff der dynamischen Heterogenität zunächst keinen Zusammenhang mit räumlicher Heterogenität beinhaltet. So können auch aus keinem der in dieser Arbeit diskutierten Experimente Aussagen über räumliche Aspekte von eventuellen Heterogenitäten getroffen werden.

Ein weiterer Punkt von Interesse ist die Lebensdauer dynamischer Heterogenitäten. Üblicherweise geht man davon aus, daß diese typischerweise etwa so groß wie die α -Relaxationszeit ist. Dieses Ergebnis resultiert aus NMR-Untersuchungen [27, 28], und wird auch durch Simulationen unterstützt [29]. Allerdings gibt es auch experimentelle Hinweise, daß die Lebensdauer von Heterogenitäten wesentlich länger als die α -Relaxationszeit sein kann [30, 31]. Der Einfluss einer endlichen Lebensdauer von Heterogenitäten wird in dieser Arbeit ebenfalls untersucht. Die diskutierten Ex-

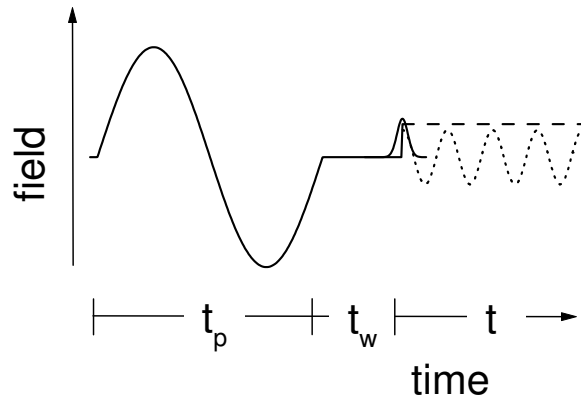


Abbildung 1.6: Der Feldzyklus beim nichtresonanten Lochbrennen.

perimente lassen aber grundsätzlich ebensowenig Schlüsse auf die Lebensdauer wie auf die räumlichen Aspekte der Heterogenitäten zu.

1.4 Nichtresonantes Lochbrennen und Kerreffekt

1.4.1 Nichtresonantes Lochbrennen

Nichtresonantes Lochbrennen [24] ist ein 'pump-wait-probe'-Experiment zur Unterscheidung zwischen dynamisch heterogener und homogener Relaxation. Man legt dabei zunächst einen oder auch mehrere Zyklen eines starken (elektrischen) Pumpfeldes an eine Probe an. Anschließend kann die Probe während einer Wartezeit ohne äußeres Feld relaxieren, bis man schließlich die Antwort der Probe auf ein (schwaches) Messfeld misst. Das Messfeld hatte in allen bisher durchgeführten Experimenten die Form einer Stufe. In dieser Arbeit werden zusätzlich andere mögliche funktionale Formen des Messfelds (pulsförmig oder oszillierend) untersucht. Die Feldsequenz für nichtresonantes Lochbrennen ist in Abb.(1.6) dargestellt. Alle genannten Varianten für die Form des Messfelds sind eingezeichnet.

Die Observable des Experiments ist die zeitabhängige Polarisation der Probe. Ohne das vorhergehende Pumpen wäre diese nichts anderes als die lineare Antwort des Systems. Durch das Pumpen wird die Polarisation aber in nichtlinearer Weise modifiziert. Speziell die Form dieser Modifikation ist beim Lochbrennen von Interesse. Nichtresonantes Lochbrennen ist vom optischen oder spektralen Lochbrennen [33]

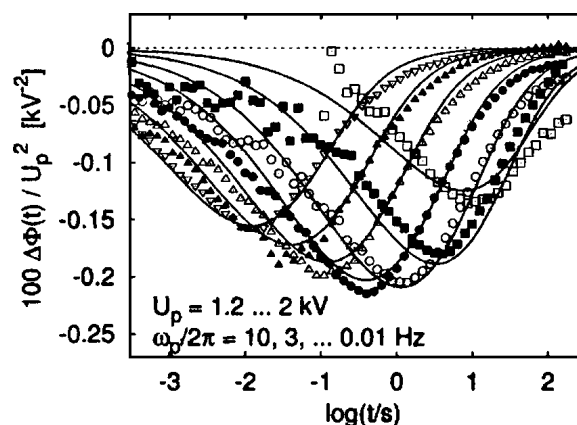


Abbildung 1.7: Messdaten der nichtlinearen Modifikation mit der Technik des nicht-resonanten Lochbrennens, hier aufgetragen als Funktion der Zeit. Untersucht wurde ein Gemisch aus 2-Picolin in Ethenylbenzol bei einer Temperatur von 161 K. Die verschiedenen Kurven stehen für verschiedene Pumpfrequenzen. An dem Wandern der Extrema erkennt man die heterogene Natur der Dynamik. Die Abbildung ist aus Ref. [32] entnommen.

aus der nichtlinearen Optik zu unterscheiden. Dort wird mit sichtbarem Licht und somit mit der resonanten Anregung von Elektronen gearbeitet. Stattdessen sind die Pumpfrequenzen beim nichtresonanten Lochbrennen wesentlich kleiner, so daß andere dynamische Prozesse, wie etwa Reorientierungen einzelner Moleküle in einer unterkühlten Flüssigkeit, eine Rolle spielen.

Nichtresonantes Lochbrennen, im Folgenden kurz als Lochbrennen bezeichnet, beruht auf der folgenden Idee: Nimmt man an, daß die Dynamik heterogen ist (d.h. es liegen verschiedene Relaxationsraten vor), so sollte es möglich sein, speziell 'langsame' bzw. 'schnelle' Prozesse anzuregen, indem man die Pumpfrequenz von 'niedrig' nach 'hoch' variiert. Hat man ein dynamisches Subensemble auf diese Art selektiert, wird dieses anschließend entsprechend 'langsam' oder 'schnell' relaxieren. In einer fouriertransformierten Darstellung der Antwort wird man deshalb erwarten, daß die Position des Extremums proportional zur Pumpfrequenz ist. Da andererseits in einem homogenen Szenario die Relaxation nur auf einer Zeitskala stattfindet, sollte in diesem Fall eine Variation der Pumpfrequenz höchstens die Amplitude, nicht aber die Lage des Extremums in der fouriertransformierten Antwort beeinflussen. Somit ist eine pumpfrequenzabhängige Position des Extremums ein Indikator für

dynamische Heterogenität, während eine pumpfrequenzunabhängige Position des Extremums dem homogenen Bild entspricht.

In theoretischen Untersuchungen ist zunächst zu zeigen, daß dieses Konzept tatsächlich funktioniert, wenn man heterogene und homogene Dynamik modelliert. Dies wurde zum Beispiel in einem Modell stochastischer Dipol-Reorientierungen demonstriert [34]. Inzwischen wurde das Lochbrenn-Experiment an einer Vielzahl verschiedenartiger Proben durchgeführt, darunter unterkühlte Flüssigkeiten [24, 25, 32, 35], ein ungeordneter Kristall [36], ein Spinglas [37] und ein amorpher Ionenleiter [38]. Nur im letztgenannten Fall fanden sich in einem kleinen Frequenzbereich Hinweise auf homogene Dynamik, alle anderen untersuchten Materialien zeigen dynamisch heterogenes Verhalten. Ein typisches experimentelles Resultat sieht man in Abbildung (1.7). In allen bisherigen Studien wurde langsame Dynamik auf Zeitskalen von etwa Sekunden bis Millisekunden untersucht.

1.4.2 **Dynamischer Kerreffekt**

Eine anisotrop polarisierbare Probe wird unter dem Einfluss von externen Kräften doppelbrechend. Dieses Phänomen heißt Kerreffekt [39]. Ist das Feld zeitabhängig, so wird auch die mit der Doppelbrechung zusammenhängende Polarisierbarkeit zeitabhängig. Man spricht dann vom dynamischen Kerreffekt. Schon seit langer Zeit wurde die Kerreffekt-Relaxation zur Untersuchung der Reorientierungsdynamik in unterkühlten Flüssigkeiten genutzt, beispielsweise indem man ein an die Probe angelegtes elektrisches Feld abrupt ein- oder ausschaltet [40]. In der theoretischen Beschreibung solcher Experimente muss neben der Wechselwirkung mit dem permanenten Dipolmoment auch die Wechselwirkung mit der Polarisierbarkeit berücksichtigt werden. Im Rahmen eines Rotationsdiffusionsmodells findet man einen monoexponentiellen Zerfall der Polarisierbarkeit für das spontante Abschalten des Feldes und einen biexponentiellen Anstieg für das Einschalten des Feldes [41].

Eine wichtige Eigenschaft des Kerreffekts ist, daß die zugehörigen Antworten nichtlinear im angelegten Feld sind. Deshalb ist zu erwarten, daß die Antwortfunktionen beim Kerreffekt wie beim Lochbrennen eventuell Informationen über die Dynamik in einer Probe enthalten, die man aus der linearen (dielektrischen) Antwort nicht erhält. Ausserdem entfällt die beim Lochbrennen notwendige Separation der nichtlinearen Modifikation vom (typischerweise großen) Untergrund der linearen Antwort, da das gesamte Signal nichtlinear ist. Somit ist ein Kerreffekt-Experiment möglicherweise einfacher zu realisieren als Lochbrennen und kann trotzdem vergleichbare

Informationen liefern. Wir untersuchen deshalb in den nachfolgenden Kapiteln die Kerreffekt-Relaxation eines amorphen Systems, nachdem ein elektrisches Wechselfeld angelegt wurde. Ähnlich wie beim Lochbrennen interessiert dabei insbesondere, ob durch Variation der Pumpfrequenz frequenzselektive Anregungen möglich sind.

1.5 Überblick über die Arbeit

Mit den jüngsten Fortschritten in der Erzeugung kohärenter Terahertz-Strahlung eröffnet sich ein neues Feld an Möglichkeiten spektroskopischer Untersuchungen. Beispielsweise ist ein Analogon zum nichtresonanten Lochbrennen im Terahertz-Bereich denkbar. Anstelle der langsamen Relaxation können hier die kollektiven Schwingungen im Bereich des Bosonpeaks untersucht werden. In dieser Arbeit wird ein Modell für nichtresonantes Lochbrennen im Terahertz-Bereich vorgestellt. Des Weiteren wird ein ähnliches Experiment in diesem Frequenzbereich vorgeschlagen, das auf dem dynamischen Kerreffekt beruht. In Kapitel 4 werden die nichtlinearen Antwortfunktionen auf ihren Informationsgehalt über dynamische Prozesse untersucht.

Wegen der bisherigen technischen Unmöglichkeit vergleichbarer Experimente existiert relativ wenig Literatur zum Thema. Es geht bei der Modellierung nicht um eine adäquate Interpretation von bestehenden Meßdaten, sondern vielmehr um qualitative Untersuchungen darüber, was in diesen Experimenten generell zu erwarten ist. Die Modelle sind deshalb so einfach gehalten, daß größtenteils analytische Lösungen erhalten werden können. Ungeachtet dessen wird Wert darauf gelegt, alle involvierten Größen numerisch abzuschätzen. Dies geschieht in der Absicht, eine Vorstellung von der erwarteten Größenordnung der Effekte zu vermitteln.

In Kapitel 5 wird das Kerreffekt-Experiment in den Bereich langsamer Relaxation übertragen. Hier werden explizit heterogene und homogene Modelle untersucht, die zu experimentell unterscheidbaren Resultaten führen. Somit wird eine Alternative zur Technik des nichtresonanten Lochbrennens vorgeschlagen, die eventuell experimentell einfacher durchzuführen ist.

Die Beschreibung dynamischer Prozesse erfolgt in allen Fällen über stochastische Modelle. Im folgenden Kapitel 2 werden zunächst die Grundzüge stochastischer Dynamik erläutert. Konkrete Modelle zur Beschreibung der Teraherzodynamik in amorphen Systemen sowie der langsamen Reorientierungsdynamik in unterkühlten Flüssigkeiten werden in Kapitel 3 vorgestellt. Dabei steht insbesondere die Berech-

nung von Antwortfunktionen im Vordergrund.

Am Schluß der Arbeit (Kapitel 6) steht eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

Kapitel 2

Stochastische Dynamik

Im Rahmen der linearen Antworttheorie sind Antwortfunktionen und Korrelationsfunktionen über das Fluktuations-Dissipations-Theorem miteinander verknüpft. Dies bedeutet, daß lineare Antworten modellunabhängig durch die Korrelation festgelegt sind. Nichtlineare Antwortfunktionen dagegen erfüllen kein Fluktuations-Dissipations-Theorem und müssen daher stets im Rahmen eines Modells explizit berechnet werden. Um die Dynamik in komplexen ungeordneten Systemen zu beschreiben, beschränkt man sich auf möglichst wenige Variablen. Diese Variablen müssen an das umgebende Wärmebad angekoppelt werden. Die Ankopplung kann etwa im Rahmen stochastischer Modelle erfolgen, die zudem den Vorteil haben, daß man häufig analytische Lösungen erhalten kann.

Wir beschreiben deshalb die Dynamik ungeordneter Systeme in dieser Arbeit durch stochastische Prozesse. In diesem Abschnitt werden die verwendeten mathematischen Konzepte kurz vorgestellt. Eine ausführlichere Darstellung findet man zum Beispiel in den Referenzen [42–47].

2.1 Brownsche Bewegung

Wir nehmen an, daß der Zustand eines Systems durch einen Satz von Koordinaten $\{q_i\}$ mit $i = 1, \dots, N$ beschrieben wird. Die Brownsche Bewegung [42] in einem Potential $V(\{q_i\})$ ist definiert durch die Langevin-Gleichungen

$$m\ddot{q}_i + m\gamma_i\dot{q}_i + \frac{dV(\{q_i\})}{dq_i} = \Gamma_i(t). \quad (2.1)$$

Dabei ist γ_i eine Ohmsche Dämpfungskonstante, m eine Masse und $V(\{q_i\})$ ein beliebiges Potential. Nur wenn das Potential eine Summe von Einteilchenpotentialen ist, sind die Langevin-Gleichungen für die verschiedenen Koordinaten q_i entkoppelt. Diese Form des Potentials setzen wir im Folgenden voraus. Die Größe $\Gamma_i(t)$ heißt stochastische Kraft und repräsentiert den Einfluss eines angekoppelten Wärmebads auf das System. Man kann sich $\Gamma_i(t)$ als eine Zufallsfolge von Deltapulsen mit gaußverteilten Amplituden vorstellen. Die Definition erfolgt über statistische Eigenschaften. Von 'weißem Rauschen' spricht man, wenn die stochastische Kraft die Bedingungen

$$\langle \Gamma_i(t) \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle \Gamma_i(t) \Gamma_j(t') \rangle = 2\delta_{ij} \gamma_i m \beta^{-1} \delta(t - t') \quad (2.2)$$

erfüllt. Der Vorfaktor der Korrelationsfunktion ist dabei eine spezielle Version der Einstein-Relation [45], die sich aus dem Gleichsetzen des Erwartungswerts der kinetischen Energie mit einem thermischen Mittelwert ($\beta^{-1} = k_B T$) ergibt.

Wegen des stochastischen Charakters von $\Gamma_i(t)$ ist auch die Lösung der stochastischen Differentialgleichung (2.1) nicht einfach eine Bahn $q_i(t)$. Anstelle dessen tritt eine Wahrscheinlichkeit $P(q_i, v_i, t)$, daß die i -te Koordinate zur Zeit t den Wert q_i und die Geschwindigkeit $v_i = \dot{q}_i$ annimmt. Aus dieser Wahrscheinlichkeit können Erwartungswerte von beliebigen Observablen erhalten werden.

Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit $P(q_i, v_i, t)$ leitet man aus der Bewegungsgleichung (2.1) die Kramers-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(q_i, v_i, t) = \hat{\mathcal{L}}_i P(q_i, v_i, t) \quad (2.3)$$

mit

$$\hat{\mathcal{L}}_i = -\frac{\partial}{\partial q_i} v_i + \frac{\partial}{\partial v_i} \left[\gamma_i v_i + \frac{1}{m} \frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i} \right] + \gamma_i \frac{k_B T}{m} \frac{\partial^2}{\partial v_i^2} \quad (2.4)$$

ab [44]. Die Kramers-Gleichung ist eine spezielle Fokker-Planck-Gleichung [43]. Sie kann ebenso für die Wahrscheinlichkeit $P(q_i, v_i, t | q'_i, v'_i, t')$, daß die i -te Koordinate zur Zeit t den Wert q_i und die Geschwindigkeit $v_i = \dot{q}_i$ annimmt unter der Voraussetzung, daß sie zur Zeit $t' < t$ die Werte q'_i und v'_i hatten. Die Kramers-Gleichung für die bedingte Wahrscheinlichkeit (auch Propagator genannt) ist

$$\frac{\partial}{\partial t} P(q_i, v_i, t | q'_i, v'_i, t') = \hat{\mathcal{L}}_i P(q_i, v_i, t | q'_i, v'_i, t') \quad (2.5)$$

mit dem Operator (2.4). Ist das Potential $V(\{q_i\})$ zeitunabhängig, so ist der Propagator $P(q_i, v_i, t | q'_i, v'_i, t') = P(q_i, v_i, t - t' | q'_i, v'_i, 0)$ zeitlich translationsinvariant.

2.2 Brownsche Oszillatoren

Zur Beschreibung von Schwingungsdynamik wird häufig das Modell Brownscher Oszillatoren verwendet. Im Modell kann berücksichtigt werden, daß die Terahertz-Schwingungen in amorphen Substanzen (anders als die Phononen in perfekten Kristallen) gedämpft sind. Auch der Einfluss eines angekoppelten Wärmebades ist im Modell enthalten. Speziell im Bereich der nichtlinearen Optik sind Brownsche Oszillatoren ein Standardmodell [47].

Die Koordinaten $\{q_i\}$ des Modells sind Normalkoordinaten zur Beschreibung interner Freiheitsgrade wie Schwingungen oder Torsionen, wenn einzelne Moleküle betrachtet werden. In einem makroskopischen amorphen System stehen sie für die kollektiven Schwingungen im Terahertz-Bereich.

Das Modell ungekoppelter Brownscher Oszillatoren ergibt sich, wenn man für das Potential in der Kramersgleichung

$$V(\{q_i\}) = \sum_i m \frac{\omega_i^2}{2} q_i^2 \quad (2.6)$$

wählt¹. Gleichung (2.1) wird dann zur gewöhnlichen Bewegungsgleichung eines gedämpften harmonischen Oszillators mit $\Gamma_i(t)$ als treibender Kraft. Wir nehmen als einfachste Wahl ohmsche Dämpfung (d.i. zeitunabhängige Dämpfung) wie in Gl.(2.1) an, obwohl dies nicht unbedingt nötig ist. Es gibt eine Vielzahl an Modellen mit zeitabhängiger Dämpfung [48, 49].

Der Propagator $P(q_i, v_i, t | q'_i, v'_i, t')$ für Brownsche Oszillatoren kann analytisch berechnet werden [43] und ist in Anhang A angegeben.

Ein wichtiger Grenzfall ist das überdämpfte Limit $\gamma_i \gg \omega_i$. In diesem Fall kann der Inertialterm in der Bewegungsgleichung (2.1) vernachlässigt werden [43] und es ergibt sich die Langevin-Gleichung

$$\dot{q}_i + \Lambda_i q_i = \frac{1}{m\gamma_i} \Gamma_i(t) \quad \text{mit} \quad \Lambda_i = \frac{\omega_i^2}{\gamma_i}. \quad (2.7)$$

Der so definierte stochastische Prozess heißt Ornstein-Uhlenbeck-Prozess. In der korrespondierenden Fokker-Planck-Gleichung (der sogenannten Smoluchowski-Gleichung) spielt die Geschwindigkeit keine Rolle mehr. Man findet [43]

$$\frac{\partial}{\partial t} P(q_i, t | q'_i, t') = \left[\Lambda_i \frac{\partial}{\partial q_i} q_i + \frac{k_B T}{m\gamma_i} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right] P(q_i, t | q'_i, t') \quad (2.8)$$

¹Kreuzterme treten in der harmonischen Näherung nicht auf, da die q_i Normalkoordinaten sind.

mit der Lösung

$$P(q_i, t | q'_i, t') = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma(t-t')}} \exp \left[-\frac{(q_i - q'_i e^{-\Lambda_i(t-t')})^2}{\sigma(t-t')} \right]. \quad (2.9)$$

Dabei ist

$$\sigma(t-t') = \frac{2k_B T}{m\omega_i^2} \left(1 - e^{-2\Lambda_i(t-t')} \right). \quad (2.10)$$

Generell ergibt sich aus dem Limes langer Zeiten des Propagators die Gleichgewichtsverteilung P^{eq} . Hier findet man eine um $(q_i = 0)$ zentrierte Gaußverteilung,

$$P^{\text{eq}}(q_i) = \lim_{(t-t') \rightarrow \infty} P(q_i, t | q'_i, t') = \sqrt{\frac{m\omega_i^2}{2\pi k_B T}} \exp \left[-\frac{m\omega_i^2 q_i^2}{2k_B T} \right]. \quad (2.11)$$

2.3 Rotationsdiffusion

Zur qualitativen Beschreibung der langsamen Reorientierungsrelaxation im Bereich des α -Peaks in unterkühlten Flüssigkeiten bietet sich das relativ einfache Rotationsdiffusionsmodell an, obgleich dessen Schwächen wohlbekannt sind. Wie man aus NMR-Untersuchungen weiß, wird die Reorientierungsdynamik eher durch (Orientierungs-) Sprünge als durch diffusive Prozesse beschrieben [50]. Ein realistischer mittlerer Sprungwinkel liegt dabei im Bereich von etwa 10° . Ein weiteres Beispiel für das Versagen des Rotationsdiffusionsmodells ist, daß sich die mit dem ersten und dem zweiten Legendrepolynom assoziierten Korrelationszeiten im Modell um einen Faktor 3 unterscheiden. Tatsächlich findet man im Experiment, daß sich die beiden Korrelationszeiten kaum unterscheiden [50]. Dieses Resultat kann im Rotationsdiffusionsmodell erhalten werden, wenn man zusätzlich Austausch, d. h. eine endliche Lebensdauer von Heterogenitäten zulässt. Die genauen Details dieser Austauschmodelle werden in Kapitel 5 diskutiert. In diesem einleitenden Kapitel stellen wir zunächst nur die Grundzüge der Rotationsdiffusion vor.

Das Rotationsdiffusionsmodell ist definiert durch die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\Omega, t) = \hat{\Pi}(\Omega, t) P(\Omega, t), \quad (2.12)$$

wobei

$$\hat{\Pi}(\Omega, t) = D(t) \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (2.13)$$

An Stelle der Orts- und Geschwindigkeitsvariablen für Brownsche Oszillatoren tritt hier eine Orientierungsvariable Ω , die sich aus Polar- und Azimuth-Winkeln ϑ und ϕ zusammensetzt. Der Operator $\hat{\Pi}(\Omega, t)$ ist bis auf den Vorfaktor $D(t)$ nichts anderes als der winkelabhängige Teil des Laplaceoperators. Die Rotationsdiffusionsgleichung ist somit die gewöhnliche Diffusionsgleichung, wobei die Bewegung auf die Sphäre beschränkt ist.

Vergleichbar mit den Systemparametern ω_i (harmonische Eigenfrequenz) und γ_i (Dämpfung) des Oszillatormodells tritt hier eine Rotationsdiffusionskonstante $D(t)$ auf. Für spezielle Modelle lassen wir zu, daß diese auch von der Zeit abhängen kann. Wie im Fall der Brownschen Oszillatoren kann die Fokker-Planck-Gleichung ebenso für den Propagator $P(\Omega, t|\Omega', t')$ aufgestellt werden. Die so erhaltene Gleichung löst man durch eine Entwicklung von $P(\Omega, t|\Omega', t')$ in Wignermatrizen $D_{NM}^{(L)}(\Omega)$ [51]. Mit dem Ansatz

$$P(\Omega, t|\Omega', t') = \sum_{LNM} \frac{2L+1}{8\pi^2} D_{NM}^{(L)}(\Omega) \left[D_{NM}^{(L)}(\Omega') \right]^* G^{(L)}(t, t') \quad (2.14)$$

erhält man unter Ausnutzung der Eigenwertbeziehung

$$\hat{\Pi}(\Omega, t) D_{NM}^{(L)}(\Omega) = -L(L+1) D(t) D_{NM}^{(L)}(\Omega) \quad (2.15)$$

sowie der Orthogonalitätsrelation der Wignermatrizen

$$\int d\Omega D_{NM}^{(L)}(\Omega) \left[D_{N'M'}^{(L')}(\Omega) \right]^* = \delta_{LL'} \delta_{NN'} \delta_{MM'} \frac{8\pi^2}{2L+1} \quad (2.16)$$

die Lösung

$$G^{(L)}(t, t') = \exp \left[-L(L+1) \int_{t'}^t d\tau D(\tau) \right]. \quad (2.17)$$

Man beachte, daß der Propagator (2.14) nur dann zeittranslationsinvariant ist, wenn die Rotationsdiffusionskonstante D zeitunabhängig ist.

2.4 Korrelations- und Antwortfunktionen

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie man aus den Propagatoren Korrelationsfunktionen und Antwortfunktionen erhält. Wir führen zunächst eine Notation ein, die die Anwendung der Beziehungen auf Brownsche Oszillatoren sowie auf Rotationsdiffusion erlaubt. Dazu definieren wir eine Dirac-Schreibweise $|P(t)\rangle$ für die

Wahrscheinlichkeitsverteilung. Durch Projektion auf den bra-Vektor $\langle X|$ erhält man $P(X, t) = \langle X|P(t)\rangle$. Dabei steht X im Fall der Brownschen Oszillatoren für (q_i, v_i) , im überdämpften Ornstein-Uhlenbeck-Limit für q_i oder im Fall der Rotationsdiffusion für eine Orientierung Ω . Eine allgemeine Fokker-Planck-Gleichung hat in der Dirac-Schreibweise die Form

$$\frac{\partial}{\partial t}|P(t)\rangle = \hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}|P(t)\rangle \quad (2.18)$$

mit der formalen Lösung

$$|P(t)\rangle = \exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}t\right]|P(0)\rangle. \quad (2.19)$$

Dabei haben wir angenommen, daß der Fokker-Planck-Operator $\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}$ nicht von der Zeit abhängt². Unter Verwendung der Vollständigkeitsrelation

$$\int dX |X\rangle\langle X| = 1 \quad (2.20)$$

erhält man aus Gl.(2.19)

$$\langle X|P(t)\rangle = \int dX' \langle X|\exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}t\right]|X'\rangle\langle X'|P(0)\rangle. \quad (2.21)$$

Die Matrixelemente $\langle X|\exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}t\right]|X'\rangle$ sind nichts anderes als der Propagator $P(X, t|X', 0)$. Die obige Gleichung kann deshalb geschrieben werden als

$$P(X, t) = \int dX' P(X, t|X', 0)P(X', 0). \quad (2.22)$$

Mit dieser Gleichung kann die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(X, t)$ zu jeder Zeit t aus dem Propagator und einer vorgegebenen Anfangsverteilung zur Zeit $t = 0$ berechnet werden.

Korrelationsfunktionen

Die Korrelationsfunktion zweier beliebiger Funktionen $A(X)$ und $B(X)$ ist definiert als

$$\langle A(X(t))B(X(0))\rangle = \int dX \int dX' A(X)P(X, t|X', 0)B(X')P^{\text{eq}}(X'). \quad (2.23)$$

Korrelationsfunktionen verschiedenster Art sind häufig experimentelle Messgrößen.

²Damit ist die Rotationsdiffusionsgleichung mit zeitabhängiger Rotationsdiffusionskonstante $D(t)$ in diesem Abschnitt ausgeschlossen.

Lineare Antwortfunktionen

Wir nehmen an, daß das System durch eine Gleichung der Art

$$\frac{\partial}{\partial t}|P(t)\rangle = [\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}} + \hat{\mathcal{V}}(t)]|P(t)\rangle \quad (2.24)$$

beschrieben wird. Dabei sei die Lösung für $\hat{\mathcal{V}}(t) = 0$ bekannt. Der Störoperator $\hat{\mathcal{V}}(t)$ beschreibt die Wechselwirkung mit einem zusätzlich angelegten Feld³. Seine Matrixelemente können stets in der Form

$$\langle X|\hat{\mathcal{V}}(t)|X'\rangle = \delta(X - X')\hat{\mathcal{V}}(X)f(t) \quad (2.25)$$

geschrieben werden, wobei $f(t)$ eine (zeitabhängige) zusätzliche Kraft ist, die auf das System einwirkt. Grundsätzlich stellt sich in jedem stochastischen Modell die Frage, wie man ein externes Feld an das System ankoppelt. Im Fall der Brownschen Bewegung kann eine physikalische Kraft auf der rechten Seite der Bewegungsgleichung (2.1) addiert werden. Nimmt man diesen zusätzlichen Term bei der Ableitung der Fokker-Planck-Gleichung aus der Langevin-Gleichung mit, so findet man, daß der Störoperator für Brownsche Oszillatoren gegeben ist durch

$$\hat{\mathcal{V}}(q_i, v_i) = -\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial v_i}. \quad (2.26)$$

In gleicher Weise findet man im überdämpften Ornstein-Uhlenbeck Limit

$$\hat{\mathcal{V}}(q_i) = -\frac{1}{m\gamma_i} \frac{\partial}{\partial q_i}. \quad (2.27)$$

Für die Rotationsdiffusion ist der Störoperator [46]

$$\hat{\mathcal{V}}(\Omega) = \beta D(t) \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta = \hat{\mathcal{V}}(\Omega, t), \quad (2.28)$$

wobei hier die 'Kraft' $f(t)$ in Gl.(2.25) mit der Winkelableitung $\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{ext}}}{\partial \vartheta}$ einer eventuell zeitabhängigen externen Hamiltonfunktion \mathcal{H}_{ext} gleichzusetzen ist. Ist die Rotationsdiffusionskonstante zeitabhängig, so liegt hier ein Fall vor, in dem $\hat{\mathcal{V}}(\Omega) = \hat{\mathcal{V}}(\Omega, t)$ explizit von der Zeit abhängt. Einige Konsequenzen aus dieser Tatsache werden unten noch weiter diskutiert.

³Natürlich kann die Störung auch andere physikalische Ursachen haben. In dieser Arbeit werden beispielsweise Anharmonizitäten durch den selben Formalismus beschrieben. Zur Diskussion von Antwortfunktionen ist allerdings in diesem Abschnitt zunächst die Wechselwirkung mit einem angelegten Feld relevant.

Die Wahrscheinlichkeit $|P(t)\rangle$ unter dem Einfluss eines Feldes entwickelt man in der Art $|P_0(t)\rangle + |P_1(t)\rangle$, wobei $|P_0(t)\rangle$ die (bekannte) Lösung der Situation ohne zusätzliches Feld ($\hat{V}(t) = 0$) ist. Den Korrekturterm $|P_1(t)\rangle$ berechnet man durch zeitabhängige Störungsrechnung mit dem angelegten Feld,

$$|P_1(t)\rangle = \int_0^t dt' \exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}(t-t')\right] \hat{V}(t') \exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}t'\right] |P(0)\rangle. \quad (2.29)$$

Dabei ist $|P(0)\rangle$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung vor dem Anlegen des Feldes zur Zeit $t = 0$. Startet das Experiment im Gleichgewicht, so ist die Anfangsverteilung die Gleichgewichtsverteilung, $|P(0)\rangle = |P^{\text{eq}}\rangle$. Wegen

$$\exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}t\right] |P^{\text{eq}}\rangle = |P^{\text{eq}}\rangle \quad (2.30)$$

vereinfacht sich Gl.(2.29) dann zu

$$|P_1(t)\rangle = \int_0^t dt' \exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}(t-t')\right] \hat{V}(t') |P^{\text{eq}}\rangle. \quad (2.31)$$

Der (zeitabhängige) Erwartungswert einer beliebigen Observablen $g = g(X)$ im Rahmen der linearen Antworttheorie ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle g(X) \rangle &= \int dX g(X) P(X, t) \\ &= \int dX g(X) P_0(X, t) + \int dX g(X) P_1(X, t), \end{aligned} \quad (2.32)$$

wobei der zweite Term als lineare Antwort $R_g^f(t)$ bezeichnet wird. Man erhält unter mehrfacher Ausnutzung der Vollständigkeitsrelation (2.20) ('Einschieben von Einsen') in Gl.(2.31) den Ausdruck

$$\begin{aligned} R_g^f(t) &= \int dX g(X) P_1(X, t) \\ &= \int_0^t dt' \int dX \int dX' g(X) P(X, t | X', t') \hat{V}(X') f(t') P^{\text{eq}}(X'). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Dabei wurde bereits die Diagonalität des Störoperators (2.25) ausgenutzt. Wichtige Spezialfälle⁴ sind die Pulsantwort $R_g^P(t)$ mit $f(t) = \delta(t)$, die Stufenantwort $R_g^S(t)$

⁴Nach dem vorhergehenden Abschnitt sind die $f(t)$ physikalische Kräfte. In diesem Abschnitt definieren wir dagegen skalare Funktionen $f(t)$. Zusätzliche Vorfaktoren von der Einheit einer physikalischen Kraft spielen hier keine Rolle.

mit $f(t) = \Theta(t)$ und die Antwort auf eine oszillierende Kraft $R_g^{AC}(t)$ mit $f(t) = \exp(-i\omega t)$. Die lineare Pulsantwort und die lineare Antwort $R_g^f(t)$ auf eine Kraft beliebiger Zeitabhängigkeit $f(t)$ stehen über das Faltungsintegral

$$\int_0^t dt' f(t-t') R_g^P(t') = R_g^f(t) \quad (2.34)$$

miteinander in Beziehung. Das Superpositionsprinzip (2.34) gilt für beliebige Observablen $g = g(X)$, wenn das System zur Zeit 0 im Gleichgewicht ist. Das beweist man, indem man die zu $R_g^f(t)$ korrespondierende Wahrscheinlichkeitsverteilung nach Gl.(2.31) berechnet und die Integrationsvariable transformiert. Der Vergleich mit dem entsprechenden Ausdruck für die zur Pulsantwort korrespondierende Wahrscheinlichkeitsverteilung beweist gemeinsam mit Gl.(2.32) das Superpositionsprinzip. Aus diesem folgen sofort die Beziehungen

$$\frac{d}{dt} R_g^S(t) = R_g^P(t) \quad (2.35)$$

zwischen Stufenantwort und Pulsantwort und

$$R_g^{AC}(t) = \exp(-i\omega t) R_g^P(\omega) \quad \text{für } t \rightarrow \infty \quad (2.36)$$

mit der Antwort auf ein oszillierendes Feld $R_g^{AC}(t)$ und der fouriertransformierten Pulsantwort $R_g^P(\omega) = \int_0^\infty dt \exp(i\omega t) R_g^P(t)$. Dabei bedeutet die Bedingung $t \rightarrow \infty$, daß der 'eingeschwungene Zustand' von $R_g^{AC}(t)$ erreicht ist. Dies ist erfüllt, sobald die lineare Pulsantwort soweit abgeklungen ist, daß $R_g^P(t) \approx 0$ gilt.

Fluktuations-Dissipations-Theorem

Neben den Beziehungen zwischen den verschiedenen linearen Antwortfunktionen kann auch ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Korrelationsfunktionen und linearen Antwortfunktionen angegeben werden. Solche Beziehungen nennt man Fluktuations-Dissipations-Theoreme, weil sie die Fluktuationen im Gleichgewicht (beschrieben durch eine Korrelationsfunktion) mit der Antwort (Dissipation der zugeführten Energie bei Anlegen eines Feldes) in Beziehung setzen. Die lineare Pulsantwort ist nach Gl.(2.33)

$$R_g^P(t) = \int dX \int dX' g(X) P(X, t | X', 0) \hat{\mathcal{V}}(X') P^{\text{eq}}(X'). \quad (2.37)$$

Im Vergleich mit der Definition der Korrelationsfunktion (2.23) sieht man, daß

$$\langle A(X(t)) B(X(0)) \rangle = R_g^P(t) \quad (2.38)$$

gilt, wenn man $A(X) = g(X)$ und $B(X) = [P^{\text{eq}}(X)]^{-1} \hat{\mathcal{V}}(X) P^{\text{eq}}(X)$ in Gl.(2.23) wählt. Legt man den Fokker-Planck-Operator sowie den Störoperator fest, so kann die so definierte Korrelationsfunktion durch Zeitableitungen anderer Korrelationsfunktionen ausgedrückt werden. Auf diese Art erhält man verschiedene Arten des Fluktuations-Dissipations-Theorems. Dieses kann alternativ auch in großer Allgemeinheit hergeleitet werden [46,52]. Wir geben hier im Folgenden noch zwei Beispiele für die in dieser Arbeit verwendeten stochastischen Modelle an. In diesen Beispielen wird gleichzeitig die Technik zur Berechnung von Antwortfunktionen illustriert.

Beispiel 1: Ornstein-Uhlenbeck-Prozess

In diesem Abschnitt leiten wir ein Fluktuations-Dissipations-Theorem für den oben diskutierten Ornstein-Uhlenbeck-Prozess ab. Dazu berechnen wir zunächst die Pulsantwort $R_{q_i}^P(t)$, also den Erwartungswert der Variable q_i nach Anlegen eines pulsförmigen Feldes. Nach Gl.(2.37) ist⁵

$$R_{q_i}^P(t) = \int dq_i \int dq'_i q_i P(q_i, t | q'_i, 0) \left(-\frac{1}{m\gamma_i} \right) \frac{\partial}{\partial q'_i} P^{\text{eq}}(q'_i). \quad (2.39)$$

Dabei wurde der Störoperator (2.27) für den Ornstein-Uhlenbeck-Prozess eingesetzt. Mit dem Propagator (2.9) ergibt sich zunächst

$$R_{q_i}^P(t) = -\frac{1}{m\gamma_i} e^{-\Lambda_i t} \int dq'_i q'_i \frac{\partial}{\partial q'_i} P^{\text{eq}}(q'_i). \quad (2.40)$$

Hier und auch bei den anderen betrachteten Modellen sind die Störoperatoren Ableitungsoperatoren. Deshalb ist partielle Integration stets ein effizientes Hilfsmittel bei der Berechnung von Antwortfunktionen. Hier ist

$$\int dq'_i q'_i \frac{\partial}{\partial q'_i} P^{\text{eq}}(q'_i) = 0 - \int dq'_i P^{\text{eq}}(q'_i) = -1, \quad (2.41)$$

wobei das Verschwinden der Gleichgewichtspopulation im Unendlichen sowie deren Normiertheit ausgenutzt wurde. Die Pulsantwort ist somit gegeben durch

$$R_{q_i}^P(t) = \frac{1}{m\gamma_i} e^{-\Lambda_i t}. \quad (2.42)$$

⁵Wir verzichten auf die Angabe von Integralgrenzen, wenn diese offensichtlich sind. In Gleichungen wie (2.39) ist stets $\int dq_i = \int_{-\infty}^{\infty} dq_i$ gemeint.

Andererseits berechnen wir nun die Korrelationsfunktion

$$\langle q_i(t)q_i(0) \rangle = \int dq_i \int dq'_i q_i P(q_i, t|q'_i, 0) q'_i P^{\text{eq}}(q'_i) \quad (2.43)$$

nach Gleichung (2.23). Nach Einsetzen des Propagators erhält man durch Integration

$$\langle q_i(t)q_i(0) \rangle = e^{-\Lambda_i t} \int dq'_i q_i'^2 P^{\text{eq}}(q'_i), \quad (2.44)$$

wobei das verbleibende Integral der Erwartungswert $\langle q_i^2 \rangle^{\text{eq}}$ im Gleichgewichtszustand ist. Einsetzen der Gleichgewichtspopulation (2.11) und Ausintegrieren ergibt

$$\langle q_i(t)q_i(0) \rangle = \frac{k_B T}{m\omega_i^2} e^{-\Lambda_i t}. \quad (2.45)$$

Berechnet man nun die Zeitableitung der Korrelationsfunktion

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle q_i(t)q_i(0) \rangle = -\Lambda_i \frac{k_B T}{m\omega_i^2} e^{-\Lambda_i t} = -\frac{k_B T}{m\gamma_i} e^{-\Lambda_i t}, \quad (2.46)$$

so sieht man im Vergleich mit der Antwort (2.42), daß das Fluktuations-Dissipations-Theorem

$$R_{q_i}^P(t) = -\beta \frac{\partial}{\partial t} \langle q_i(t)q_i(0) \rangle \quad (2.47)$$

mit $\beta^{-1} = k_B T$ gilt.

Beispiel 2: Rotationsdiffusion

In diesem zweiten Beispiel beschäftigen wir uns mit der Rotationsdiffusion. Dabei ist insbesondere der Fall einer zeitabhängigen Rotationsdiffusionskonstante von Interesse, da hier aufgrund fehlender zeitlicher Translationsinvarianz Antwortfunktionen und Korrelationsfunktionen von zwei Zeiten abhängen, nicht nur von der Zeitdifferenz. Wir berechnen zunächst die Antwortfunktion $R_{P_1}^P(t, s)$. Das ist der zeitabhängige Erwartungswert des ersten Legendrepolynoms $P_1(\cos \vartheta)$, nachdem zur Zeit $s < t$ (o.B.d.A. sei $s \geq 0$) ein pulsartiges Feld angelegt wurde. Man hat nach Gl.(2.37)

$$R_{P_1}^P(t, s) = \int_0^t dt' \int d\Omega \int d\Omega' P_1(\cos \vartheta) P(\Omega, t|\Omega', t') \hat{\mathcal{V}}(\Omega') f(t') P^{\text{eq}}(\Omega'). \quad (2.48)$$

Dabei nehmen wir nun an, daß die Wechselwirkung mit dem pulsförmigen Feld proportional zum ersten Legendrepolynom ist⁶. Mit $\mathcal{H}_{\text{ext}}(t) = -P_1(\cos \vartheta)\delta(t-s)$ und $f(t) = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{ext}}}{\partial \vartheta} = \sin \vartheta \delta(t-s)$ in den Gln.(2.25) und (2.28) kann der Störoperator geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{V}}(\Omega')f(t') &= \beta D(t') \frac{1}{\sin \vartheta'} \frac{\partial}{\partial \vartheta'} \sin \vartheta' \sin \vartheta' \delta(t' - s) \\ &= \beta D(t') \left(2 \cos \vartheta' + \sin \vartheta' \frac{\partial}{\partial \vartheta'} \right) \delta(t' - s). \end{aligned} \quad (2.49)$$

Weiter erhält man aus dem Limes langer Zeiten in Gl.(2.14)⁷

$$P^{\text{eq}}(\Omega) = \lim_{(t-t') \rightarrow \infty} P(\Omega, t | \Omega', t') = \frac{1}{8\pi^2} D_{00}^{(0)}(\Omega) \left[D_{00}^{(0)}(\Omega') \right]^* = \frac{1}{8\pi^2}. \quad (2.50)$$

Weil die Gleichgewichtspopulation winkelunabhängig ist, verschwindet der hintere Beitrag aus dem Störoperator (2.49). Nutzt man weiter

$$\cos \vartheta = P_1(\cos \vartheta) = D_{00}^{(1)}(\Omega) = \left[D_{00}^{(1)}(\Omega) \right]^*, \quad (2.51)$$

so ergibt sich für die Antwort

$$R_{P_1}^P(t, s) = \frac{2}{8\pi^2} \beta D(s) \int d\Omega \int d\Omega' \left[D_{00}^{(1)}(\Omega) \right]^* P(\Omega, t | \Omega', s) D_{00}^{(1)}(\Omega'). \quad (2.52)$$

Setzt man nun die Entwicklung des Propagators in Wignermatrizen (2.14) ein und nutzt beim Integrieren deren Orthogonalitätsrelation (2.16), so erhält man schließlich die Antwort

$$R_{P_1}^P(t, s) = \frac{2}{3} \beta D(s) G^{(1)}(t, s). \quad (2.53)$$

Diese ist nach Gl.(2.17) nur dann zeittranslationsinvariant, wenn die Rotationsdiffusionskonstante zeitunabhängig ist.

Weiter berechnen wir die Korrelationsfunktion des L -ten Legendrepolynoms

$$\begin{aligned} \langle P_L(\cos \vartheta(t)) P_L(\cos \vartheta(s)) \rangle &= \\ &= \int d\Omega \int d\Omega' \int d\Omega'' P_L(\Omega) P(\Omega, t | \Omega', s) P_L(\Omega') P(\Omega', s | \Omega'', 0) P^{\text{eq}}(\Omega''). \end{aligned} \quad (2.54)$$

⁶Man denke dabei etwa an die Wechselwirkung eines elektrischen Feldes mit dem permanenten Dipolmoment einer Probe. Die entsprechende Energie ist von der Form $E = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{E} = -|\boldsymbol{\mu}| |\mathbf{E}| \cos \vartheta \propto -P_1(\cos \vartheta)$.

⁷Dabei benötigt man zusätzlich die (sinnvolle) Annahme, daß das Integral in Gl.(2.17) positiv ist.

Auch hier berücksichtigen wir zwei Zeiten⁸ $s < t$. Ein ähnliches Vorgehen wie bei der Berechnung der Antwort führt schließlich auf

$$\langle P_L(\cos \vartheta(t))P_L(\cos \vartheta(s)) \rangle = \frac{1}{2L+1} G^{(L)}(t, s). \quad (2.55)$$

Wir leiten nun die Korrelationsfunktion für $L = 1$ nach der hinteren Zeit s ab. Unter Verwendung von Gl.(2.17) ergibt sich durch Vergleich mit der Antwort (2.53) das Fluktuations-Dissipations-Theorem

$$R_{P_1}^P(t, s) = \beta \frac{\partial}{\partial s} \langle P_1(\cos \vartheta(t))P_1(\cos \vartheta(s)) \rangle. \quad (2.56)$$

Wenn die Rotationsdiffusionskonstante zeitunabhängig ist, hängen Antwort und Korrelation jeweils nur von der Zeitdifferenz $(t - s)$ ab. Dann und nur dann kann mit Hilfe von $\frac{\partial}{\partial(t-s)} = -\frac{\partial}{\partial s}$ das Fluktuations-Dissipations-Theorem wieder in der Form (2.47) geschrieben werden.

Nichtlineare Antwortfunktionen

Zur Berechnung nichtlinearer Antworten entwickelt man den Propagator weiter in der Art $|P_0(t)\rangle + |P_1(t)\rangle + |P_2(t)\rangle + \dots$. Die höheren Terme der Störungsreihe erhält man aus der Rekursionsformel

$$|P_{n+1}(t)\rangle = \int_0^t dt' \exp \left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}(t - t') \right] \hat{\mathcal{V}}(t') |P_n(t')\rangle, \quad (2.57)$$

wobei der Rekursionsanfang in Gl.(2.29) gegeben ist. Nichtlineare Antwortfunktionen erfüllen im Allgemeinen weder ein Fluktuations-Dissipations-Theorem noch das Superpositionsprinzip (2.34). Daher müssen nichtlineare Antworten für gegebene Probleme im Allgemeinen explizit berechnet werden. Umgekehrt hat das Fehlen der genannten Zusammenhänge zur Folge, daß nichtlineare Antworten zusätzliche Informationen über physikalische Systeme liefern können, da nicht alle Größen in trivialer Weise zusammenhängen. Ein Beispiel dafür ist die Unterscheidung zwischen heterogener und homogener Dynamik, die nur durch die Messung nichtlinearer Antworten wie etwa beim Lochbrennen möglich ist, nicht aber durch die Messung der linearen Antwort.

⁸Man beachte, daß nur für einen zeittranslationsinvarianten Propagator (hier für eine zeitunabhängige Rotationsdiffusionskonstante) mit $P(\Omega, t|\Omega', s) = P(\Omega, t - s|\Omega', 0)$ unter Verwendung von Gl.(2.30) der Ausdruck (2.23) für die Korrelationsfunktion erhalten werden kann. Im hier diskutierten Fall muss die Korrelation als Funktion von beiden Zeiten betrachtet werden und gemäß Gl.(2.54) berechnet werden.

Kapitel 3

Antwortfunktionen in stochastischen Modellen

3.1 Separation von Rotations- und Schwingungs- dynamik

In den im Folgenden diskutierten Experimenten werden zeitabhängige Polarisierungen (beim Lochbrennen) oder zeitabhängige Polarisierbarkeiten (beim Kerreffekt) gemessen. Permanentes Dipolmoment und Polarisierbarkeit werden in dieser Arbeit als Skalare behandelt. Ihrer tensoriellen Natur wird Rechnung getragen, indem die Größen proportional zu Legendrepolyomen angesetzt werden. Das permanente Dipolmoment als Vektor (Tensor erster Stufe) transformiert wie das erste Legendrepolynom $P_1(\cos \vartheta)$, die Polarisierbarkeit als Matrix (Tensor zweiter Stufe) wie das zweite Legendrepolynom $P_2(\cos \vartheta)$. Die Vorfaktoren $P_1(\cos \vartheta)$ und $P_2(\cos \vartheta)$ beschreiben die Winkelabhängigkeit des permanenten Dipolmoments und der Polarisierbarkeit. Betrachtet man das System auf der Zeitskala von inversen Terahertz, so werden beide Größen gemeinsam mit den kollektiven Schwingungen zeitlich fluktuieren. Diese Schwingungen werden durch einen Satz von zeitabhängigen Normalkoordinaten $\{q_i\}$ beschrieben. Weiter berücksichtigen wir eine explizite Ortsabhängigkeit (\mathbf{r}) der Dipolmomente innerhalb der Probe.

Die zu berechnenden zeitabhängigen Größen sind somit von der Form

$$\int d\mathbf{r} \langle P_1(\cos \vartheta) \mu(\mathbf{r}, \{q_i\}) \rangle \quad (\text{permanentes Dipolmoment}), \quad (3.1)$$

$$\int d\mathbf{r} \langle P_2(\cos \vartheta) \alpha(\mathbf{r}, \{q_i\}) \rangle \quad (\text{Polarisierbarkeit}). \quad (3.2)$$

Dabei ist $\mu(\mathbf{r}, \{q_i\})$ eine ortsabhängige Dipolmomentdichte und $\alpha(\mathbf{r}, \{q_i\})$ eine Polarisierbarkeitsdichte. Die eckigen Klammern $\langle \dots \rangle$ stehen für eine Mittelung über Schwingungskordinaten sowie Orientierungskordinaten. Diese Mittelung wird im Folgenden noch unterteilt. In diesem Fall verwenden wir Klammern mit nachgestelltem Index wie $\langle \dots \rangle_{\{q_i\}}$ oder $\langle \dots \rangle_{\Omega}$. Dabei ist Ω eine Orientierungsvariable, die sich aus den Winkeln ϑ und ϕ zusammensetzt wie in Abschnitt 2.3. Der Skalar α ist gleichzusetzen mit der Differenz der Polarisierbarkeiten (genauer Polarisierbarkeitsdichten) parallel und senkrecht zur internen Symmetrieachse des Moleküls [53].

Da die Dynamik im Rahmen stochastischer Modelle behandelt wird, benötigt man zur Berechnung der Mittelwerte die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(\Omega, \{q_i\}, t)$. Mit dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung können dann die obigen Erwartungswerte berechnet werden. Die Wahrscheinlichkeit $P(\Omega, \{q_i\}, t)$ berechnet man im Rahmen eines stochastischen Modells zur Beschreibung der Dynamik. Dabei unterscheiden wir im Folgenden zwischen 'langsamer' Dynamik im Bereich des α -Peaks und 'schneller' Dynamik im Terahertzbereich. Auf der Zeitskala der schnellen Dynamik (kleine t) kann die vergleichsweise langsame Reorientierungsdynamik vernachlässigt werden. Hier werden nur die Terahertz-Schwingungen die Zeitabhängigkeit der Dipolmomente festlegen¹. Somit faktorisiert für kleine t die Wahrscheinlichkeit $P(\Omega, \{q_i\}, t)$ in einen zeitabhängigen Schwingungsanteil und einen zeitunabhängigen Orientierungsanteil,

$$P(\Omega, \{q_i\}, t) = P(\Omega, 0)P(\{q_i\}, t). \quad (3.3)$$

Nimmt man an, daß ein angelegtes oszillierendes Feld mit Frequenzen im Terahertzbereich die Orientierungen nicht beeinflusst, so ist der Orientierungsanteil durch die Gleichgewichtsverteilung $P^{\text{eq}}(\Omega)$ bezüglich der Orientierungen gegeben. Man hat also

$$P(\Omega, \{q_i\}, t) = P^{\text{eq}}(\Omega)P(\{q_i\}, t) \quad \text{für schnelle Dynamik.} \quad (3.4)$$

Genau umgekehrt ist die Situation im Fall der langsamen Dynamik. Auch hier behandeln wir Rotations- und Schwingungsdynamik als entkoppelt. Auf Zeitskalen,

¹Das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit werden dann durch einen Satz zeitabhängiger Normalkordinaten $\{q_i(t)\}$ beschrieben.

die groß gegenüber einer typischen Schwingungsdauer sind (also groß gegenüber inversen Terahertz), kann über die Schwingungskordinaten gemittelt werden. Das System ist dann bezüglich der Schwingungen im Gleichgewicht. Somit faktorisiert hier $P(\Omega, \{q_i\}, t)$ in der Art

$$P(\Omega, \{q_i\}, t) = P(\Omega, t)P^{\text{eq}}(\{q_i\}) \quad \text{für langsame Dynamik.} \quad (3.5)$$

Die Faktorisierung der Wahrscheinlichkeit $P(\Omega, \{q_i\}, t)$ ist nur möglich, wenn die beiden Zeitskalen τ_{rot} und τ_{vib} hinreichend stark voneinander getrennt sind. Dies ist bei allen Untersuchungen im weiteren Verlauf dieser Arbeit der Fall.

Die Erwartungswerte für permanentes Dipolmoment und Polarisierbarkeit können für langsame Dynamik nach der Faktorisierung (3.5) geschrieben werden als

$$\mu \langle P_1(\cos \vartheta(t)) \rangle_{\Omega} \quad (3.6)$$

$$\alpha \langle P_2(\cos \vartheta(t)) \rangle_{\Omega} \quad . \quad (3.7)$$

Dabei ist $\mu = \int d\mathbf{r} \langle \mu(\mathbf{r}, \{q_i\}) \rangle_{\{q_i\}}^{\text{eq}}$ und analog $\alpha = \int d\mathbf{r} \langle \alpha(\mathbf{r}, \{q_i\}) \rangle_{\{q_i\}}^{\text{eq}}$.

Ähnliche Vereinfachungen ergeben sich im Fall der schnellen Dynamik. Die Observablen können in diesem Fall mit der Faktorisierung (3.4) geschrieben werden als

$$\langle P_1(\cos \vartheta) \int d\mathbf{r} \langle \mu(\mathbf{r}, \{q_i(t)\}) \rangle_{\{q_i\}} \rangle_{\Omega}^{\text{eq}} \quad (3.8)$$

$$\langle P_2(\cos \vartheta) \int d\mathbf{r} \langle \mu(\mathbf{r}, \{q_i(t)\}) \rangle_{\{q_i\}} \rangle_{\Omega}^{\text{eq}} \quad . \quad (3.9)$$

Hier ist zu beachten, daß die Mittelung über die Orientierungen Ω erst nach Berechnung der Schwingungsmittel durchgeführt werden kann. Dies liegt an zusätzlichen Orientierungsabhängigkeiten in den Schwingungsmitteln. Diese treten auf, weil die Wechselwirkungen mit einem angelegten externen Feld ebenfalls proportional zu orientierungsabhängigen Legendrepolyomen sind. Die relevanten Wechselwirkungen werden im folgenden Abschnitt besprochen.

3.2 Wechselwirkungen mit elektrischen Feldern

Permanentes und induziertes Dipolmoment der Probe bestimmen auch die Wechselwirkung mit angelegten elektrischen Feldern. Die Berücksichtigung der Orientierungsabhängigkeit über die Legendrepolyome wurde bereits im vorhergehenden

Abschnitt diskutiert. Die Hamiltonfunktion, die die Wechselwirkung mit einem angelegten elektrischen Feld beschreibt, ist somit

$$\mathcal{H}_{\text{ext}} = - \int d\mathbf{r} \left[P_1(\cos \vartheta) \mu(\mathbf{r}, \{q_i\}) E(\mathbf{r}, t) + P_2(\cos \vartheta) \alpha(\mathbf{r}, \{q_i\}) E^2(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (3.10)$$

Das angelegte Feld ist von der Form

$$E(\mathbf{r}, t) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) E(t), \quad (3.11)$$

wobei \mathbf{k} der zugehörige Wellenvektor und $E(t)$ die möglicherweise zeitabhängige Amplitude des elektrischen Felds ist. Die Wechselwirkung mit der Polarisierbarkeit (zweiter Term in Gl.(3.10)) ist quadratisch im angelegten Feld, da das mit dem Feld wechselwirkende induzierte Dipolmoment $\mu^{\text{ind}} = \alpha E$ bereits proportional zu E ist.

Die Hamiltonfunktion (3.10) definiert die (zeitabhängigen) Kräfte, die auf das System einwirken. Nachdem man ein dynamisches Modell festgelegt hat, werden die Einflüsse dieser Kräfte auf das System in Störungstheorie berechnet. Je nach Modell sind die Antworten von unterschiedlicher Form. Wir diskutieren im Folgenden die allgemeine Form von Antwortfunktionen auf elektrische Felder im Rotationsdiffusionsmodell (langsame Dynamik) und im Oszillatormodell (Terahertz-Dynamik).

3.3 Antwortfunktionen im Rotationsdiffusionsmodell

Wir diskutieren zuerst kurz die Reorientierungsdynamik, da die Situation in diesem Fall einfacher ist als bei den Schwingungen. Dazu vereinfachen wir zunächst die Hamiltonfunktion (3.10). Nach dem vorhergehenden Abschnitt spielt hier die Abhängigkeit der Dipolmomente von den Schwingungskordinaten keine Rolle. Außerdem sind Dipolmoment und Polarisierbarkeit hier eher molekulare Größen. Anders als bei den kollektiven Terahertz-Schwingungen, die über einen größeren Bereich ausgedehnt sind und zudem einen größeren Wellenvektor haben, kann hier also das Produkt $\mathbf{k}\mathbf{r}$ in Gl.(3.11) für alle relevanten Werte als sehr klein angesehen werden. Deshalb können hier Ortsabhängigkeiten der angelegten Felder sowie der Dipolmomente vernachlässigt werden. Die Hamiltonfunktion kann dann geschrieben werden als [54]

$$\mathcal{H}_{\text{ext}} = -\mu E(t) P_1(\cos \vartheta) - \alpha E^2(t) P_2(\cos \vartheta). \quad (3.12)$$

Zur Berechnung des zeitabhängigen Dipolmoments oder der Polarisierbarkeit unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes muss nach Gln.(3.6f.) im Rotationsdiffusionsmodell der zeitabhängige Erwartungswert des jeweiligen Legendrepolynoms bestimmt werden. Dies wurde in Abschnitt 2.4 für das Beispiel einer linearen Pulsantwort vorgeführt. Nichtlineare Antwortfunktionen können nach Gl.(2.57) durch mehrfache Anwendung von Störoperatoren erhalten werden. Ein makroskopisches System (konkret etwa eine unterkühlte Flüssigkeit) kann im Rahmen des Rotationsdiffusionsmodells auf verschiedene Art dargestellt werden. Insbesondere können homogene und heterogene Szenarien modelliert werden. Diese Ansätze werden in Kapitel 5 vorgestellt.

3.4 Antwortfunktionen im Oszillatormodell

Im Modell Brownscher Oszillatoren ist die Situation komplexer als bei der Reorientierungsdynamik. Die Wechselwirkung mit einem angelegten Feld ist durch die Hamiltonfunktion (3.10) gegeben. Wegen der räumlichen Ausdehnung der Terahertzschwingungen über das gesamte Probenvolumen muss auch die \mathbf{r} -Abhängigkeit mit berücksichtigt werden.

Zur Berechnung von Antwortfunktionen werden Dipolmoment und Polarisierbarkeit in Taylorreihen in den Normalkoordinaten entwickelt.

$$\mu(\mathbf{r}, \{q_i\}) = \mu_0(\mathbf{r}) + \sum_i \mu'_i(\mathbf{r})q_i + \frac{1}{2} \sum_i \mu''_i(\mathbf{r})q_i^2 + \dots \quad (3.13)$$

$$\alpha(\mathbf{r}, \{q_i\}) = \alpha_0(\mathbf{r}) + \sum_i \alpha'_i(\mathbf{r})q_i + \frac{1}{2} \sum_i \alpha''_i(\mathbf{r})q_i^2 + \dots \quad (3.14)$$

Dabei stehen Striche für partielle Ableitungen der Dipolmomente nach q_i , berechnet bei $\{q_i\} = 0$. Kreuzterme werden in beiden Entwicklungen der Einfachheit halber weggelassen.

Setzt man die Taylorentwicklung (3.13) in den Erwartungswert des Dipolmoments ein, so erhält man für das Schwingungsmittel in Gl.(3.8)

$$\int d\mathbf{r} \langle \mu(\mathbf{r}, \{q_i(t)\}) \rangle_{\{q_i\}} = \int d\mathbf{r} \left[\mu_0(\mathbf{r}) + \sum_i \mu'_i(\mathbf{r}) \langle q_i(t) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \mu''_i(\mathbf{r}) \langle q_i^2(t) \rangle + \dots \right]. \quad (3.15)$$

Dabei haben wir auf der rechten Seite den unteren Index $\{q_i\}$ an den Mittelungskammern weggelassen. Entsprechende Indizes werden im Folgenden nur mit ange-

geschrieben, wenn nicht unmittelbar klar ist, welches Mittel gemeint ist. Ein identischer Ausdruck ergibt sich für die Polarisierbarkeit, indem man μ durch α ersetzt.

In Gl.(3.15) ist das Dipolmoment durch zeitabhängige Erwartungswerte $\langle q_i^n(t) \rangle$ ausgedrückt, die im Modell Brownscher Oszillatoren berechnet werden können. Dazu werden die Entwicklungen (3.13f.) in die Hamiltonfunktion (3.10) eingesetzt. Auf die i -te Koordinate q_i wirkt durch das angelegte Feld eine Kraft $f_i(t)$, die durch die negative Ableitung der Hamiltonfunktion nach q_i gegeben ist,

$$\begin{aligned} f_i(t) &= -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{ext}}}{\partial q_i} \\ &= \int d\mathbf{r} [P_1(\cos \vartheta) [\mu'_i(\mathbf{r}) + \mu''_i(\mathbf{r})q_i + \dots] E(\mathbf{r}, t)] \\ &\quad + \int d\mathbf{r} [P_2(\cos \vartheta) [\alpha'_i(\mathbf{r}) + \alpha''_i(\mathbf{r})q_i + \dots] E^2(\mathbf{r}, t)]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Anders als im Rotationsdiffusionsmodell sind die wirkenden Kräfte und damit auch die Antwortfunktionen im Oszillatormodell proportional zu Ableitungen von α und μ . Hängen permanentes Dipolmoment und Polarisierbarkeit nicht von den Normalkoordinaten ab, so verschwinden im Oszillatormodell alle Antworten gemeinsam mit den zugehörigen Kräften. Deshalb ist eine Koordinatenabhängigkeit des permanenten Dipolmoments oder der Polarisierbarkeit eine notwendige Voraussetzung für Infrarot- oder Ramanaktivität.

Wird die Orientierungsabhängigkeit mit berücksichtigt, so ist nach Gl.(3.8) der Erwartungswert (3.15) mit einem globalen Faktor $P_1(\cos \vartheta)$ zu multiplizieren (für die Polarisierbarkeit mit einem Faktor $P_2(\cos \vartheta)$) und anschliessend ein Orientierungsmittel zu berechnen. Die Orientierungsabhängigkeit ist aber für sämtliche Überlegungen im Rest dieses Kapitels irrelevant. Ihre Berücksichtigung führt in allen Antwortfunktionen nur auf unwichtige Vorfaktoren. Wir lassen deshalb im Rest dieses Kapitels die Orientierungsabhängigkeit einfach weg. Sie wird erst in Abschnitt 4.2 wieder berücksichtigt, da sie dort eine wichtige Rolle spielt.

3.4.1 Lineare Antwort im Oszillatormodell

Die lineare Antwort ist nach Definition linear im angelegten Feld, hier also von der Ordnung $\mathcal{O}(E)$. Sie wird berechnet, indem man nur die Wechselwirkung des Feldes mit dem permanenten Dipolmoment der Probe in erster Ordnung Störungsrechnung berücksichtigt. Die Wechselwirkung mit der Polarisierbarkeit trägt nicht zur linearen

Antwort bei, da diese in Störungsrechnung erster Ordnung bereits auf Antworten von der Ordnung $\mathcal{O}(E^2)$ führt, siehe Gln.(3.10) oder (3.16). Für die lineare Antwort sind das Superpositionsprinzip (2.34) sowie ein Fluktuations-Dissipations-Theorem erfüllt.

Auch die bereits angesprochene Antwort, die aus der Wechselwirkung mit der Polarisierbarkeit in erster Ordnung Störungsrechnung resultiert, erfüllt ein Fluktuations-Dissipations-Theorem sowie ein unwesentlich modifiziertes Superpositionsprinzip². Dies liegt daran, daß die beiden Beziehungen im Wesentlichen auf der Tatsache beruhen, daß eine Antwortfunktion in erster Ordnung Störungsrechnung berechnet wird. Die lineare Abhängigkeit vom Feld spielt hierbei eine geringere Rolle. Beiträge, die berechnet werden, indem die Wechselwirkung mit der Polarisierbarkeit der Probe in erster Ordnung Störungsrechnung berücksichtigt wird, werden im Folgenden als quasilineare Antworten bezeichnet.

Als Beispiel diskutieren wir die dielektrische lineare Antwort. Diese erhält man, indem man den zeitabhängigen Erwartungswert des Dipolmoments berechnet und nur die Wechselwirkung mit dem permanenten Dipolmoment berücksichtigt. Die niedrigsten nichtverschwindenden Beiträge ergeben sich aus den ersten Ableitungen μ'_i . Aus der Taylorreihe (3.15) muss dann nur der Erwartungswert

$$\langle q_i(t) \rangle = \int_0^t dt' \int dz_i \int dz'_i q_i P(z_i, t | z'_i, t') \hat{\mathcal{V}}(z'_i) f_i(t') P^{\text{eq}}(z'_i) \quad (3.17)$$

berechnet werden. Dabei ist $z_i = \{q_i, v_i\}$ und $\int dz_i$ ein entsprechendes Doppelintegral. $f_i(t')$ bezeichnet die zeitabhängige Kraft auf die Koordinate q_i . Setzt man den ersten Term aus Gl.(3.16) und den Störoperator (2.26) des Oszillatormodells ein, so erhält man³

$$\hat{\mathcal{V}}(z_i) f_i(t) = -\frac{E}{m} \int d\mathbf{r} \mu'_i(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) g^X(t) \frac{\partial}{\partial v_i}. \quad (3.18)$$

$g^X(t)$ ist dabei der zeitabhängige Teil des Felds $E(t) = E g^X(t)$. Wie in früheren Diskussionen steht der Index X für verschiedene mögliche Zeitabhängigkeiten. Mit Gl.(3.18) berechnet man die Erwartungswerte $\langle q_i(t) \rangle$, die die Form

$$\langle q_i(t) \rangle = \langle q_i^X(t) \rangle = E \int d\mathbf{r} \mu'_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} R_i^X(t) \quad (3.19)$$

²Dazu ist in Gl.(2.34) lediglich $f(t-t')$ durch $f^2(t-t')$ zu ersetzen.

³Im Sinne der Anmerkung am Ende des vorhergehenden Abschnitts lassen wir auch hier das Legendrepolynom $P_1(\cos\vartheta)$ weg.

haben. Dabei ist $R_i^X(t)$ die intrinsische⁴ Antwort der Mode i . Setzt man den Erwartungswert in die Taylorreihe (3.15) ein, so ergibt sich für das zeitabhängige Dipolmoment

$$\langle \mu(t) \rangle = \langle \mu^X(t) \rangle = E \sum_i \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_1 \mu'_i(\mathbf{r}_0) \mu'_i(\mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} R_i^X(t). \quad (3.20)$$

Die spezielle funktionelle Form von $R_i^X(t)$ hängt von der Zeitabhängigkeit des angelegten Feldes ab. Wir betrachten hier wieder die Fälle der Pulsantwort ($g^P(t) = \delta(t)$), der Stufenantwort ($g^S(t) = \Theta(t)$) und der Antwort auf ein oszillierendes Feld ($g^{AC}(t) = \exp(-i\omega t)$). Man berechnet $R_i^X(t)$ in ähnlicher Weise wie in Abschnitt 2.4 für den überdämpften Fall. Für die drei Spezialfälle findet man auf diese Art

$$R_i^P(t) = \frac{1}{m\delta_i} (e^{-\lambda_{i,2}t} - e^{-\lambda_{i,1}t}) \quad (3.21)$$

$$R_i^S(t) = \frac{1}{m\omega_i^2\delta_i} [\lambda_{i,1} (1 - e^{-\lambda_{i,2}t}) - \lambda_{i,2} (1 - e^{-\lambda_{i,1}t})] \quad (3.22)$$

$$R_i^{AC}(t) = \frac{1}{m\delta_i} \left[\frac{e^{-i\omega t} - e^{-\lambda_{i,2}t}}{\lambda_{i,2} - i\omega} - \frac{e^{-i\omega t} - e^{-\lambda_{i,1}t}}{\lambda_{i,1} - i\omega} \right]. \quad (3.23)$$

Dabei sind die Eigenwerte des Modells Brownscher Oszillatoren

$$\lambda_{i,1} = \frac{1}{2}(\gamma_i + \delta_i) \quad \text{und} \quad \lambda_{i,2} = \frac{1}{2}(\gamma_i - \delta_i) \quad (3.24)$$

$$\text{mit} \quad \delta_i = \sqrt{\gamma_i^2 - 4\omega_i^2} \quad (3.25)$$

reell im überdämpften Fall ($\gamma_i > 2\omega_i$) und komplex im unterdämpften Fall⁵ ($\gamma_i < 2\omega_i$). Solange die angelegte Kraft reell ist, sind die Antworten auch im unterdämpften Fall stets reell. Die Pulsantwort beschreibt einen biexponentiellen Zerfall (überdämpft) oder eine gedämpfte Schwingung (unterdämpft).

Der Vollständigkeit halber geben wir die linearen Antworten für die drei Zeitabhängigkeiten der Felder auch noch im überdämpften Fall $\gamma_i \gg \omega_i$ an. Man findet hier

$$R_i^P(t) = \frac{\Lambda_i}{\omega_i^2} e^{-\Lambda_i t} \quad (3.26)$$

$$R_i^S(t) = \frac{1}{\omega_i^2} (1 - e^{-\Lambda_i t}) \quad (3.27)$$

$$R_i^{AC}(t) = \frac{1}{\omega_i^2} \epsilon(\Lambda_i, \omega) (e^{-i\omega t} - e^{-\Lambda_i t}) \quad (3.28)$$

⁴Als 'intrinsische' Antwort bezeichnen wir die Antwort bis auf Vorfaktoren von der Einheit einer physikalischen Kraft.

⁵Der kritisch gedämpfte Fall $\gamma_i = 2\omega_i$ ergibt sich durch Anwendung von l'Hospitals Regel auf Gln.(3.21ff.)

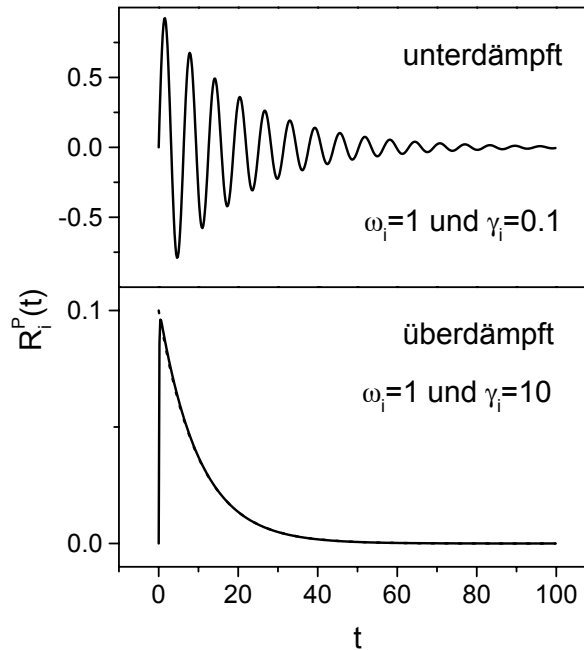


Abbildung 3.1: Die lineare Pulsantwort als Funktion der Zeit für eine unterdämpfte Mode (oben) und eine überdämpfte Mode (unten). Im überdämpften Fall ist zusätzlich gepunktet die Antwort im Ornstein-Uhlenbeck-Limit mit $\Lambda_i = 0.1$ eingezeichnet. Wegen $\gamma_i/\omega_i = 10 \gg 1$ ist diese fast nicht von der Antwort im Oszillatormodell zu unterscheiden. Allerdings beginnt die Ornstein-Uhlenbeck-Kurve anders als die Antwort im Oszillatormodell nicht bei null.

mit $\Lambda_i = \omega_i^2/\gamma_i$ und $\epsilon(\Lambda_i, \omega) = \Lambda_i/(\Lambda_i - i\omega)$.

Beispiele für über- und unterdämpfte Pulsantworten sind in Abb.(3.1) gezeigt. Im überdämpften Fall (untere Abbildung) ist zusätzlich die Antwort im Ornstein-Uhlenbeck-Limit (mit einer Rate von $\Lambda_i = \omega_i^2/\gamma_i = 0.1$) gepunktet mit eingezeichnet. In diesem Fall ist die Antwort ein monoexponentieller Zerfall, siehe Gl.(2.42). Anders als im Oszillatormodell gilt im Ornstein-Uhlenbeck-Limit $R_i^P(0) \neq 0$, was auf den fehlenden Inertialterm im Ornstein-Uhlenbeck-Modell gegenüber der Bewegungsgleichung im Oszillatormodell zurückzuführen ist, siehe Gln.(2.7) und (2.1). Dies ist ein Beispiel der Tatsache, daß das überdämpfte Ornstein-Uhlenbeck-Limit im Allgemeinen nicht ganz trivial aus dem Oszillatormodell berechnet werden kann. Hier ist meist eine systematische Entwicklung in Potenzen von γ_i^{-1} erforderlich.

Wegen der oszillierenden Form im unterdämpften Fall bietet es sich an, die Schwing-

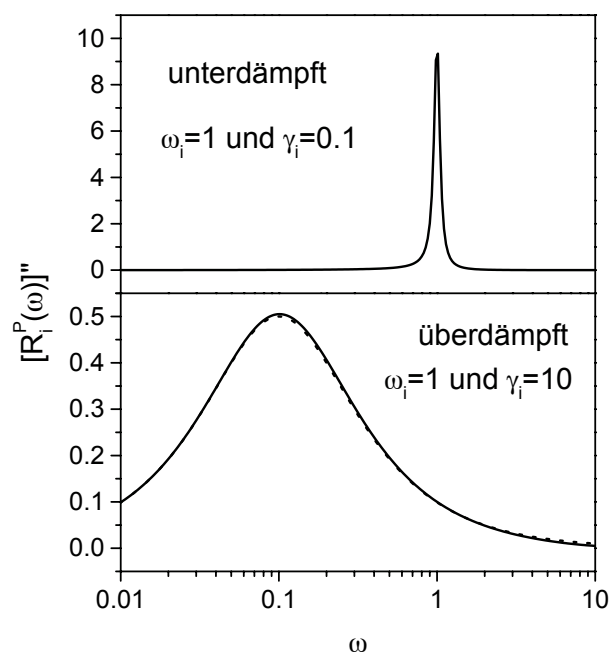


Abbildung 3.2: Die Antworten aus Abb.(3.1) in einer fouriertransformierten Darstellung (Imaginärteil).

ungsantworten in einer fouriertransformierten Darstellung zu untersuchen. Dazu berechnet man etwa im Fall der linearen Pulsantwort

$$R_i^P(\omega) = \int_0^\infty dt \exp(i\omega t) R_i^P(t). \quad (3.29)$$

Streng genommen sind Antwortfunktionen stets so zu definieren, daß $R_i^P(t) = 0$ für $t < 0$ gilt. Diese Forderung ist eine spezielle Form des Kausalitätsprinzips, nachdem die Wirkung erst nach der Ursache erfolgen kann. Formal erreicht man dies durch Multiplikation aller Antworten mit einer entsprechenden Rayleighfunktion. Um die Ausdrücke nicht unnötig zu verkomplizieren, schreiben wir in dieser Arbeit aber Antworten stets in der Form der Gln.(3.21ff.), die dann nur für $t > 0$ zu lesen sind. Dies ist der Grund, warum die untere Integralgrenze in der Fouriertransformation einer Antwort stets 0 anstelle von $(-\infty)$ ist, siehe etwa Gl.(3.29).

Abbildung (3.2) zeigt den Imaginärteil der fouriertransformierten Pulsantwort für dieselben Parameter wie in Abb.(3.1). In dieser Darstellung hat man im überdämpften und im unterdämpften Fall ein Signal in Form eines Peaks. Dieser Peak liegt im stark unterdämpften Fall bei der Eigenfrequenz der Mode, $\omega = \omega_i$, und die

zugehörige Dämpfung bestimmt die Breite des Peaks. Im stark überdämpften Fall verlieren ω_i und γ_i ihre individuelle Bedeutung, und der Peak liegt bei der Ornstein-Uhlenbeck-Rate, $\omega = \Lambda_i = \omega_i^2/\gamma_i$. Um den Verlauf der Antworten über mehrere Dekaden hinweg zu zeigen, werden außerdem hier und im Folgenden die Frequenzen auf der Ordinate logarithmisch aufgetragen. Diese Art der Darstellung wählen wir im Folgenden auch für nichtlineare (Schwingungs-)Antworten. Wie sich später anhand von Beispielen zeigen wird, hat man hier im unterdämpften Fall typischerweise eine Überlagerung von gedämpften Oszillationen. Diese verschiedenen Schwingungen sind in einer fouriertransformierten Darstellung wesentlich besser zu erkennen als in einer Darstellung in der Zeitdomäne.

Wegen der Linearität der Antworten (3.21ff.) und (3.26ff.) gelten das Superpositionsprinzip (2.34) und die daraus folgenden Beziehungen (2.35f.). Aus demselben Grund ist auch ein Fluktuations-Dissipations-Theorem in der Form (2.47) erfüllt. Davon überzeugt man sich durch Vergleich mit der Korrelationsfunktion

$$\langle q_i(t)q_i(0) \rangle = \frac{k_B T}{m\omega_i^2} \frac{1}{\delta_i} [\lambda_{i,1}e^{-\lambda_{i,2}t} - \lambda_{i,2}e^{-\lambda_{i,1}t}]. \quad (3.30)$$

im Oszillatormodell⁶. Auch diese Korrelationsfunktion berechnet man in ähnlicher Weise wie in Abschnitt 2.4. Selbstverständlich können bei der Berechnung der linearen Antwort auch höhere Ableitungen des permanenten Dipolmoments zugelassen werden. Solange die Antwort nur in erster Ordnung Störungstheorie berechnet wird und in der Korrelationsfunktion Ableitungen des Dipolmoments bis zu gleicher Ordnung berücksichtigt werden, bleibt die Gültigkeit von Superpositionsprinzip und Fluktuations-Dissipations-Theorem bestehen.

3.4.2 Nichtlineare Antworten im Oszillatormodell

Zur Berechnung nichtverschwindender nichtlinearer Antworten (im Sinne von Störungsrechnung zweiter oder höherer Ordnung) sind im harmonischen Oszillatormodell mindestens zweite Ableitungen der Dipolmomente erforderlich [55]. Als weiterer möglicher Ursprung nichtlinearer Antworten kommen Anharmonizitäten im Potential in Frage. Diese werden in diesem Abschnitt eingeführt. Außerdem wird ein Klassifizierungsschema für verschiedene Beiträge vorgestellt.

⁶Zum Nachrechnen benötigt man die Beziehung $\lambda_{i,1}\lambda_{i,2} = \omega_i^2$, die sofort aus der Definition der Eigenwerte (3.24) folgt.

Anharmonizitäten

In ähnlicher Weise wie die Taylorreihen der Dipolmomente kann auch das Potential als Taylorreihe aufgefaßt werden. Dann sind die harmonischen Terme $\propto q_i^2$ des Modells Brownscher Oszillatoren lediglich die niedrigste nichtverschwindende Ordnung in der Entwicklung einer allgemeineren Potentialfunktion. Wir führen Anharmonizitäten hier in der Form

$$V(\{q_i\}) = \sum_i m\omega_i^2 \left[\frac{1}{2}q_i^2 + \frac{\Theta_3}{3}q_i^3 + \frac{\Theta_4}{4}q_i^4 + \dots \right] \quad (3.31)$$

ein. Dabei wird angenommen, daß die Anharmonizitäten mit einem Vorfaktor ω_i^2 skalieren. Diese Wahl spielt eine (geringe) Rolle, wenn Verteilungen von Eigenfrequenzen untersucht werden. Wie in den Entwicklungen der Dipolmomente vernachlässigen wir bei den anharmonischen Beiträgen Kreuzterme $\propto q_i q_j$, und somit jegliche Art von Kopplung unter den Moden. Das anharmonische Potential (3.31) eingesetzt in die Bewegungsgleichung (2.1) der Brownschen Bewegung unter zusätzlicher Berücksichtigung eines angelegten elektrischen Feldes führt auf

$$m\ddot{q}_i + m\gamma_i\dot{q}_i + m\omega_i^2 [q_i + \Theta_3 q_i^2 + \Theta_4 q_i^3] = \Gamma_i(t) - \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{ext}}}{\partial q_i}. \quad (3.32)$$

Im Vergleich mit der gewöhnlichen Bewegungsgleichung des Oszillatormodells treten hier zum einen die (zeitunabhängigen) anharmonischen Beiträge und zum anderen die (zeitabhängige) Wechselwirkung mit dem angelegten Feld auf, in der wiederum Taylorentwicklungen für permanentes Dipolmoment und Polarisierbarkeit eingesetzt werden. All diese zusätzlichen Terme werden im Rahmen der Störungstheorie behandelt. Speziell nichtlineare Antworten setzen sich dann aus einer großen Anzahl verschiedener Beiträge zusammen.

Form nichtlinearer Antwortfunktionen

Zur Berechnung nichtlinearer Antwortfunktionen werden Störoperatoren nach Gl. (2.57) entsprechend öfters angewandt. Wenn höhere Ableitungen des Dipolmoments oder der Polarisierbarkeit betrachtet werden, müssen die Entwicklungen der Hamiltonfunktion und der Observablen bis zur gleichen Ordnung berücksichtigt werden, um alle Beiträge der entsprechenden Ordnung aufzusammeln. Etwa in der Berechnung einer quadratischen Antwort erhält man anstelle von Gl.(3.20) Ausdrücke der

Art

$$\begin{aligned} \langle \mu(t) \rangle &= E^2 \sum_i \sum_{k,l,m} \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \\ &\times \mu_i^{(k)}(\mathbf{r}_0) \mu_i^{(l)}(\mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \mu_i^{(m)}(\mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_2} R_i^{(2)}(k, l, m; t). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Dabei ist $R_i^{(2)}(k, l, m; t)$ die intrinsische quadratische Antwort, die vom Grad aller auftretenden Ableitungen sowie von der funktionellen Form des angelegten Feldes abhängt. Die Summen über (k, l, m) laufen von 1 bis zum Grad der maximal zugelassenen Ableitungen. Wird anstelle des Dipolmoments die Polarisierbarkeit berechnet, so ist $\mu_i^{(k)}(\mathbf{r}_0)$ durch $\alpha_i^{(k)}(\mathbf{r}_0)$ zu ersetzen. Wenn Antworten berechnet werden, in denen die Wechselwirkung mit der Polarisierbarkeit anstelle des Dipolmoments betrachtet wird, so treten anstelle von $\mu_i^{(l)}(\mathbf{r}_1)$ oder $\mu_i^{(m)}(\mathbf{r}_2)$ entsprechende Ableitungen der Polarisierbarkeit auf. Dann ändert sich auch der Exponent des Vorfaktors, da jede einzelne Wechselwirkung mit der Polarisierbarkeit proportional zu E^2 ist. Falls außerdem Anharmonizitäten zugelassen werden, können die Antworten zusätzlich proportional zu Θ_j mit $j = 3, 4, \dots$ sein. In all diesen Fällen sind $R_i^{(2)}(k, l, m; t)$ prinzipiell verschiedene Funktionen.

Dieses Schema setzt sich bei der Berechnung von Antwortfunktionen noch höherer Ordnung fort. Beispielsweise sind in einer kubischen Antwort insgesamt vier (verschiedene) Ableitungen von μ oder α zu berücksichtigen.

Wir diskutieren an dieser Stelle kurz den Unterschied zwischen nichtlinearen und linearen Antwortfunktionen. Die dielektrische lineare Antwort (in niedrigster Ordnung $\propto \mu'_i \mu'_i$ im Oszillatormodell) sowie die hier mit 'quasilinear' bezeichnete Antwort der Ordnung $\alpha'_i \alpha'_i$ sind bestimmt durch Zwei-Zeit-Korrelationsfunktionen. Dieser Zusammenhang beruht darauf, daß (i) Störungsrechnung erster Ordnung benutzt wird, um die Antworten zu berechnen, und daß (ii) nur die niedrigsten Terme in den Entwicklungen von permanentem Dipolmoment sowie Polarisierbarkeit berücksichtigt werden. Gilt die Bedingung (i) nicht (wie etwa für Beiträge von der Ordnung $\mu_i^{(k)} \mu_i^{(l)} \mu_i^{(m)}$, unabhängig vom Grad der auftretenden Ableitungen), oder gilt die Bedingung (ii) nicht (wie etwa für einen Term $\propto \alpha'' \alpha''$, siehe auch [56]), dann können die Antworten durch höhere Korrelationen wie etwa Vier-Zeit-Korrelationen der Art $\langle q_i(t_1) q_i(t_2) q_i(t_3) q_i(t_4) \rangle$ ausgedrückt werden. Solche Vier-Zeit-Korrelationen können allerdings im Modell Brownscher Oszillatoren (oder auch in jedem anderen Gauß-Modell [47]) in eine Summe von Produkten von Zwei-Zeit-Korrelationen zerlegt werden. Somit ist es hier möglich, die nichtlinearen Antworten mit der linearen Antwort in Beziehung zu setzen. Trotzdem ist die Zeitabhängigkeit in den nichtli-

nearen Antworten im Allgemeinen anders als die der linearen Antwort. Auf dieser Tatsache beruht die Aussage, daß durch die Messung nichtlinearer Antwortfunktionen Informationen über das System gewonnen werden können, die man durch Messung der linearen Antwort nicht erhält.

Um die vielen Beiträge zu nichtlinearen Antworten etwas überschaubarer zu machen wird im folgenden Abschnitt ein Klassifizierungsschema für die Terme vorgestellt.

Klassifizierungsschema für verschiedene Beiträge

Für eine systematische Klassifizierung aller Beiträge zu Antwortfunktionen im Oszilatormodell definieren wir ein Ordnungssystem wie folgt. In der Bewegungsgleichung (3.32) tritt die Ableitung der Hamiltonfunktion (3.10) nach den Normalkoordinaten q_i auf. Somit sind die führenden Terme in der Kraft (3.16) durch die ersten Ableitungen des Dipolmoments und der Polarisierbarkeit gegeben. Wir bezeichnen deshalb die ersten Ableitungen als nullte Ordnung, zweite Ableitungen als erste Ordnung und so weiter. Die Taylorentwicklung des Potentials wird in entsprechender Weise gezählt. Hier ist die nullte Ordnung gegeben durch das harmonische Potential mit den harmonischen Eigenfrequenzen ω_i . Kubische Anharmonizitäten $\propto \Theta_3$ werden dann als erste Ordnung, quartische Anharmonizitäten $\propto \Theta_4$ als zweite Ordnung bezeichnet. Die Ordnung eines Terms erhält man, indem man die Ordnung aller auftretenden Ableitungen des Dipolmoments addiert. Ist ein Term zusätzlich proportional zu einer der Anharmonizitäten Θ_j , so erhöht sich die Ordnung des Terms nochmals um die Ordnung der Anharmonizität.

Im Modell ungekoppelter Brownscher Oszillatoren verschwinden gewisse Beiträge. So liefert etwa eine zweite Ableitung μ_i'' (in erster Ordnung Störungsrechnung) keinen Beitrag zu dem Erwartungswert $\langle q_i(t) \rangle$, da in der Berechnung das Integral $\int dz_i q_i P^{\text{eq}}(z_i)$ auftritt. Dieses Integral verschwindet wegen der um null zentrierten symmetrischen Form der Gleichgewichtsverteilung $P^{\text{eq}}(z_i)$, siehe Gl.(A.1). In ähnlicher Weise findet man bei der Berechnung einer quadratischen Antwort keinen Beitrag $\propto \mu_i'$ zu $\langle q_i(t) \rangle$, da hier das (verschwindende) Integral $\int dz_i \frac{\partial}{\partial v_i} P^{\text{eq}}(z_i)$ auftritt.

Dieses Prinzip lässt sich mit dem oben definierten Klassifizierungsschema zu einem einfachen Abzählreim verallgemeinern. Für ungekoppelte Oszillatoren gilt, daß Antwortfunktionen, die in Störungsrechnung m -ter Ordnung berechnet werden, nied-

rigste nichtverschwindende Beiträge der Ordnung $(m-1)$ im oben definierten Klassifizierungsschema haben. Dabei verschwinden gleichzeitig alle Beiträge der Ordnung m im Klassifizierungsschema.

Wegen der allgemeinen Gültigkeit dieser Aussage sind in den Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 für lineare, quadratische und kubische Antwortfunktionen im Modell ungekoppelter Oszillatoren jeweils die niedrigsten nichtverschwindenden Beiträge zusammengefasst. Dabei wurde aus Übersichtlichkeitsgründen der Modenindex i weggelassen. Die Tabellen gelten für beliebige Ramanexperimente oder Photon-Echos. In jedem Beitrag können dabei auch in beliebiger Anzahl Ableitungen $\mu^{(k)}$ durch $\alpha^{(k)}$ ersetzt werden.

Beitrag	Ordnung
$\mu' \mu'$	0
$\mu'' \mu''$	2
$\Theta_3 \mu' \mu''$	2
$\Theta_4 \mu' \mu'$	2
...	3

Tabelle 3.1: Die niedrigsten nichtverschwindenden Beiträge zu einer linearen Antwort im Oszillatormodell. Eigentlich mit anzuschreibende Modenindizes 'i' wurden weggelassen. Hier verschwinden sämtliche Beiträge der Ordnung 1, also die Terme $\propto \mu' \mu''$ und $\propto \Theta_3 \mu'$.

Auch für nichtlineare Antwortfunktionen nehmen wir an, daß die wichtigsten Beiträge durch die niedrigste nichtverschwindende Ordnung gegeben sind, und daß weiter innerhalb jeder Ordnung nur diejenigen Terme relevant sind, in denen möglichst niedrige Ableitungen auftreten. Dieses Schema beruht auf der Annahme, daß die Taylorreihen des Dipolmoments, der Polarisierbarkeit sowie des Potentials schnell konvergieren. Zur Rechtfertigung dieses Ansatzes vergleichen wir im folgenden Abschnitt die Größenordnungen von α'_i und α''_i , von μ'_i und μ''_i sowie von Θ_3 und Θ_4 .

3.4.3 Abschätzung der beteiligten Größen

In diesem Abschnitt versuchen wir, die Größenordnung der auftretenden Ableitungen des Dipolmoments und der Polarisierbarkeit sowie der niedrigsten Anharmonizitäten abzuschätzen. Dazu werden experimentelle Daten aus dem Bereich der

Beitrag	Ordnung
$\mu''\mu'\mu'$	1
$\Theta_3\mu'\mu'\mu'$	1
$\mu''\mu''\mu''$	3
$\mu'''\mu''\mu'$	3
$\mu''''\mu'\mu'$	3
$\Theta_3\mu''\mu''\mu'$	3
$\Theta_3\mu'''\mu'\mu'$	3
$\Theta_4\mu''\mu'\mu'$	3
...	4

Tabelle 3.2: Wie in Tabelle (3.1) für eine quadratische Antwort. Hier verschwinden Beiträge der Ordnungen 0 und 2, also Terme $\propto \mu'\mu'\mu'$ und $\propto \mu''\mu''\mu'$, $\propto \mu'''\mu'\mu'$, $\propto \Theta_3\mu''\mu'\mu'$ sowie $\propto \Theta_4\mu''\mu'\mu'$.

Terahertz-Dynamik herangezogen. Die folgenden Überlegungen beziehen sich explizit auf Gläser, nicht auf unterkühlte Flüssigkeiten. Aus Übersichtlichkeitsgründen lassen wir in diesem Abschnitt den Modenindex i bei den Ableitungen weg.

Polarisierbarkeit und permanentes Dipolmoment

Die Taylorentwicklung der Polarisierbarkeit wird häufig nach dem linearen Term abgebrochen (Placzek-Näherung [57]). Eine Berücksichtigung der zweiten Ableitung α'' findet man häufig im Zusammenhang mit nichtlinearer Spektroskopie. Das liegt daran, daß, wie oben dargelegt, im Oszillatormodell Beiträge wie etwa der Term $\propto \alpha'\alpha'\alpha'$ verschwinden [58, 59].

Bei Untersuchungen der Kerreffekt-Relaxation in flüssigem Wasser [56] wurde durch Vergleich mit Modellrechnungen ein Verhältnis von $\alpha'^2/\alpha''^2 \approx 50 : 1$ gefunden. Ein ähnliches Ergebnis liefert eine Simulation der Dynamik in CS₂ [60]. Hier wurde die tensorielle Natur der Polarisierbarkeit genauer berücksichtigt als in dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten skalaren Ansatz. Ableitungen wurden über finite Differenzen berechnet. Man fand für das Verhältnis α'^2/α''^2 (in skalarer Notation) Werte zwischen (10 : 1) und (100 : 1).

Wir vernachlässigen deshalb die zweite Ableitung der Polarisierbarkeit stets im

Beitrag	Ordnung
$\mu''\mu''\mu'\mu'$	2
$\mu'''\mu'\mu'\mu'$	2
$\Theta_3\mu''\mu'\mu'\mu'$	2
$\Theta_4\mu'\mu'\mu'\mu'$	2
...	4

Tabelle 3.3: Wie in Tabelle (3.1) für eine kubische Antwort. Es verschwinden die Ordnungen 0, 1 und 3, also die Terme $\propto \mu'\mu'\mu'\mu'$ (Ordnung 0), $\propto \mu''\mu'\mu'\mu'$ und $\propto \Theta_3\mu'\mu'\mu'\mu'$ (Ordnung 1) sowie $\propto \mu''''\mu'\mu'\mu'$, $\propto \mu'''\mu''\mu'\mu'$, $\propto \mu''\mu''\mu''\mu'$, $\propto \Theta_3\mu''\mu''\mu'\mu'$, $\propto \Theta_3\mu'''\mu'\mu'\mu'$ und $\propto \Theta_4\mu''\mu'\mu'\mu'$ (Ordnung 3).

direkten Vergleich mit der ersten Ableitung. Trotzdem muss die zweite Ableitung mit in Betracht gezogen werden, wenn der Beitrag mit entsprechendem α'' ersetzt durch α' wegen der Eigenschaften des Oszillatormodells verschwindet.

Für das permanente Dipolmoment ist ein typischer Wert der ersten Ableitung $\mu' \approx 1 \text{ Db/\AA}$ [61]. Eine Abschätzung der zweiten Ableitung ist schwierig. Wir nehmen hier einfach an, daß das Konvergenzverhalten der Taylorreihe des permanenten Dipolmoments ähnlich ist wie das der Polarisierbarkeit.

Anharmonizitäten

Für die quartische Anharmonizität Θ_4 findet man durch einen Vergleich experimenteller Daten einer Vielzahl von Gläsern mit den Voraussagen des Soft-Potential-Modells [62] den Wert $\Theta_4 \approx 200 \text{ \AA}^{-2}$. Um die kubische Anharmonizität Θ_3 abzuschätzen, bietet es sich an, den Effekt der thermischen Ausdehnung zu untersuchen, da dieser aus Symmetriegründen von der quartischen Anharmonizität nicht beeinflusst wird. Die mittlere thermische Auslenkung eines anharmonischen Oszillators mit einem Potential wie in Gl.(3.31) ist $\langle q(T) \rangle = k_B T / (m\omega_i^2)$ [63]. Wir nehmen an, daß eine temperaturabhängige Gitterkonstante $a(T)$ (oder ein mittlerer Atomabstand) gegeben ist durch etwa $a(T) \approx a(T=0) + \langle q(T) \rangle$ und erhalten somit

$$\Delta a = a(T_2) - a(T_1) = \Theta_3 \frac{k_B(T_2 - T_1)}{m\omega_i^2}. \quad (3.34)$$

Man findet etwa in festem Argon (einem fcc-Kristall) eine Ausdehnung von $\Delta a \approx 0.1 \text{ \AA}$, wenn die Temperatur von 40 K auf 80 K erhöht wird [63], wobei die thermische

Ausdehnung in diesem Bereich etwa linear verläuft. Teilt man durch eine mittlere Gitterkonstante, so findet man für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten einen Wert von $\alpha_{\text{therm}} \approx 4.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Eine annehmbare Abschätzung für $m\omega_i^2$ ist $m\omega_i^2 \approx 0.2 \text{ eV}/\text{\AA}$, ebenfalls aus Referenz [62] entnommen. Setzt man diese Werte in Gl.(3.34) ein, so findet man $\Theta_3 \approx 6 \text{ \AA}^{-1}$. Vergleicht man nun die entsprechenden Ausdrücke in der Bewegungsgleichung (3.32), so ergibt sich das Verhältnis

$$(m\omega_i^2\Theta_4q_i^3)/(m\omega_i^2\Theta_3q_i^2) = (\Theta_4q_i)/\Theta_3 \approx 30 q_i/\text{\AA}. \quad (3.35)$$

Typische Werte für q_i liegen im Prozentbereich eines typischen Atomabstandes in Festkörpern, somit $q_i \approx (0.01 \dots 0.1) \text{ \AA}$. Folgt man der Argumentation soweit, dann ist der Beitrag der quartischen Anharmonizität nicht notwendig kleiner als der der kubischen. Auch ein anderer Ansatz bei der Abschätzung von Θ_3 führt auf einen ähnlichen Wert von $\Theta_3 \approx 15 \text{ \AA}^{-1}$. Hier wurden wieder experimentelle Ergebnisse mit dem Soft-Potential-Modell verglichen [62], das allerdings für eine Abschätzung von Θ_3 nicht gut geeignet ist. Trotzdem folgern wir insgesamt, daß die quartische Anharmonizität gegenüber der kubischen nicht einfach vernachlässigt werden sollte. Dieser Punkt sollte im Einzelfall berücksichtigt werden, wenn die niedrigsten Terme einer konkreten Antwortfunktion gesucht werden. Grundsätzlich können Anharmonizitäten höherer Ordnung mit spektroskopischen Techniken höherer Ordnung genauer untersucht werden [64, 65].

3.4.4 Licht-Schwingungs-Kopplung

In der linearen Antwort (3.20) tritt als Vorfaktor zur intrinsischen Antwort das Doppelintegral $\int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_1 \mu'_i(\mathbf{r}_0)\mu'_i(\mathbf{r}_1) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_1)$ auf. Betrachtet man anstelle des permanenten Dipolmoments die Polarisierbarkeit, so ergeben sich entsprechende Vorfaktoren mit μ'_i ersetzt durch α'_i . In diesem Fall ist außerdem E durch E^2 zu ersetzen, und die $R_i^X(t)$ sind andere Funktionen, da das (zeitabhängige) Feld in der entsprechenden Wechselwirkung quadratisch auftritt. In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns mit Vorfaktoren dieser Art.

In amorphen Systemen erwartet man räumliche Korrelationen der Polarisierbarkeit oder des Dipolmoments innerhalb eines gewissen Volumens, das mit der Kohärenzlänge der Moden q_i zusammenhängt. Die Ortsabhängigkeiten der Polarisierbarkeit ($\alpha'_i(\mathbf{r})$) und des Dipolmoments ($\mu'_i(\mathbf{r})$) spielen deshalb eine wichtige Rolle. Unter Verwendung von $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_1) \approx 1$ sind die Vorfaktoren jeweils das Limit $\mathbf{k} \rightarrow 0$ der Korrelationsfunktionen $\langle \alpha'_i(-\mathbf{k})\alpha'_i(\mathbf{k}) \rangle$ und $\langle \mu'_i(-\mathbf{k})\mu'_i(\mathbf{k}) \rangle$. Bei der Berechnung der

Ramanintensität in ungeordneten Festkörpern macht man üblicherweise die Annahme, daß die Kohärenzlänge der Moden klein gegenüber der Wellenlänge des Lichts ist und man vernachlässigt die Abhängigkeit sämtlicher Größen von der Polarisierung der Mode sowie des Lichts [66,67]. Völlig anders als in Kristallen hat die Korrelationsfunktion $\langle \alpha'_i(-\mathbf{k})\alpha'_i(\mathbf{k}) \rangle$ in ungeordneten Systemen ein breites und flaches Maximum um $\mathbf{k} = 0$. Aus diesem Grund gelten in amorphen Systemen die Auswahlregeln der Ramanstreuung nicht mehr [66]. Wir nehmen an, daß auch die Infrarotstreuung nach denselben Prinzipien funktioniert wie die Ramanstreuung [68]. Die obigen Korrelationsfunktionen sind dann bis auf einen Vorfaktor $|\alpha'_i|^2$ bzw. $|\mu'_i|^2$ durch die sogenannte Licht-Schwingungs-Kopplung⁷ $C(\omega_i)$ gegeben. Man hat also

$$\langle \mu'_i(-\mathbf{k})\mu'_i(\mathbf{k}) \rangle \approx |\mu'_i|^2 C(\omega_i) \quad (3.36)$$

$$\langle \alpha'_i(-\mathbf{k})\alpha'_i(\mathbf{k}) \rangle \approx |\alpha'_i|^2 C(\omega_i) \quad . \quad (3.37)$$

Läßt man bei der Berechnung der linearen Antworten $\langle \mu(t) \rangle$ oder $\langle \alpha(t) \rangle$ auch höhere Ableitungen wie μ''_i oder α''_i zu, so treten Korrelationsfunktionen wie $\langle \mu''_i(-\mathbf{k})\mu''_i(\mathbf{k}) \rangle$ oder $\langle \mu'_i(-\mathbf{k})\mu''_i(\mathbf{k}) \rangle$ auf. Für Korrelationen der zweiten Ableitungen schreiben wir im Folgenden

$$\langle \mu''_i(-\mathbf{k})\mu''_i(\mathbf{k}) \rangle \approx |\mu''_i|^2 C'(\omega_i) \quad (3.38)$$

$$\langle \alpha''_i(-\mathbf{k})\alpha''_i(\mathbf{k}) \rangle \approx |\alpha''_i|^2 C'(\omega_i) \quad . \quad (3.39)$$

Dabei ist die Funktion $C'(\omega_i)$ nicht notwendig identisch mit der Licht-Schwingungs-Kopplung $C(\omega_i)$ der ersten Ableitungen. $C(\omega_i) = C'(\omega_i)$ gilt nur, wenn die zweiten Ableitungen der Dipolmomente an die selben elasto-optischen Konstanten ankoppeln wie die ersten Ableitungen. Treten verschiedene Ableitungen in einer Korrelationsfunktion auf, so nehmen wir an, daß diese verschwindend klein ist,

$$\langle \mu_i^{(m)}(-\mathbf{k})\mu_i^{(n)}(\mathbf{k}) \rangle \approx 0 \quad (3.40)$$

$$\langle \alpha_i^{(m)}(-\mathbf{k})\alpha_i^{(n)}(\mathbf{k}) \rangle \approx 0 \quad \text{für } m \neq n, \quad (3.41)$$

weil verschiedene Ableitungen als unabhängige Größen angesehen werden. Ebenso können in einer Antwort Terme auftreten, die Ableitungen des permanenten Dipolmoments $\mu_i^{(m)}$ und der Polarisierbarkeit $\alpha_i^{(n)}$ enthalten. Auch hier nehmen wir an, daß entsprechende Korrelationen verschwinden, da permanentes Dipolmoment und Polarisierbarkeit ebenfalls als unabhängige Größen angesehen werden,

$$\langle \mu_i^{(m)}(-\mathbf{k})\alpha_i^{(n)}(\mathbf{k}) \rangle \approx 0. \quad (3.42)$$

⁷In der Literatur findet man den Begriff 'light-to-vibration coupling'.

In der Berechnung von nichtlinearen Antwortfunktionen (Störungsrechnung zweiter oder höherer Ordnung) schließlich treten Korrelationen von entsprechend mehr Variablen auf, wie etwa die Drei-Punkt-Korrelation in Gl.(3.33) für eine quadratische Antwort. Solche Ausdrücke sind normalerweise extrem schwer zu berechnen. Wir nehmen hier an, daß das erzeugende Funktional für die Korrelationen gaußförmig ist. Im Falle harmonischer Schwingungen ist diese Annahme exakt. Andernfalls resultiert sie aus einem mean-field-Ansatz für die räumlichen Korrelationen. Dann können höhere Korrelationen in eine Summe aus Produkten von Zwei-Punkt-Korrelationen faktorisiert werden. Für jede dieser Zwei-Punkt-Korrelationen werden anschließend die obigen Annahmen verwendet. Mit Gln.(3.40)-(3.42) können in nichtlinearen Antwortfunktionen diverse Beiträge vernachlässigt werden.

Die Funktion $C(\omega_i)$ wurde für Schwingungen in ungeordneten Festkörpern im Rahmen verschiedener Modelle berechnet. Dabei findet man Potenzgesetze $C(\omega_i) \propto \omega_i^n$ mit Exponenten von $n = 0$ im Soft-Potential-Modell [69] bis $n = 2$ im harmonischen Modell⁸ [67]. Von experimenteller Seite kann $C(\omega_i)$ durch einen Vergleich von Raman- und Neutronenstreuungs-Intensitäten gemessen werden. Hier findet man häufig $n = 1$ [70] oder auch nichtganzzahlige Werte [71]. Auch ein nichtverschwindendes Limit für $\omega_i \rightarrow 0$ wurde gemessen [72, 73]. An dieser Stelle sei auch erwähnt, daß in einem Silikat-Glas eine explizite \mathbf{k} -Abhängigkeit der Ramanintensität gefunden wurde [74]. In den folgenden Berechnungen setzen wir $C(\omega_i) \propto \omega_i^n$ und lassen die Werte $n = 0, 1, 2$ zu, um ein möglichst breites Spektrum an verschiedenen Modellen abzudecken.

Weiter vernachlässigen wir die Modenabhängigkeit der Vorfaktoren und schreiben somit

$$\langle \alpha'(-\mathbf{k})\alpha'(\mathbf{k}) \rangle \approx |\alpha'|^2 C(\omega_i) \quad (3.43)$$

$$\langle \mu'(-\mathbf{k})\mu'(\mathbf{k}) \rangle \approx |\mu'|^2 C(\omega_i) \quad \text{mit } C(\omega_i) = \omega_i^n. \quad (3.44)$$

Wir halten zusätzlich fest, daß die räumliche Korrelation für unabhängige Teilchen verschwindet. Dann vereinfacht sich der Zusammenhang zwischen den intrinsischen Antworten und der Polarisation. In diesem Fall ist $C(\omega_i) = C'(\omega_i) = 1$ und es treten nur die Vorfaktoren $|\mu'_i|$ bzw. $|\mu''_i|$ auf.

⁸Werden die Schwingungen als quasiharmonisch angesehen, so ist die Korrelationsfunktion $\langle \mu'_i(-\mathbf{k})\mu'_i(\mathbf{k}) \rangle \propto \mathbf{k}^2$. Die Annahme einer linearen Dispersionsrelation führt dann im Martin-Brenig-Modell auf $C(\omega_i) \propto \omega_i^2$.

3.4.5 Makroskopisches System

Bisher wurden die Antworten einzelner (Schwingungs-) Moden diskutiert. Um die Antwort eines makroskopischen Systems, konkret etwa eines Glases, im Oszillatormodell zu berechnen, müssen Annahmen über die Verteilung der Parameter des Modells getroffen werden. Diese Parameter sind im einzelnen die (harmonische ungedämpfte) Eigenfrequenz ω_i , die Dämpfung der einzelnen Moden γ_i und die Anharmonizitäten Θ_k mit $k = 2, 3, \dots$.

Für die Anharmonizitäten wurde bereits in der Bewegungsgleichung (3.32) angenommen, daß diese mit einem Vorfaktor ω_i^2 skalieren. Sofern genauere Details über die Anharmonizitäten eines konkreten Systems bekannt sind, stellt eine andere Wahl für die Modenabhängigkeit der Anharmonizitäten in der Berechnung von Antwortfunktionen keinerlei Problem dar. In den nachfolgenden Modellrechnungen werden jedoch die Θ_k stets als Konstanten angesehen.

Somit sind lediglich Verteilungsfunktionen für Eigenfrequenzen und Dämpfungskonstanten zu wählen. Eine Verteilung von Eigenfrequenzen $g(\omega_i)$ entspricht einer (Schwingungs-) Zustandsdichte. Die einfachste naheliegende Wahl ist von der Form

$$g(\omega_i) = \frac{m+1}{\omega_c^{m+1}} \omega_i^m \Theta(\omega_c - \omega_i). \quad (3.45)$$

Eine Debye-Zustandsdichte erhält man mit $m = 2$, der Wert $m = 4$ resultiert beispielsweise aus dem Soft-Potential-Modell. Die Zustandsdichte wird bei der Debye-Frequenz ω_c abgeschnitten. Selbstverständlich ist eine realistischere Form der Zustandsdichte denkbar, die etwa einen Bosonpeak in irgendeiner Form enthalten oder einen analytischen Abfall bei hohen Frequenzen haben kann. Der Einfluss solcher Verfeinerungen auf die folgenden Diskussionen ist aber sehr gering.

Die Dämpfung der Terahertz-Schwingungen in ungeordneten Systemen hängt mit der Eigenfrequenz der Moden zusammen. Dieser Zusammenhang kann beispielsweise durch inelastische Röntgenstreuung untersucht werden [75–77]. Hier mißt man den dynamischen Strukturfaktor $S(Q, \omega)$, aus dem man die Abhängigkeit der Dämpfung vom Streuvektor Q erhält. Typisch findet man für kleine Q eine Proportionalität von Dämpfungskonstante und Q^2 , die für größere Q nicht mehr gilt. Da die Dispersion im Bereich kleiner Q linear ist, $\omega_i \propto Q$, hat man dort etwa eine quadratische Abhängigkeit der Dämpfung von der Eigenfrequenz, $\gamma_i = \gamma_i(\omega_i) \approx b\omega_i^2$. Gibt man Frequenzen und Dämpfungskonstanten in Einheiten von meV an, so ist ein typischer Vorfaktor $b \approx 0.1 \text{ meV}^{-1}$. Einige Werte aus der Literatur sind $b \approx 0.12 \text{ meV}^{-1}$ in

Glycerol [75], $b \approx 0.06 \text{ meV}^{-1}$ in Silikatglas [76] oder $b \approx 0.17 \text{ meV}^{-1}$ in amorphem Selen [77]. Eine quadratische Abhängigkeit der Dämpfung von den Eigenfrequenzen wurde in amorphem Selen auch in Bereichen jenseits der linearen Dispersion gefunden.

Neben den unterdämpften Oszillationen spielt im Terahertz-Bereich auch überdämpfte Bewegung eine wichtige Rolle. Etwa beim Anfitzen von experimentellen Ramanstreuungs-Daten benötigt man ebenso über- wie unterdämpfte Antwortfunktionen, beispielsweise in flüssigem CCl_4 [78]. Wir diskutieren deshalb im Folgenden stets auch das überdämpfte Limit von Antwortfunktionen.

Nach der Wahl einer Zustandsdichte $g(\omega_i)$ und einer frequenzabhängigen Dämpfung $\gamma_i(\omega_i)$ berechnet man die lineare dielektrische Antwort eines makroskopischen Systems gemäß

$$\begin{aligned} R^X(t) &= \int d\omega_i \int d\gamma_i g(\omega_i) \delta(\gamma_i - \gamma_i(\omega_i)) R_i^X(t) \\ &= \int d\omega_i g(\omega_i) R_i^X(t) \quad \text{mit} \quad R_i^X(t) = R_i^X(\omega_i, \gamma_i(\omega_i), t). \end{aligned} \quad (3.46)$$

Dabei ersetzt das Integral über die Zustandsdichte die Summation über die Moden, wie sie etwa in Gl.(3.20) auftritt. Während der Integration ist in $R_i^X(t)$ jeweils die frequenzabhängige Dämpfung $\gamma_i = \gamma_i(\omega_i)$ einzusetzen. In analoger Weise berechnet man nichtlineare Antworten eines makroskopischen Systems aus den intrinsischen nichtlinearen Antworten der einzelnen Moden. Man erhält fouriertransformierte Antworten, wenn $R_i^X(t)$ durch die fouriertransformierten $R_i^X(\omega)$ ersetzt werden.

Das so definierte Modell eines makroskopischen Systems ist seiner Natur nach heterogen, da die intrinsischen Antworten von Moden unterschiedlicher Eigenfrequenz und Dämpfung zur Gesamtantwort superponieren. Im Fall der Schwingungen ist ein alternativer homogener Ansatz schwer vorstellbar.

Dielektrischer Verlust

Als Beispiel für die Antwort eines makroskopischen Systems untersuchen wir den dielektrischen Verlust $\varepsilon''(\omega)$ im Oszillatormodell. Dieser ist gegeben durch den Imaginärteil der fouriertransformierten linearen Pulsantwort,

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\rho}{\varepsilon_0 E} \langle \mu^P(\omega) \rangle'' . \quad (3.47)$$

Dabei ist ε_0 die Permittivität des freien Raums und ρ ein inverses Einheitvolumen, das gemäß $P^P(t) = \rho \langle \mu^P(t) \rangle$ zwischen dem (zeitabhängigen) Erwartungswert des Dipolmoments (lineare Pulsantwort) und der zugehörigen Polarisation $P^P(t)$ vermittelt. Einsetzen der fouriertransformierten Gl.(3.20) ergibt

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \sum_i \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_1 \mu'_i(\mathbf{r}_0) \mu'_i(\mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} R_i^P(\omega)'' . \quad (3.48)$$

Mit Hilfe der Licht-Schwingungs-Kopplung schreiben wir die räumliche Korrelation als

$$\int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_1 \mu'_i(\mathbf{r}_0) \mu'_i(\mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} \approx |\mu'|^2 C(\omega_i) . \quad (3.49)$$

Weiter wird wie im vorhergehenden Abschnitt die Summe über die Moden i durch ein Integral über die Verteilungsfunktion der Eigenfrequenzen ersetzt. Wir nehmen hier an, daß die Dämpfung für alle Moden gleich ist, $\gamma_i = \gamma$. Dies steht zwar im Widerspruch zu den oben aufgeführten experimentellen Befunden bezüglich der Frequenzabhängigkeit der Dämpfung, spielt aber hier keine große Rolle. Zudem hat die Wahl einer konstanten Dämpfung für alle Moden den Vorteil, daß beim Durchlaufen der Verteilung ein Übergang zwischen überdämpften (kleine ω_i) und unterdämpften Moden (große ω_i) stattfindet. Mit der fouriertransformierten intrinsischen Pulsantwort (3.21) ergibt sich der dielektrische Verlust

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\rho}{\varepsilon_0 m} |\mu'|^2 \int d\omega_i g(\omega_i) C(\omega_i) \frac{\gamma \omega}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + (\gamma \omega)^2} . \quad (3.50)$$

Im Limes verschwindender Dämpfung $\gamma \rightarrow 0$ geht der Bruch in eine Deltafunktion über und man hat $\varepsilon''(\omega) = \pi/2 \rho (\varepsilon_0 m)^{-1} |\mu'|^2 g(\omega) C(\omega) / \omega$. Der dielektrische Verlust ist dann direkt proportional zur Ramanintensität bis auf den Bosefaktor. Unter der Annahme der Potenzgesetze $g(\omega_i) \propto \omega_i^m$ und $C(\omega_i) = \omega_i^n$ ist dann $\varepsilon''(\omega) \propto \omega^{m+n-1}$. Im Fall endlicher Dämpfung γ ergibt sich für sehr kleine Frequenzen $\varepsilon''(\omega) \propto \omega$. Bei größeren $\omega > \gamma$ geht dieses Verhalten wieder über in $\varepsilon''(\omega) \propto \omega^{m+n-1}$. Wegen des Abschneidens der Zustandsdichte bei der Debyefrequenz ist für $\omega > \omega_c$ der dielektrische Verlust $\varepsilon''(\omega) \propto \omega^{-1}$ im überdämpften Fall und $\varepsilon''(\omega) \propto \omega^{-3}$ im unterdämpften Fall.

In Abbildung (3.3) ist der dielektrische Verlust als Funktion der skalierten Frequenz ω/ω_c mit $\omega_c = 10$ gezeigt. Es ist $m = 2$ (Debye-Zustandsdichte) und $n = 1$ gesetzt. Für die verschiedenen Kurven wurden die Werte $\gamma = 0, 0.01, 0.1, 1, 100$ (von unten nach oben) gewählt. Im ungedämpften Fall ist der dielektrische Verlust bei

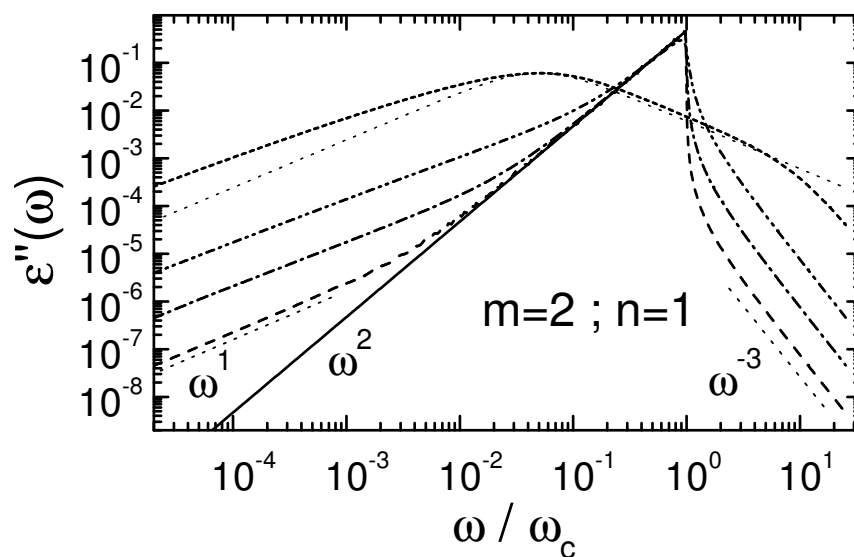


Abbildung 3.3: Der dielektrische Verlust eines Systems mit Debye-Zustandsdichte ($m = 2, \omega_c = 10$) und linearer Licht-Schwingungs-Kopplung ($n = 1$). Für die verschiedenen Kurven wurde jeweils eine frequenzunabhängige Dämpfungskonstante $\gamma_i = \gamma$ gewählt. Die Werte im einzelnen sind $\gamma = 0, 0.01, 0.1, 1, 100$ von unten nach oben. Es wurden jeweils die Vorfaktoren $\rho / (m\epsilon_0) |\mu'|^2 = 1$ gesetzt. Man beachte, daß im Fall $\gamma = 100$ (oberste Kurve) die Bewegung für sämtliche Moden in der Verteilung stark überdämpft ist. Zum Vergleich ist der dielektrische Verlust einer Debye-Relaxation mit eingezeichnet (dünne gepunktete Linie).

der Debyefrequenz singulär, was auf das Abschneiden der Zustandsdichte zurückzuführen ist. Bei der obersten Kurve $\gamma = 100$ sind sämtliche Moden in der Verteilung überdämpft. Die oben erwähnten Potenzgesetze sind durch Linien angedeutet. Weiter ist der dielektrische Verlust einer Debyerelaxation $\varepsilon_D''(\omega) \propto \gamma\omega/(\gamma^2 + \omega^2)$ mit eingezeichnet (dünne gepunktete Linie). Deren Verhalten ist $\varepsilon_D''(\omega) \propto \omega/\gamma$ für kleine ω und $\varepsilon_D''(\omega) \propto \gamma/\omega$ für große ω . An dem sublinearen Anstieg der obersten Kurve erkennt man die Verteilung der Relaxationszeiten.

Kapitel 4

Nichtlineare Experimente im Terahertz-Bereich

In diesem Kapitel untersuchen wir die Antwortfunktionen zweier spezieller nichtlinearer Experimente, zum einen nichtresonantes Lochbrennen, zum anderen den dynamischen Kerreffekt. Das grundsätzliche Ziel ist in beiden Fällen eine frequenzselektive Anregung von dynamischen Prozessen im Terahertz-Bereich. Dies soll jeweils durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes an die Probe erreicht werden, dessen Frequenz im Terahertz-Bereich liegt. Dabei soll die Probe ein amorpher Festkörper (Glas) sein. Entsprechend werden durch das Feld kollektive Schwingungen im Bereich des Bosonpeaks angeregt. Die zentrale Fragestellung bei den Untersuchungen ist, ob eine frequenzselektive Anregung auch im Bereich der Schwingungsdynamik möglich ist. Ist dies gegeben, so können durch Variation der Pumpfrequenz gezielt einzelne Bereiche des Schwingungsspektrums angesprochen werden.

4.1 Nichtresonantes Lochbrennen im Terahertzbereich

4.1.1 Modell Brownscher Oszillatoren für nichtresonantes Lochbrennen

Beim Lochbrennen berücksichtigen wir nur die Wechselwirkung des angelegten Feldes mit dem permanenten Dipolmoment der Probe, nicht die mit der Polarisierbarkeit. Die folgenden Berechnungen gelten somit für polare, aber nicht polarisierbare Medien. Aus der Hamiltonfunktion (3.10) ist dann nur der erste Term relevant. Weil die Orientierungsabhängigkeit in diesem Abschnitt keinerlei Rolle spielt, lassen wir außerdem den Faktor $P_1(\cos \vartheta)$ in der Hamiltonfunktion weg.

Der zeitliche Verlauf des angelegten Feldes ist durch den Feldzyklus des nichtresonanten Lochbrennens (Abb. 1.6) gegeben. Man legt zunächst ein starkes Wechselfeld der Form

$$E(\mathbf{r}, \tau) = E_P \exp(i\mathbf{k}_P \mathbf{r}) \sin \Omega \tau \quad 0 < \tau < t_p = \frac{2\pi N}{\Omega} \quad (4.1)$$

an die Probe an. Amplitude und Wellenvektor des Pumpfeldes werden mit E_P und \mathbf{k}_P bezeichnet. Das Pumpfeld liegt für die Dauer t_p an, die so gewählt ist, daß die Anzahl N der durchlaufenen Zyklen ganzzahlig ist. Es folgt eine Wartezeit der Dauer t_w ohne äußeres Feld,

$$E(\mathbf{r}, \tau) = 0 \quad t_p < \tau < t_p + t_w. \quad (4.2)$$

Schließlich wird ein Messfeld der Stärke E_M angelegt. Dabei unterscheiden wir zwischen drei verschiedenen möglichen Messprozeduren, nämlich einem Puls, einer Stufe oder einem Wechselfeld. Mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_M des Messfeldes hat man also wahlweise

$$E(\mathbf{r}, t) = E_M \exp(i\mathbf{k}_M \mathbf{r}) \Theta(t) \quad (4.3)$$

$$\text{oder} \quad E(\mathbf{r}, t) = E_M \exp(i\mathbf{k}_M \mathbf{r}) \delta(t) \quad (4.4)$$

$$\text{oder} \quad E(\mathbf{r}, t) = E_M \exp(i\mathbf{k}_M \mathbf{r}) \exp(-i\omega t). \quad (4.5)$$

Man beachte, daß die Zeitvariable t so definiert ist, daß $t = 0$ zum Beginn der Messprozedur gilt, siehe auch Abb.(1.6).

Beim Lochbrennen misst man die zeitabhängige Polarisierung $P^*(t)$ der Probe. Der Asterix soll dabei kennzeichnen, daß die Probe vor dem Messen durch das Pumpfeld

aus dem Gleichgewicht gebracht wurde. Unter Verwendung der Taylorentwicklung des Dipolmoments (3.13) erhält man

$$\begin{aligned} P^*(t) &= \rho \langle \mu(t) \rangle \\ &= \rho \int d\mathbf{r} \left[\mu_0(\mathbf{r}) + \sum_i \mu'_i(\mathbf{r}) \langle q_i(t) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \mu''_i(\mathbf{r}) \langle q_i^2(t) \rangle + \dots \right]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Wie bei der Hamiltonfunktion lassen wir die Orientierungsabhängigkeit in Form eines globalen Vorfaktors $P_1(\cos \vartheta)$ weg. Im Folgenden ist die Ordnung $\mathcal{O}(E_P^2 E_M)$ von $P^*(t)$ relevant, die wir mit $\Delta P^X(t)$ bezeichnen. Der Index $X = P, S$ oder AC steht dabei für die spezielle funktionelle Form des Messfelds (Puls, Stufe oder Wechselfeld). Die nichtlineare Antwort $\Delta P^X(t)$ ist die eigentliche Messgröße beim Lochbrennen. Der im Experiment üblicherweise durchgeführte Phasenzzyklus [24, 25] ist so konstruiert, daß diese Ordnung extrahiert wird. Im Experiment sollte sichergestellt werden, daß das Signal tatsächlich diese Feldabhängigkeiten aufweist.

Der feldunabhängige erste Term in (4.6) trägt zu $\Delta P^X(t)$ nicht bei. Somit ist eine Unterteilung von $\Delta P^X(t)$ in Beiträge der einzelnen Moden möglich,

$$\Delta P^X(t) = \sum_i \Delta P_i^X(t). \quad (4.7)$$

Die Beiträge der einzelnen Moden $\Delta P_i^X(t)$ zur Modifikation $\Delta P^X(t)$ sind kubische Antworten. Nach Abschnitt 3.4.2 setzen sie sich deshalb in niedrigster nichtverschwindender Ordnung aus den drei Beiträgen¹ $\propto \Theta_4 \mu'_i \mu'_i \mu'_i \mu'_i$, $\propto \mu''_i \mu''_i \mu'_i \mu'_i$ und $\propto \Theta_3 \mu''_i \mu'_i \mu'_i \mu'_i$ zusammen. Wir bezeichnen die zugehörigen Polarisierungen im Folgenden mit ΔP_i^X , $\Delta P_{i,\text{harm}}^X$ und $\Delta P_{i,\text{mix}}^X$. Durch den Formalismus der Störungsrechnung dritter Ordnung sind die drei Beiträge jeweils proportional zu Vorfaktoren der Art

$$\Delta P_i^X \propto \int d\mathbf{R} \mu'_i(\mathbf{r}_0) \mu'_i(\mathbf{r}_1) \mu'_i(\mathbf{r}_2) \mu'_i(\mathbf{r}_3) e^{i[\mathbf{k}_M \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_P (\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3)]} \quad (4.8)$$

$$\Delta P_{i,\text{harm}}^X \propto \int d\mathbf{R} \mu'_i(\mathbf{r}_0) \mu''_i(\mathbf{r}_1) \mu''_i(\mathbf{r}_2) \mu'_i(\mathbf{r}_3) e^{i[\mathbf{k}_M \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_P (\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3)]} \quad (4.9)$$

$$\Delta P_{i,\text{mix}}^X \propto \int d\mathbf{R} \mu'_i(\mathbf{r}_0) \mu''_i(\mathbf{r}_1) \mu'_i(\mathbf{r}_2) \mu'_i(\mathbf{r}_3) e^{i[\mathbf{k}_M \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_P (\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3)]}. \quad (4.10)$$

Dabei ist $\int d\mathbf{R}$ eine Kurzschreibweise für das Vierfachintegral $\int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3$. Streng genommen können die zweiten Ableitungen bei $\Delta P_{i,\text{harm}}^X$ und bei $\Delta P_{i,\text{mix}}^X$ auch

¹Den in Tabelle 3.1 zusätzlich aufgelisteten Term $\propto \mu'''_i \mu'_i \mu'_i \mu'_i$ lassen wir gleich weg, da hier eine dritte Ableitung auftritt, die als klein angenommen wird.

an anderer Stelle stehen. Dies spielt aber für die folgenden Überlegungen keine Rolle. Wichtig ist lediglich, daß in $\Delta P_{i,\text{harm}}^X$ genau zwei zweite und zwei erste Ableitungen und in $\Delta P_{i,\text{mix}}^X$ genau eine zweite Ableitung und drei erste Ableitungen auftreten. Alle obigen Vier-Punkt-Korrelationen werden in Zwei-Punkt-Korrelationen faktorisiert und anschließend durch die Licht-Schwingungs-Kopplung genähert. Im Falle von $\Delta P_{i,\text{mix}}^X$ tritt dann in jedem Produkt von Zwei-Punkt-Korrelationen mindestens ein Faktor auf, in dem erste und zweite Ableitungen des Dipolmoments miteinander korreliert werden. Mit der Annahme (3.40), daß diese gemischten Korrelationen klein sind, erhält man

$$\Delta P_{i,\text{mix}}^X \approx 0. \quad (4.11)$$

In den beiden verbleibenden Termen erhält man dagegen nach der Faktorisierung mit den Annahmen aus Abschnitt 3.4.4 anstelle der obigen Vierfachintegrale

$$\Delta P_i^X \propto 3|\mu'_i|^4 C^2(\omega_i) \quad (4.12)$$

$$\Delta P_{i,\text{harm}}^X \propto |\mu'_i|^2 |\mu''_i|^2 C(\omega_i) C'(\omega_i). \quad (4.13)$$

Wir schreiben die beiden Beiträge zur nichtlinearen Modifikation unter Verwendung der Licht-Schwingungs-Kopplung in der Form

$$\Delta P_i^X(t) = -\frac{3}{2} \frac{\rho}{m^3} \Theta_4 E_P^2 E_M |\mu'_i|^4 3C^2(\omega_i) \Delta R_i^X(t, t_w, t_p) \quad (4.14)$$

$$\Delta P_{i,\text{harm}}^X(t) = \frac{\rho}{m^3} E_P^2 E_M |\mu'_i|^2 |\mu''_i|^2 C(\omega_i) C'(\omega_i) \Delta R_{i,\text{harm}}^X(t, t_w, t_p). \quad (4.15)$$

Die Summe über die Moden in Gl.(4.7) ersetzen wir wie in Abschnitt 3.4.5 durch ein Integral über eine Zustandsdichte von Eigenfrequenzen $g(\omega_i)$. Die makroskopische nichtlineare Polarisation in der Ordnung $\mathcal{O}(E_P^2 E_M)$ setzt sich dann zusammen aus den zwei Beiträgen

$$\Delta P^X(t) = \int d\omega_i g(\omega_i) \Delta P_i^X(t) \quad (4.16)$$

$$\Delta P_{\text{harm}}^X(t) = \int d\omega_i g(\omega_i) \Delta P_{i,\text{harm}}^X(t). \quad (4.17)$$

4.1.2 Form der nichtlinearen Modifikation

In diesem Abschnitt diskutieren wir die intrinsischen nichtlinearen Antworten in den Gln.(4.14f.). Die Berechnung der kubischen Antworten ist relativ aufwendig.

In Anhang B wird skizziert, wie man die nachfolgenden Ausdrücke für die nicht-lineare Antwort erhält. Um die Diskussion einigermaßen übersichtlich zu halten, beschränken wir uns hier zunächst auf $\Delta R_i^X(t, t_w, t_p)$. Hier findet man

$$\Delta R_i^X(t, t_w, t_p) = \left[\frac{\omega_i^2}{\delta_i^3} \right] \left\{ \begin{aligned} & e^{-2\lambda_{i,2}t_w} [\hat{\chi}_{i,2}(\Omega)]^2 h^X(\lambda_{i,1}, \lambda_{i,2}; t) \\ & - e^{-2\lambda_{i,1}t_w} [\hat{\chi}_{i,1}(\Omega)]^2 h^X(\lambda_{i,2}, \lambda_{i,1}; t) \\ & - e^{-(\lambda_{i,1}+\lambda_{i,2})t_w} [\hat{\chi}_{i,1}(\Omega)\hat{\chi}_{i,2}(\Omega)] g^X(\lambda_{i,1}, \lambda_{i,2}; t) \end{aligned} \right\} \quad (4.18)$$

mit

$$\hat{\chi}_{i,\alpha}(\Omega) = \frac{\Omega}{\lambda_{i,\alpha}^2 + \Omega^2} (1 - e^{-\lambda_{i,\alpha}t_p}) \quad ; \quad \alpha = 1, 2. \quad (4.19)$$

Dabei sind $\lambda_{i,k}$ die Eigenwerte des Oszillatormodells (3.24) und $\delta_i = (\lambda_{i,1} - \lambda_{i,2})$. Die Funktionen $h^X(\lambda_{i,1}, \lambda_{i,2}; t)$ und $g^X(\lambda_{i,1}, \lambda_{i,2}; t)$ sind je nach Messprozedur verschiedene Linearkombinationen von (im unterdämpften Fall komplexen) Exponentialfunktionen in der Zeit, die in Anhang C angegeben sind. Durch die Struktur von Gl.(4.18) ist sichergestellt, daß die Antwort auch im unterdämpften Fall stets reell ist, solange die angelegten Felder reell sind.

Für kleine sowie für große Pumpfrequenzen verschwindet die Modifikation, da die Funktionen $\hat{\chi}_{i,\alpha}(\Omega)$ in diesen Fällen $\propto \Omega$ (kleine Ω) bzw. $\propto \Omega^{-2}$ (große Ω) sind. Dies ist ähnlich wie in Ref. [34]. Während der Wartezeit relaxieren die nicht-linearen Antworten gemäß $e^{-2\lambda_{i,\alpha}t_w}$. Der Punkt ist deswegen von Interesse, weil in Lochbrennexperimenten auf langen Zeitskalen mehrfach eine überraschende Wartezeitabhängigkeit beobachtet wurde [32]. Man fand hier, daß die Relaxation während der Wartezeit um etwa einen Faktor 10 langsamer verläuft als während der Messzeit. Ein solches Verhalten erhält man im Modell nur, wenn zusätzliche Relaxationsmechanismen während der Wartezeit zugelassen werden [34].

Anhand der Funktionen im Anhang sieht man weiter, daß die Modifikationen für endliche Dämpfung γ_i sowohl für $t = 0$ als auch für $t \rightarrow \infty$ verschwinden, also von transienter Natur sind. Damit gibt es im Gegensatz zur linearen Stufen- oder AC-Antwort keinen stationären Zustand, der die Festlegung eines Zeitfensters zur Messung gestattet. Es bietet sich deshalb an, die fouriertransformierte Pulsantwort zu betrachten. Diese ist mit dem Resultat einer Messung bei angelegtem Wechselfeld im Sinne von Gl.(2.36) nicht identisch, wovon man sich durch Nachrechnen überzeugen kann. Ebenso wenig gilt für die Modifikationen $\Delta R_i^P(t, t_w, t_p)$ und $\Delta R_i^S(t, t_w, t_p)$ der Zusammenhang (2.35) zwischen linearer Puls- und Stufenantwort [79, 80].

Im überdämpften Ornstein-Uhlenbeck-Limit ($\gamma_i \gg \omega_i$) ergeben sich aus den obigen Ausdrücken die nichtlinearen Antworten²

$$\Delta R_i^P(t, t_w, t_p) = \frac{\Lambda_i}{\omega_i^6} A_i(\Omega) e^{-2\Lambda_i t_w} (1 - e^{-2\Lambda_i t}) e^{-\Lambda_i t} \quad (4.20)$$

$$\Delta R_i^S(t, t_w, t_p) = \frac{1}{\omega_i^6} A_i(\Omega) e^{-2\Lambda_i t_w} (1 - e^{-\Lambda_i t})^2 e^{-\Lambda_i t} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \Delta R_i^{AC}(t, t_w, t_p)'' &= \frac{1}{\omega_i^6} A_i(\Omega) e^{-2\Lambda_i t_w} \epsilon''(\omega) \\ &\times \left[2\Lambda_i e^{-2\Lambda_i t} \frac{\sin \omega t}{\omega} + (e^{-3\Lambda_i t} - e^{-\Lambda_i t}) \right] \end{aligned} \quad (4.22)$$

mit der pumpfrequenzabhängigen Amplitudenfunktion

$$A_i(\Omega) = [\epsilon(\Lambda_i, \Omega)]^2 (1 - e^{-\Lambda_i t_p})^2. \quad (4.23)$$

Die Pumpfrequenzabhängigkeit der nichtlinearen Antworten spielt eine wichtige Rolle im Zusammenhang mit frequenzselektiven Anregungen aus einer Verteilung von Moden. Dies ist nur möglich, wenn jede einzelne Mode für eine bestimmte Pumpfrequenz ihre maximale Anregung erfährt. Im überdämpften Limit wird die Pumpfrequenzabhängigkeit durch die Funktion $A_i(\Omega)$, oder im Wesentlichen³ durch die Verlustfunktion $\epsilon(\Lambda_i, \Omega)'' = \Lambda_i \Omega / (\Lambda_i^2 + \Omega^2)$ bestimmt. Das in allen Antworten auftretende Produkt $E_p^2 [\epsilon(\Lambda_i, \Omega)]^2$ ist in etwa die vom System pumpfrequenzabhängig absorbierte Energie. Die Amplitude der intrinsischen überdämpften Antworten wird groß, wenn die Pumpfrequenz $\Omega \approx \Lambda_i$ ist. Diese Eigenschaft ermöglicht in einer Verteilung von Eigenfrequenzen eine frequenzselektive Anregung, wie nachfolgend demonstriert wird. Entsprechendes gilt auch im unterdämpften Fall. Die dielektrischen Verlustfunktionen in den Gln.(4.20f.) resultieren aus dem überdämpften Limit der Funktionen $\hat{\chi}_{i,\alpha}(\Omega)$ in Gl.(4.18). Die Pumpfrequenzabhängigkeit ist im unterdämpften Fall nicht so einfach zu diskutieren wie im überdämpften Fall, da $\hat{\chi}_{i,\alpha}(\Omega)$ komplexwertige Funktionen sind und erst die Summe aller Terme in Gl.(4.18) die

²Wir geben im überdämpften Limit nur noch den Imaginärteil von $\Delta R_i^{AC}(t, t_w, t_p)$ an, der die Antwort auf ein Messfeld der Form $E_M(t) = -E_M \sin(\omega t)$ ist. Die Tatsache, daß diese Antwort aus dem Imaginärteil der Antwort auf ein komplexes Feld der Form $E_M(t) = E_M \exp(-i\omega t)$ resultiert, beruht darauf, daß das Messfeld nur linear in die spezielle hier betrachtete nichtlineare Antwort eingeht.

³Eine zusätzliche Pumpfrequenzabhängigkeit tritt in den Antworten auf, wenn man von verschiedenen Pumpfrequenzen im Experiment jeweils genau einen (oder mehrere) Zyklen anlegt. Dann ist die Pumpzeit $t_p = 2\pi N/\Omega$ zusätzlich pumpfrequenzabhängig.

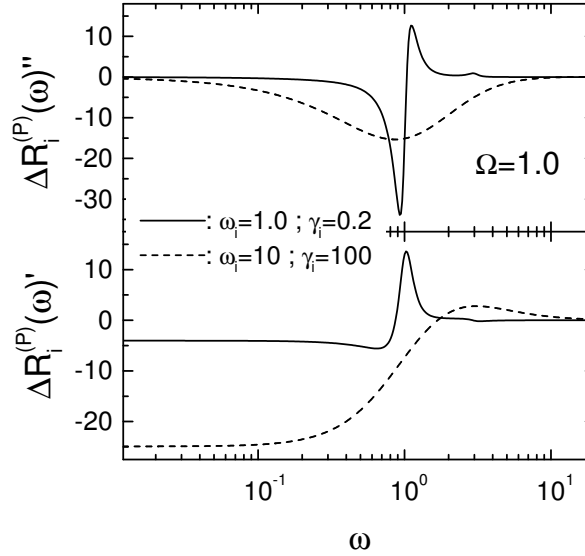


Abbildung 4.1: Imaginärteil (oben) und Realteil (unten) der fouriertransformierten nichtlinearen Antwort $\Delta R_i^P(\omega, t_w, t_p) =: \Delta R_i^P(\omega)$ für eine einzelne Mode. Die gestrichelten Linien zeigen Antworten im überdämpften Fall, die durchgezogenen im unterdämpften Fall.

reellwertige Antwort ergibt. Wegen der Form (4.19) von $\hat{\chi}_{i,\alpha}(\Omega)$ durchläuft aber die Amplitude von ΔR_i^X als Funktion der Pumpfrequenz auch im unterdämpften Fall stets ein Maximum. Im Fall einer stark unterdämpften Mode erfolgt die maximale Anregung, wenn die Eigenfrequenz der Mode und die Pumpfrequenz übereinstimmen, also für $\Omega \approx \omega_i$.

Die nichtlinearen Antworten im unterdämpften Fall beschreiben grundsätzlich eine Überlagerung (gedämpfter) Schwingungen. Während in der linearen Antwort einer einzelnen Mode nur eine Schwingungsfrequenz auftritt, findet man in nichtlinearen Antworten Komponenten verschiedener Frequenzen, siehe etwa die Gleichungen in Anhang C. Im hier diskutierten Fall einer kubischen Antwort treten dabei Signale bei der maximal dreifachen Frequenz der linearen Antwort auf. Dieser Befund entspricht dem aus der nichtlinearen Optik bekannten Prinzip der Frequenzvervielfachung in nichtlinearen Antwortfunktionen. Wegen der Form der nichtlinearen Antworten bietet es sich an, stets eine fouriertransformierte Art der Darstellung zu wählen.

Abbildung (4.1) zeigt Imaginärteil (oben) und Realteil (unten) der fouriertransformierten nichtlinearen Pulsantwort $\Delta R_i^P(\omega, t_w, t_p)$ für eine unterdämpfte Mode

($\omega_i = 1$ und $\gamma_i = 0.2$, durchgezogene Linien) und für eine überdämpfte Mode ($\omega_i = 10$ und $\gamma_i = 100$, gestrichelte Linien, gestreckt um einen Faktor 10^8). Dabei ist ein Zyklus der Pumpfrequenz $\Omega = 1$ angelegt. Die Wartezeit ist $t_w = 0$. Im Fall einer einzelnen Mode bestimmt die Pumpfrequenz im Wesentlichen nur die Amplitude des Signals, nicht aber die Lage des Extremums. Die Amplitude wird groß für $\Omega \approx \omega_i$ im Fall unterdämpfter Moden und für $\Omega \approx \Lambda_i = \omega_i^2/\gamma_i$ im Fall überdämpfter Moden. Deshalb ist in beiden abgebildeten Fällen etwa die größtmögliche Amplitude erreicht. Die Signale (Extrema) liegen im überdämpften Fall etwa bei der Frequenz⁴ $\omega \approx \Lambda_i$. Im unterdämpften Fall findet man eine starke Resonanz bei der Eigenfrequenz $\omega \approx \omega_i$ und ein zusätzliches schwächeres Signal bei der dreifachen Eigenfrequenz $\omega \approx 3\omega_i$. Das ist zu verstehen anhand der Definition der Funktionen h^P und g^P in Anhang C, die nach Gl.(4.18) in der Antwort auftreten. Ob Real- oder Imaginärteil der fouriertransformierten Antwort diskutiert werden, ist relativ egal. Wegen des Peaks im überdämpften Fall zeigen wir im Folgenden aber stets den Imaginärteil, nicht den Realteil.

Der andere Beitrag $\Delta R_{i,\text{harm}}^P(t, t_w, t_p)$ ist grundsätzlich von ähnlicher Struktur wie $\Delta R_i^P(t, t_w, t_p)$. Der analytische Ausdruck für $\Delta R_{i,\text{harm}}^P(t, t_w, t_p)$ ist in Anhang C angegeben und wird hier nicht explizit diskutiert.

4.1.3 Nichtlineare Polarisation

Die fouriertransformierte makroskopische nichtlineare Polarisation $[\Delta P^P(\omega)]''$ nach Gl.(4.16) ist im oberen Teil von Abbildung (4.2) gezeigt. Dabei wurde eine Debye-zustandsdichte mit $\omega_c = 10$ und eine lineare Licht-Schwingungs-Kopplung ($n = 1$) gewählt. Die Dämpfung ist für alle Moden gleich groß, $\gamma_i = \gamma = 0.01\omega_c$. Es sei betont, daß die letztgenannte Annahme nicht realistisch ist. Dies spielt aber für die hier diskutierten Antworten eine geringe Rolle. Durch die Annahme konstanter Dämpfung enthält die Verteilung sowohl überdämpfte Moden (mit $\omega_i < 0.05$) als auch unterdämpfte Moden ($\omega_i > 0.05$).

Die Abbildung zeigt Kurven für jeweils einen angelegten Zyklus der Pumpfrequenzen $\Omega/\omega_c = 0.0003, 0.001, 0.003$ (gestrichelte Linien von links nach rechts) sowie

⁴Genauer liegt das Extremum in der Antwort einer überdämpften Mode bei der Frequenz $\omega = 0.86\Lambda_i$. Dieses Resultat erhält man durch Bestimmung der Lage des Extremums in der Fouriertransformierten der Funktion $[1 - \exp(-2\Lambda_i t)] \exp(-\Lambda_i t)$, die nach Gl.(4.20) die t -Abhängigkeit der Antwort bestimmt.

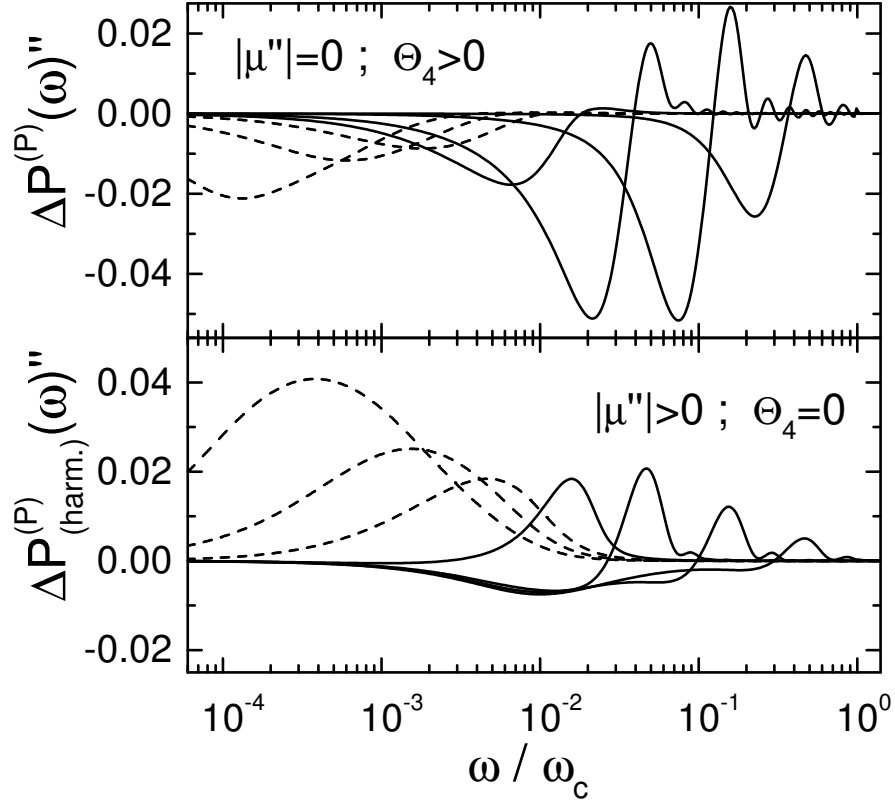


Abbildung 4.2: Oberer Teil: $[\Delta P^P(\omega)]''$ als Funktion von ω für verschiedene Pumpfrequenzen Ω . Wie in Abb.(4.1) ist $m = 2$ ($\omega_c = 10$) und $n = 1$ gewählt. Die Wartezeit ist $t_w = 0$ und die Dämpfungskonstante ist modenunabhängig $\gamma_i = \gamma = 0.01\omega_c$. Die verschiedenen Pumpfrequenzen sind $\Omega/\omega_c = 0.0003, 0.001, 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3$ (Extrema von links nach rechts). Wegen der Wahl frequenzunabhängiger Dämpfung findet ein Übergang von überdämpften (gestrichelte Linien) zu unterdämpften Moden (durchgezogene Linien) statt. Die Vorfaktoren sind $3\rho/m^3\Theta_4 E_M E_P^2 |\mu'|^4 = 1$ gesetzt. Unterer Teil: Wie im oberen Teil für den Beitrag $[\Delta P_{\text{harm.}}^P(\omega)]''$. Neben den obigen Parametern ist hier zusätzlich $C(\omega_i) = C''(\omega_i)$ angenommen. Hier ist $\rho/m^3 E_M E_P^2 |\mu'|^2 |\mu''|^2 = 1$.

$\Omega/\omega_c = 0.01, 0.03, 0.1, 0.3$ (durchgezogene Linien). Durch kleine Pumpfrequenzen werden nach der vorhergehenden Diskussion aus der Verteilung jeweils vor allem diejenigen (überdämpften) Moden angeregt, für die $\Omega \approx \Lambda_i$ gilt. Diese führen dann zu einem Gesamtsignal von der typischen überdämpften Form mit einer Extremumposition ω_{\max} bei $\omega_{\max} \approx \Lambda_i$. Also liegt das Extremum bei $\omega_{\max} \approx \Omega$. In ähnlicher Weise werden durch große Pumpfrequenzen in erster Linie diejenigen (unterdämpften) Moden mit $\Omega \approx \omega_i$ angeregt, welche dann ein Signal der typischen unterdämpften Form (oszillierend) mit einer Extremumposition bei der Frequenz $\omega_{\max} \approx \omega_i$ erzeugen. Somit gilt auch hier wieder für die Extremumposition $\omega_{\max} \approx \Omega$. Die Abbildung illustriert klar, daß eine frequenzselektive Modifikation möglich ist, im überdämpften sowie im unterdämpften Bereich. Somit ist Lochbrennen auch im Terahertz-Bereich geeignet, um dynamische Heterogenitäten nachzuweisen. Die Form des Signals gestattet weiter, zwischen über- und unterdämpfter Bewegung zu unterscheiden.

Der untere Teil von Abbildung (4.2) zeigt für dieselbe Wahl von Parametern den zweiten Beitrag zum nichtlinearen Signal $[\Delta P_{\text{harm}}^P(\omega)]''$. Hier wurde $C(\omega_i) = C'(\omega_i)$ in Gl.(4.15) gesetzt. Es gilt die identische Argumentation wie im oberen Teil des Bildes. Im Vergleich sieht man, daß im unteren Bild die Antworten das umgekehrte Vorzeichen haben⁵. Das ist ein Beispiel der Tatsache, daß das Vorzeichen einer nichtlinearen Antwort im Allgemeinen nicht vorhersagbar ist. Weiter haben hier die unterdämpften Antworten einen kleinen Beitrag, der bei der Dämpfung liegt. Dieser ist zurückzuführen auf Exponentialfunktionen, in deren Exponenten die Linearkombination $(\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2}) = \gamma_i$ auftritt, siehe die Funktionen im Anhang C. Wegen der Wahl konstanter Dämpfung für alle Moden liegt dieser in der Abbildung bei der festen Position $\omega = \gamma = 0.01\omega_c$.

Im Vergleich mit den Antworten einer einzelnen unterdämpften Mode (Abb.(4.1)) sieht man, daß sich die Signale über einen breiteren Frequenzbereich erstrecken. Dieser Effekt stammt in erster Linie von dem Term $(1 - \exp(-\lambda_{i,\alpha}t_p))$ in den Funktionen $\hat{\chi}_{i,\alpha}(\Omega)$, siehe Gln.(4.18f.). Sind die Eigenwerte komplex, so oszilliert dieser Faktor als Funktion der ω_i , was zur Folge hat, daß die Moden in der Umgebung von $\omega_i = \Omega$ zum Signal signifikant beitragen können. Man minimiert dieses Verhalten, indem man die Anzahl der angelegten Zyklen erhöht. Für eine Anzahl $N \gg \Omega/(\pi\gamma_i)$ ist $\exp(-\lambda_{i,\alpha}t_p) \approx 0$ und man nähert sich mehr dem Verhalten für eine einzige Mode mit $\omega_i = \Omega$. Da gleichzeitig im unterdämpften Fall die Amplituden relativ stark anwachsen, bietet es sich an, im Experiment eventuell mehrere Zyklen anzulegen. Das gilt

⁵Dabei ist die quartische Anharmonizität $\Theta_4 > 0$ gesetzt.

nicht im überdämpften Fall. Hier ist der Faktor $\exp(-\Lambda_i t_p) = \exp(-\Lambda_i 2\pi N/\Omega)$ für die hauptsächlich angeregten Moden mit $\Lambda_i \approx \Omega$ schon nach nur einem Zyklus sehr klein. Entsprechend beobachtet man im überdämpften Fall bei zusätzlich angelegten Zyklen nur eine minimale Verstärkung des Signals.

Für den Nachweis dynamischer Heterogenitäten betrachtet man üblicherweise den Verlauf der Position des Extremums im Signal als Funktion der Pumpfrequenz. Abbildung (4.3) zeigt die Positionen der Extrema in $[\Delta P^P(\omega)]''$ (oben) und $[\Delta P_{\text{harm}}^P(\omega)]''$ (unten). Dabei ist mit Extremumposition jeweils die Lage der größten Amplitude des Signals gemeint, obwohl man in den oszillierenden Kurven im unterdämpften Fall alternativ auch etwa den Nulldurchgang wählen könnte, siehe Abb.(4.2). Da aber mit wachsender Zyklenzahl die Signale schmaler werden, ist die gewählte Konvention von geringer Bedeutung. Man sieht, daß über den gesamten Bereich Extremumposition und Pumpfrequenz im wesentlichen proportional sind, was für heterogene Dynamik charakteristisch ist.

In Abb.(4.3) sind neben den Kurven mit $(m, n) = (2, 1)$ auch Resultate für $(m, n) = (2, 2)$ eingezeichnet. Die Exponenten von Zustandsdichte und Licht-Schwingungs-Kopplung gehen lediglich über einen wichtenden Faktor ω_i^{m+2n} in das Integral (4.16) ein, der hier die Rolle einer effektiven Zustandsdichte spielt. Deshalb gelten auch die Äquivalenzen $(2, 1) \simeq (4, 0)$ oder $(2, 2) \simeq (4, 1)$. Die Ergebnisse sind annähernd identisch, nur im überdämpften Fall (linker Teil der Abbildungen) beobachtet man eine geringe Abhängigkeit der Extremumposition von den Parametern (m, n) . Die genaue Form der effektiven Zustandsdichte (hier $\propto \omega_i^{m+2n}$, für eine beliebige Zustandsdichte und Licht-Schwingungs-Kopplung $\propto g(\omega_i)C^2(\omega_i)$) spielt nur eine unwesentliche Rolle, solange nicht die ω_i -Abhängigkeit der intrinsischen Antworten ΔP_i^X von der effektiven Zustandsdichte überdeckt wird. Wenn der Gesamtintegrand in Gl.(4.16) als Funktion der Pumpfrequenz keinen Peak hat, ist eine frequenzselektive Anregung nicht mehr möglich.

Insgesamt ist die Frequenzselektivität des Lochbrennens im Terahertz-Bereich für eine relativ große Klasse an verschiedenen Modellen gezeigt. Zusätzlich halten wir fest, daß ein nichtverschwindendes Limit $C(\omega_i \rightarrow 0)$ die Antworten qualitativ nicht verändert. Nur für kleine Pumpfrequenzen findet man in diesem Fall geringe Abweichungen in der nichtlinearen Modifikation.

Für eine Realisierung des Experiments ist eine grobe Vorstellung von der Größe der Effekte hilfreich. In Anhang D findet man verschiedene numerische Abschätzungen der Größenordnung der nichtlinearen Antwort. Eine der experimentellen Schwierig-

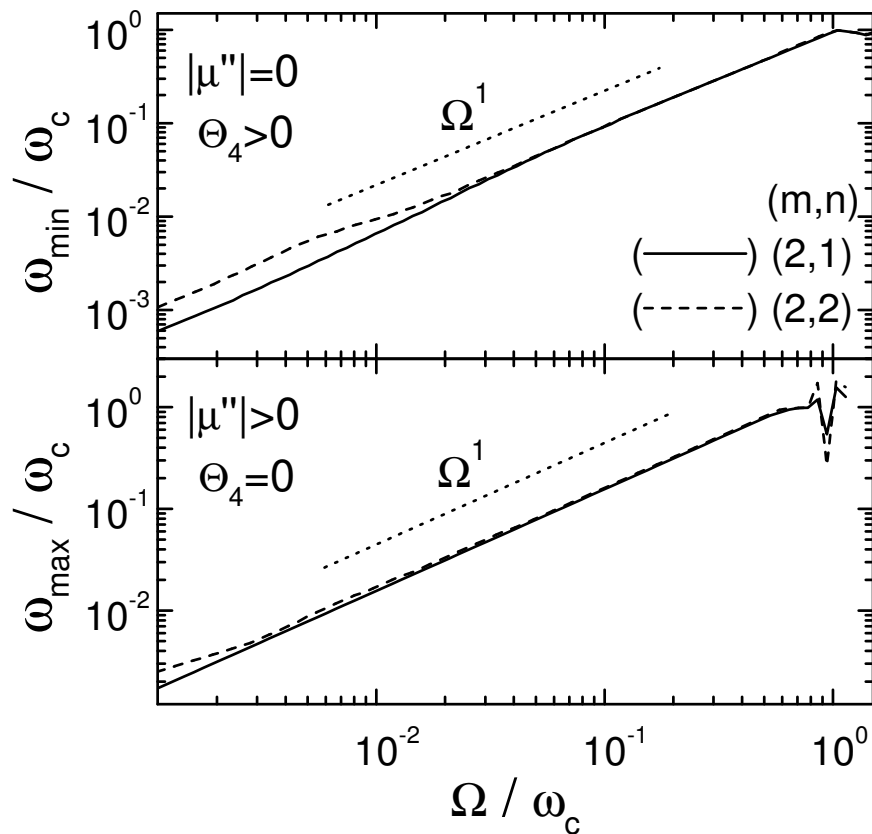


Abbildung 4.3: Oberer Teil: Die Frequenz, bei der $[\Delta P^P(\omega)]''$ sein Minimum annimmt (siehe den oberen Teil von Abb.(4.2)), aufgetragen als Funktion der Pumpfrequenz. Unterer Teil: Entsprechende Positionen des Maximums in $[\Delta R_{\text{harm}}^P(\omega)]''$. Verschiedene Werte von m und n sind in beiden Abbildungen gezeigt. Die Dämpfung ist $\gamma_i = \gamma = 0.01\omega_c$.

keiten beim nichtresonanten Lochbrennen besteht darin, daß die nichtlineare Modifikation als kleine Variation über dem Hintergrund der linearen Antwort gemessen werden muß. Da die Parameter in den Abbildungen (3.3) und (4.2) identisch gewählt sind, ist der lineare Untergrund zu den nichtlinearen Modifikationen in Abb.(4.2) von der Form des dielektrischen Verlusts in Abb.(1.6). Die Abschätzungen in Anhang D führen zu der Schlußfolgerung, daß das Verhältnis zwischen den Amplituden des nichtlinearen Signals und der linearen Antwort bei einer Pumpfeldstärke von etwa $10^2 \dots 10^4$ kV/cm in der Größenordnung von etwa einem Prozent liegt. Unter diesen Umständen sollte es leicht möglich sein, den nichtlinearen Anteil im Experiment vom linearen Untergrund zu separieren. Da diese Feldstärken für kohärente Terahertz-Strahlung heutzutage erreicht werden können [81], sollte einer Realisierung des Experiments nichts mehr im Wege stehen.

Durch das Experiment können wertvolle Informationen über die lange diskutierte Dynamik im Bereich des Bosonpeaks gewonnen werden. Der wichtigste Befund in den Modellrechnungen ist, daß auch im Bereich der Schwingungen eine frequenzselektive Modifikation möglich ist. Somit können mit der Technik des nichtresonanten Lochbrennens auch im Terahertz-Bereich dynamische Heterogenitäten nachgewiesen werden. Es bietet sich dabei an, die fouriertransformierte Antwort auf einen schwachen Puls zu untersuchen, anders als bei den bisherigen Experimenten im Bereich langsamer Relaxation. Hier wurde üblicherweise die Antwort auf ein stufenförmiges Messfeld in der Zeitdomäne betrachtet.

4.2 Dynamischer Kerreffekt im Terahertz-Bereich

Eine wichtige Eigenschaft des Kerreffekts ist, daß die zugehörigen Antworten nichtlinear im angelegten Feld sind. Deshalb entfällt die beim Lochbrennen notwendige Separation der nichtlinearen Modifikation vom (typischerweise großen) Untergrund der linearen Antwort, da das gesamte Signal nichtlinear ist. Somit ist ein auf dem Kerreffekt beruhendes Experiment eventuell einfacher zu realisieren als das im vorigen Abschnitt diskutierte Lochbrenn-Experiment und kann trotzdem vergleichbare Informationen liefern. Wir untersuchen deshalb in diesem Abschnitt die Kerreffekt-Relaxation eines amorphen Systems, nachdem ein elektrisches Wechselfeld angelegt wurde. Ähnlich wie beim Lochbrennen interessiert dabei insbesondere, ob durch Variation der Pumpfrequenz (die hier wiederum im Terahertz-Bereich liegen soll) frequenzselektive Anregungen möglich sind.

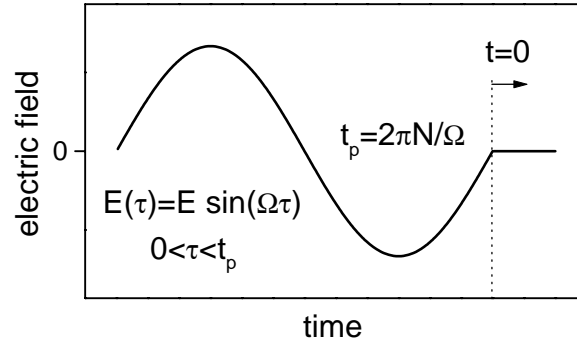


Abbildung 4.4: Feldzyklus für das vorgeschlagene Experiment.

4.2.1 Modell Brownscher Oszillatoren für den Kerr-Effekt

Die Dynamik im Terahertz-Bereich wird wieder durch ein Modell ungekoppelter anharmonischer Brownscher Oszillatoren beschrieben. Neben der Wechselwirkung externer Felder mit dem permanenten Dipolmoment der Probe muss zur Beschreibung des Kerreffekts auch die Wechselwirkung mit der Polarisierbarkeit berücksichtigt werden. Die Hamiltonfunktion zur Beschreibung der Wechselwirkung mit dem angelegten Feld hat deshalb hier die Form (3.10). Die Orientierungsabhängigkeit wird dabei voll berücksichtigt. Anders als in den vorhergehenden Abschnitten spielt sie hier eine wichtige Rolle.

Eine Messprozedur wie beim Lochbrennen wird hier nicht explizit berücksichtigt. Das angelegte Feld in den folgenden Berechnungen ist somit wie in Abb.(4.4) illustriert $E(\mathbf{r}, \tau) = E \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sin \Omega\tau$ bis zur Pumpzeit $t_p = 2\pi N/\Omega$. Anschliessend gilt $E = 0$. Wie im vorigen Kapitel wird Ω als Pumpfrequenz bezeichnet, N ist die Zahl der angelegten Feldzyklen und \mathbf{k} der Wellenvektor des Felds. Wir definieren die Zeitvariable t so, daß $t = 0$ zur Pumpzeit t_p gilt. Berechnet wird die zeitliche Entwicklung der Polarisierbarkeit der Probe, nachdem diese durch das angelegte Feld aus dem Gleichgewicht gebracht wurde, also der Erwartungswert

$$\langle \langle P_2(\cos \vartheta) \int d\mathbf{r} \alpha(\mathbf{r}, \{q\}) \rangle \rangle_{\vartheta}. \quad (4.24)$$

Dabei stehen die äußeren Klammern $\langle \dots \rangle_{\vartheta}$ für eine Winkelmittelung⁶. Bis auf einen

⁶Die Winkelmittelung erfolgt über alle Eulerwinkel. Anders als in Abschnitt 3.1 schreiben wir hier $\langle \dots \rangle_{\vartheta}$ statt $\langle \dots \rangle_{\Omega}$, um eine Verwechslung der Orientierung Ω mit der Pumpfrequenz auszuschliessen.

Vorfaktor $2\pi/(Vn)$ ist der Erwartungswert (4.24) die sogenannte Doppelbrechungs-funktion⁷, wobei V das Volumen der Probe bezeichnet und n ein mittlerer Brechungsindex ist.

Die Taylorentwicklung der Polarisierbarkeit (3.14) wird in den Erwartungswert (4.24) eingesetzt. Dieser kann dann in eine Summe $B_0 + B(t)$ zerlegt werden mit

$$B_0 = \langle P_2 \int d\mathbf{r} \alpha_0(\mathbf{r}) \rangle_{\vartheta} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} B(t) &= \sum_i B_i(t) \\ &= \sum_i \langle P_2 \left[\int d\mathbf{r} \alpha'_i(\mathbf{r}) \langle q_i(t) \rangle + \int d\mathbf{r} \frac{\alpha''_i(\mathbf{r})}{2} \langle q_i^2(t) \rangle + \dots \right] \rangle_{\vartheta}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Dabei ist P_L eine Kurzschreibweise für das Legendrepolynom $P_L(\cos \vartheta)$.

Man sieht sofort, daß die lineare Antwort $\propto E$ in isotropen Systemen verschwindet, da sie gemeinsam mit der Wechselwirkung des Felds mit dem permanenten Dipolmoment der Probe (erster Term in (3.10)) proportional zum ersten Legendrepolynom ist. Man hat somit in dem Erwartungswert (4.24) ein Produkt aus erstem und zweitem Legendrepolynom, das wegen deren Orthogonalität nach der Winkelmit-telung verschwindet. Somit ist der Kerreffekt in niedrigster Ordnung quadratisch im angelegten Feld E . Beiträge zur Antwort in $\mathcal{O}(E^2)$ erhält man zum einen durch Störungsrechnung erster Ordnung mit der Polarisierbarkeits-Wechselwirkung (zwei-ter Term in (3.10)) und zum anderen durch Störungsrechnung zweiter Ordnung mit der permanenten Dipol-Wechselwirkung (erster Term in (3.10)). Diese beiden Beiträge sind dann insgesamt von der Ordnung $\alpha\alpha$ und $\alpha\mu\mu$. Sie sind lineare und quadratische Antworten im Sinne von Störungsrechnung erster oder zweiter Ord-nung. Wegen der quadratischen Feldabhängigkeit der Antwort in der Ordnung $\alpha\alpha$ bezeichnen wir diesen Beitrag als 'quasilinear'. Nach Tabelle (3.1) ist der niedrig-ste nichtverschwindende quasilineare Beitrag $\propto \alpha'\alpha'$ (ohne Modenindizes i). Die quadratische Antwort der Ordnung $\alpha\mu\mu$ hat nach Abschnitt 3.4.2 niedrigste nicht-verschwindende Beiträge der Ordnung 1. Diese Beiträge sind nach Tabelle (3.2) Terme $\propto \alpha''\mu'\mu'$ (im Folgenden als 'harmonischer Term' bezeichnet) und $\propto \Theta_3\alpha'\mu'\mu'$ ('anharmonischer Term' im Folgenden)⁸. Dieser Befund entspricht auch in etwa dem

⁷In der Fachliteratur findet man den Begriff 'birefringence function'.

⁸Nach der Abschätzung der Anharmonizitäten in Abschnitt 3.4.3 ist die quartische Anhar-monizität Θ_4 häufig von ähnlicher Größenordnung wie die kubische Anharmonizität Θ_3 . Im hier diskutierten Fall müsste dann zusätzlich der Beitrag $\propto \Theta_4\alpha'\mu'\mu'$ diskutiert werden. Da dieser Term

Ergebnis einer theoretischen Studie eines Raman-Experiments [58], in dem als wichtigste Beiträge der Term $\propto \alpha' \alpha'$ und die Terme $\propto \alpha'' \alpha' \alpha'$ und $\propto \Theta_3 \alpha' \alpha' \alpha'$ diskutiert werden.

Die quasilineare Antwort der Ordnung $\alpha' \alpha'$ ist in dieser Arbeit von geringem Interesse. Da sie in Störungsrechnung erster Ordnung berechnet wird, ist nicht zu erwarten, daß man dem Beitrag andere Informationen entnehmen kann als einer gewöhnlichen (dielektrischen) linearen Antwort. Der analytische Ausdruck für den quasilinearen Term ist in Anhang E mit einer kurzen Diskussion angegeben. Hier im laufenden Text werden der harmonische und der anharmonische Term diskutiert.

4.2.2 Form der nichtlinearen Antwort

Die harmonischen und anharmonischen Beiträge einer einzelnen Mode haben die Form

$$B_i^{\text{harm}}(t) = E^2 \langle P_1 P_1 P_2 \rangle_{\vartheta} \times \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' \alpha_i''(\mathbf{r}) \mu_i'(\mathbf{r}') \mu_i'(\mathbf{r}'') e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}'+\mathbf{r}'')} f_i^{\text{harm}}(t, t_p) \quad (4.27)$$

$$B_i^{\text{anharm}}(t) = E^2 \Theta_3 \omega_i^2 \langle P_1 P_1 P_2 \rangle_{\vartheta} \times \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' \alpha_i'(\mathbf{r}) \mu_i'(\mathbf{r}') \mu_i'(\mathbf{r}'') e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}'+\mathbf{r}'')} f_i^{\text{anharm}}(t, t_p). \quad (4.28)$$

Dabei wurde die Masse m aus der Langevingleichung gleich Eins gesetzt. Ähnlich wie beim Lochbrennen sind die Funktionen $f_i(t, t_p)$ Linearkombinationen von (komplexen) zeitlichen Exponentialfunktionen. Die vollständigen Ausdrücke sind in Anhang E angegeben. Um die grundlegenden Eigenschaften der Antwort zu diskutieren, untersuchen wir hier zunächst den Grenzfall $t_p \rightarrow \infty$, also den Fall vieler angelegter Zyklen. Dann findet man für den harmonischen Term

$$f_i^{\text{harm}}(t, \infty) = \frac{1}{(\lambda_{i,1} - \lambda_{i,2})^2} \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega}{\lambda_{i,1}^2 + \Omega^2} e^{-\lambda_{i,1}t} - \frac{\Omega}{\lambda_{i,2}^2 + \Omega^2} e^{-\lambda_{i,2}t} \right)^2 \quad (4.29)$$

mit den Eigenwerten $\lambda_{i,k}$ aus Gl.(3.24). Als Funktion der Zeit beschreibt $f_i^{\text{harm}}(t, \infty)$ ähnlich wie die Signale beim Lochbrennen eine gedämpfte Schwingung im unterdämpften Fall ($\gamma_i < 2\omega_i$) bzw. eine Überlagerung von exponentiellen Relaxationsfunktionen

aber im Sinne des Klassifizierungsschemas aus Abschnitt 3.4.2 eine quadratische Antwort von der Ordnung 2 ist, verschwindet der Beitrag im Modell ungekoppelter Brownscher Oszillatoren.

im überdämpften Fall ($\gamma_i > 2\omega_i$). Der Limes großer t_p ist im unterdämpften Fall erreicht, wenn die Zahl der Zyklen $N \gg \Omega/(\pi\gamma_i)$ ist. Im überdämpften Fall muss dazu $N \gg \Omega/(2\pi)(\gamma_i/\omega_i^2)$ gelten. Unter der Annahme, daß die Mode stark unterdämpft ist, können weiter Terme der Ordnung γ_i in den Nennern vernachlässigt werden. Man erhält dann für den Imaginärteil der fouriertransformierten Antwort

$$f_i^{\text{harm}}(\omega, \infty)'' \approx \frac{1}{2} \frac{1}{\omega_i^2} \frac{\Omega^2}{(\Omega^2 - \omega_i^2)^2} \left[\frac{1}{2} \frac{\omega}{\gamma_i^2 + \omega^2} + \frac{\omega}{4\omega_i^2 - \omega^2} \right]. \quad (4.30)$$

An diesem Ausdruck sieht man, daß die Amplitude groß wird, wenn die Pumpfrequenz Ω etwa mit der Eigenfrequenz ω_i der (stark unterdämpften) Mode übereinstimmt. Diese Tatsache garantiert wie beim Lochbrennen frequenzselektives Verhalten. Das Auftreten von Singularitäten ist auf die Vernachlässigung von Termen der Ordnung γ_i zurückzuführen. Weiter sieht man, daß Signale in der fouriertransformierten Antwort bei Frequenzen $\omega \approx \gamma_i$ (erster Term in (4.30)) und bei $\omega \approx 2\omega_i$ (zweiter Term in (4.30)) liegen.

Der anharmonische Term $f_i^{\text{anharm}}(t, t_p)$ ist noch etwas komplexer als der harmonische. Auch im Grenzfall $t_p \rightarrow \infty$ erhält man keinen so einfachen Ausdruck wie (4.30). Hier findet man drei Peaks in der fouriertransformierten Antwort bei der Dämpfung, $\omega = \gamma_i$, bei der Eigenfrequenz $\omega = \omega_i$, und bei der doppelten Eigenfrequenz, $\omega = 2\omega_i$. Der analytische Ausdruck ist ebenfalls in Anhang E angegeben.

Fouriertransformierte Antworten einer unterdämpften Mode mit $\omega_i = 1$ und $\gamma_i = 0.1$ sieht man in Abbildung (4.5) für den harmonischen Term (oben) sowie den anharmonischen Term (unten). Dabei wurde ein Zyklus (durchgezogene Linien) der Pumpfrequenz $\Omega = 1$ angelegt. Die Positionen der Signale sind durch senkrechte Linien gekennzeichnet. Für den harmonischen Term ist zusätzlich mit gestrichelter Linie der Fall sehr vieler angelegter Zyklen $t_p \rightarrow \infty$ gezeigt. Im Vergleich mit der durchgezogenen Linie (für einen Zyklus) sieht man, daß zusätzliche Zyklen zu einem Ansteigen der Amplitude führen. Wegen der Pumpzeit-Abhängigkeit der in Anhang E angegebenen vollständigen Antworten variieren die relativen Intensitäten der Signale bei $\omega = \gamma_i, \omega_i, 2\omega_i$ ebenfalls mit der Zahl der angelegten Zyklen.

Wie im vorhergehenden Abschnitt betrachten wir auch hier wieder das überdämpfte

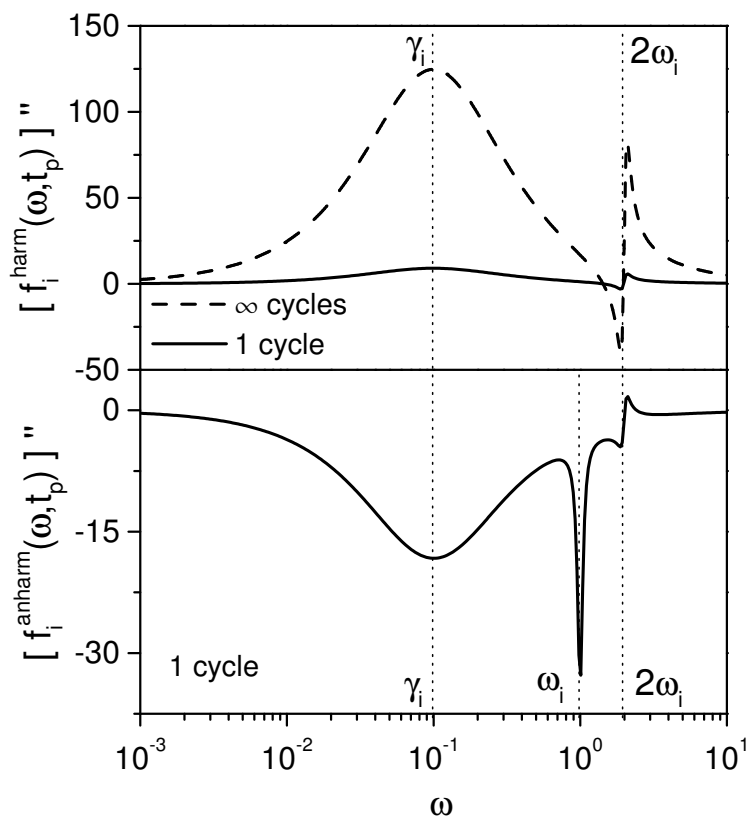


Abbildung 4.5: Imaginärteil der fouriertransformierten Antwort einer einzelnen unterdämpften Mode mit $\omega_i = 1$ und $\gamma_i = 0.1$. Im oberen Teil ist der harmonische Term gezeigt, im unteren Teil der anharmonische. Die Pumpfrequenz ist $\Omega = 1$. Bei den durchgezogenen Linien wurde jeweils ein Zyklus des Pumpfelds angelegt. Im oberen Teil ist zusätzlich die Antwort im Limes $t_p \rightarrow \infty$ gezeigt, also für unendlich viele Zyklen. Der Effekt zusätzlicher Zyklen besteht offensichtlich im Wesentlichen in einem Anwachsen der Amplitude. Die Positionen der Signale $\omega = \gamma_i, \omega_i, 2\omega_i$ sind durch gepunktete senkrechte Linien gekennzeichnet.

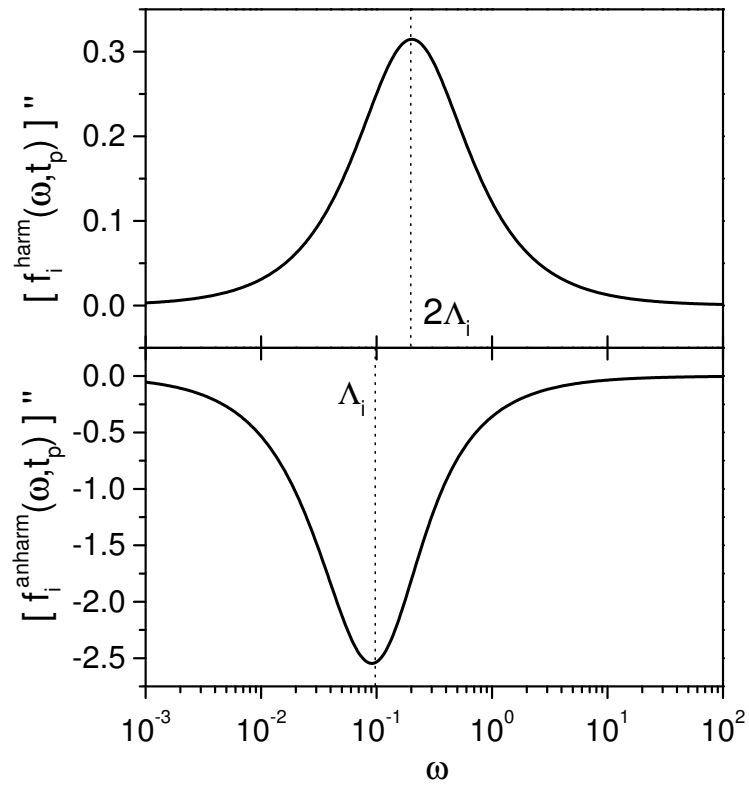


Abbildung 4.6: Wie in Abb.(4.5) für eine überdämpfte Mode mit $\omega_i = 1$ und $\gamma_i = 10$, was auf eine Ornstein-Uhlenbeck-Rate von $\Lambda_i = 0.1$ führt. Ein Zyklus des Pumpfeldes mit $\Omega_p = 0.1$ wurde angelegt.

Limit (Ornstein-Uhlenbeck-Prozess). Man findet dann die Antworten

$$f_i^{\text{harm}}(t, t_p) = \frac{1}{2} \frac{1}{\omega_i^4} \epsilon''(\Lambda_i, \Omega)^2 (1 - e^{-\Lambda_i t_p})^2 e^{-2\Lambda_i t} \quad (4.31)$$

$$f_i^{\text{anharm}}(t, t_p) = -\frac{1}{\omega_i^6} \epsilon''(\Lambda_i, \Omega) \times [3\epsilon''(\Lambda_i, 2\Omega) (1 - e^{-\Lambda_i t_p}) e^{-\Lambda_i t} - \epsilon''(\Lambda_i, \Omega) (1 - e^{-\Lambda_i t_p})^2 e^{-2\Lambda_i t}]. \quad (4.32)$$

Das Auftreten von dielektrischen Verlustfunktionen $\epsilon''(\Lambda_i, \Omega) = \Lambda_i \Omega / (\Lambda_i^2 + \Omega^2)$ garantiert frequenzselektives Verhalten in einer Verteilung von Raten $\Lambda_i = \omega_i^2 / \gamma_i$. Dabei ist die Anregung am stärksten für $\Omega = \Lambda_i$ (harmonischer Term), beziehungsweise $\Omega = \Lambda_i / 2$ (zweiter Term in $f_i^{\text{anharm}}(t, t_p)$). Die Peaks im Imaginärteil der fouriertransformierten Antworten liegen bei den Frequenzen $\omega = \Lambda_i, 2\Lambda_i$. In Abbildung (4.6) sind Beispiele der überdämpften Antworten einer Mode mit $\Lambda_i = 0.1$ zu sehen. Dabei wurde ein Zyklus des Pumpfelds angelegt. Wenn die Pumpfrequenz im Bereich der Relaxationsrate Λ_i liegt, haben zusätzliche Zyklen wie beim Lochbrennen praktisch keinen Einfluss mehr, da die Faktoren $e^{-\Lambda_i t_p}$ in (4.31) dann nach bereits einem Zyklus sehr klein sind.

4.2.3 Makroskopische nichtlineare Antwort

Zur Beschreibung eines makroskopischen Systems wählen wir den gleichen Ansatz wie im vorigen Abschnitt. Wir nehmen an, daß die Eigenfrequenzen des Systems gemäß einer Debye-Zustandsdichte verteilt sind. Weiter nähern wir die räumlichen Korrelationen in Gln.(4.27f.) wieder mit Hilfe der Licht-Schwingungs-Kopplung als

$$\int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' \alpha_i''(\mathbf{r}) \mu_i'(\mathbf{r}') \mu_i'(\mathbf{r}'') e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}'+\mathbf{r}'')} \approx \alpha'' \mu'^2 C(\omega_i) \quad (4.33)$$

$$\int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' \alpha_i'(\mathbf{r}) \mu_i'(\mathbf{r}') \mu_i'(\mathbf{r}'') e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}'+\mathbf{r}'')} \approx \alpha' \mu'^2 C(\omega_i). \quad (4.34)$$

Bei der Diskussion der (unterdämpften) nichtlinearen Antwort hat sich gezeigt, daß, anders als beim Lochbrennen, signifikante Beiträge des Signals bei der Dämpfungskonstante einer Mode liegen. Wir legen deshalb in diesem Abschnitt Wert auf eine realistische Modellierung der Dämpfung $\gamma_i = \gamma_i(\omega_i)$.

Die Summe über die verschiedenen Moden wird wie in Abschnitt 3.4.5 zu einem Integral über die mit der Zustandsdichte gewichteten Antworten der einzelnen Moden.

Unter Verwendung der Licht-Schwingungs-Kopplung erhält man dann

$$B^{\text{harm}}(t) = \frac{2}{15} E^2 \int d\omega_i \alpha'' \mu'^2 g(\omega_i) C(\omega_i) f_i^{\text{harm}}(t, t_p) \quad (4.35)$$

$$B^{\text{anharm}}(t) = \frac{2}{15} E^2 \int d\omega_i \Theta_3 \omega_i^2 \alpha' \mu'^2 g(\omega_i) C(\omega_i) f_i^{\text{harm}}(t, t_p). \quad (4.36)$$

Dabei ist der Erwartungswert $\langle P_2 P_1 P_1 \rangle_\vartheta = 2/15$ eingesetzt. Während der Integration über die Eigenfrequenzen ist jeweils die Dämpfung $\gamma_i(\omega_i)$ in den intrinsischen Antworten $f_i(t, t_p)$ einzusetzen. Statt über die zeitabhängigen Funktionen $f_i(t, t_p)$ kann auch über deren Fouriertransformierte $f_i(\omega, t_p)$ integriert werden. Man erhält dann die fouriertransformierten Doppelbrechungsfunktionen $B^{\text{harm}}(\omega)$ und $B^{\text{anharm}}(\omega)$.

Der zusätzliche Faktor ω_i^2 im anharmonischen Term resultiert aus dem Ansatz, daß die Anharmonizitäten mit dem Quadrat der harmonischen Eigenfrequenzen skalieren, siehe Gl.(3.32). Ähnlich wie beim Lochbrennen spielen die Produkte $\omega_i^2 g(\omega_i) C(\omega_i)$ im anharmonischen Term bzw. $g(\omega_i) C(\omega_i)$ im harmonischen Term die Rolle einer effektiven Zustandsdichte. Dies ist völlig analog wie beim Lochbrennen, siehe die Diskussion in Abschnitt 4.1.3.

Für die Antwortfunktionen in Abbildung (4.7) wurde eine Debyezustandsdichte $g(\omega_i) \propto \omega_i^2$ für $\omega_i < \omega_c = 1$ gewählt. Die Licht-Schwingungs-Kopplung ist $C(\omega_i) = \omega_i^2$ und die Dämpfung hängt quadratisch von den Eigenfrequenzen ab, $\gamma_i(\omega_i) = 0.1\omega_i^2$. Somit sind alle Moden in der Verteilung unterdämpft. Bei der numerischen Berechnung der Integrale (4.35f.) können trotzdem keine genäherten Ausdrücke wie (4.30) verwendet werden, da sonst wesentliche Singularitäten im Integranden auftreten. Es wurde jeweils ein Zyklus des Pumpfelds für die verschiedenen Pumpfrequenzen $\Omega = 0.01, 0.03, 0.1$ angelegt (durchgezogene Linien mit Extrema von links nach rechts in beiden Abbildungen). Beim harmonischen Term ist in gestrichelten Linien zusätzlich das Resultat im Limes großer Pumpzeiten $t_p \rightarrow \infty$ gezeigt.

Im Vergleich mit den Antworten einzelner Schwingungsmoden fällt zunächst auf, daß anstelle der zwei (harmonischer Term) oder drei (anharmonischer Term) Peaks bei den Frequenzen $\omega = \gamma_i, \omega_i, 2\omega_i$ jeweils nur noch ein Peak auftritt. Das liegt daran, daß nach den Integrationen (4.35f.) der Peak bei der Dämpfung die anderen beiden Signale dominiert. Ein analoges Ergebnis erhält man für eine andere Wahl der Parameter. Ist die Dämpfung der Moden proportional zu den Eigenfrequenzen, $\gamma_i(\omega_i) = \kappa\omega_i$, wobei alle Moden stark unterdämpft sind (etwa $\kappa < 0.1$), und wählt

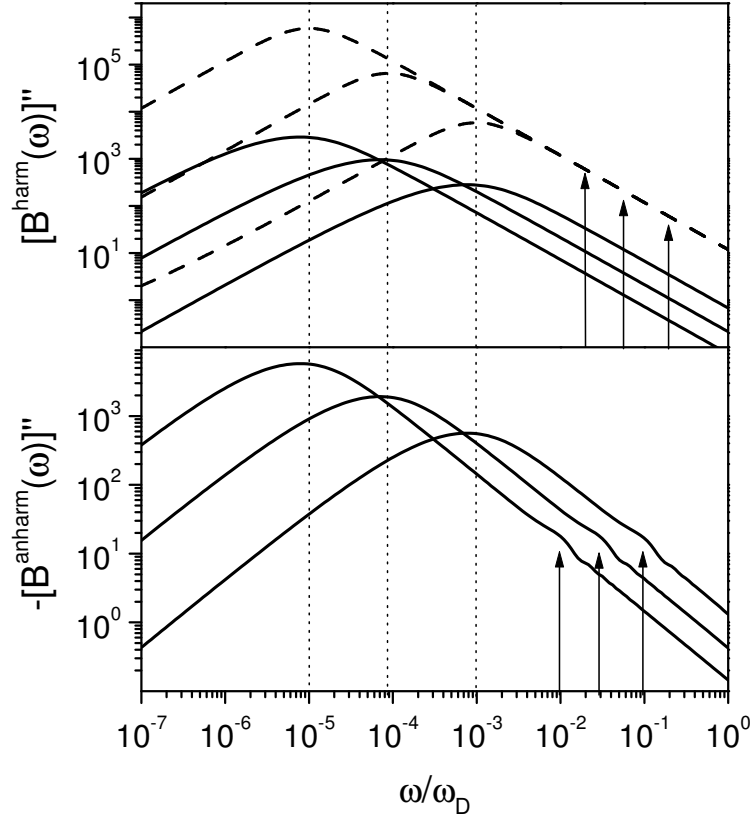


Abbildung 4.7: Oberer Teil: Imaginärteil des fouriertransformierten Signals $[B^{\text{harm}}(\omega)]''$ einer Verteilung von Schwingungsmoden. Die Verteilungsfunktion ist eine (normierte) Debyezustandsdichte, $g(\omega_i) \propto \omega_i^2, \omega_i < 1$. Die Licht-Schwingungs-Kopplung ist $C(\omega_i) = \omega_i^2$ und die Dämpfung ist $\gamma_i(\omega_i) = 0.1\omega_i^2$. Gezeigt sind Ergebnisse für drei verschiedene Pumpfrequenzen $\Omega = 0.01, 0.03, 0.1$ von links nach rechts, jeweils für einen angelegten Zyklus, $N = 1$ (durchgezogene Linien) und für $N \rightarrow \infty$ (gestrichelte Linien). Die Frequenzen $\omega = \gamma_i(\Omega)$ sind durch senkrechte gepunktete Linien gekennzeichnet (Positionen der Extrema der zugehörigen Antworten). Weiter sind Pfeile bei $\omega = 2\Omega$ eingezeichnet. An den letzteren Positionen sind keine Signale zu erkennen. Die Vorfaktoren $2/15E^2\alpha''\mu'^2$ sind gleich Eins gesetzt. Unterer Teil: Wie im oberen Teil für den anharmonischen Term $[B^{\text{anharm}}(\omega)]''$. Hier findet man schwache zusätzliche Signale bei den Frequenzen $\omega = \Omega$ (gekennzeichnet durch Pfeile) sowie bei $\omega = 2\Omega$. Nur Ergebnisse für einen angelegten Zyklus sind gezeigt. Vorfaktoren sind $2/15E^2\Theta_3\alpha'\mu'^2 = 1$.

man weiter $C(\omega_i) = \omega_i$ und betrachtet den Limes langer Pumpzeiten ($t_p \rightarrow \infty$), dann kann das Integral (4.35) analytisch berechnet werden. Wir geben die Lösung hier nicht explizit an, da der Ausdruck kompliziert und wenig aufschlussreich ist. Trotzdem zeigt die analytische Lösung die Richtigkeit der numerischen Integrationen, da auch in diesem Fall nur der Peak bei der Dämpfung übrigbleibt, während die beiden anderen Signale bei der Eigenfrequenz sowie der doppelten Eigenfrequenz sehr schwach werden.

Der wichtigste Punkt in den Abbildungen ist wiederum das Wandern der Extrema. Wie beim Lochbrennen ist eine frequenzselektive Modifizierung möglich. Nach der vorherigen Diskussion wird hier die meiste Energie von Moden mit $\omega_i \approx \Omega$ absorbiert. Die Extrema liegen bei den Frequenzen $\omega \approx \gamma_i(\Omega)$, in Abb.(4.7) also bei $\omega_i \approx 0.1\Omega^2$. Diese Positionen sind für die drei Werte von Ω durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Für das Limit langer Pumpzeiten (gestrichelte Kurven) liegt das Extremum exakt bei $\omega = \gamma_i(\Omega)$, während die Position im Fall eines angelegten Zyklus etwas in Richtung kleinerer Frequenzen verschoben ist. Abgesehen von diesem kleinen Unterschied führt eine längere Pumpzeit (mehrere angelegte Zyklen) nur zu einem Anwachsen der Amplitude.

Die Pfeile in den Abbildungen markieren die Positionen $\omega = 2\Omega$ (oberer Teil) und $\omega = \Omega$ (unterer Teil). Wenn die makroskopischen Antworten ähnlich wie die intrinsischen Antworten Signale bei der Eigenfrequenz und der doppelten Eigenfrequenz der hauptsächlich angeregten Moden zeigen würden, so müssten diese Signale an den markierten Positionen liegen. Man sieht, daß dies nicht der Fall ist. Nur beim anharmonischen Term erkennt man schwache Signale bei diesen Frequenzen.

In Abbildung (4.8) ist die Position des Extremums als Funktion der Pumpfrequenz aufgetragen, sowohl für den harmonischen als auch für den anharmonischen Beitrag. Die Resultate für die beiden verschiedenen Terme sind identisch und deshalb in der Abbildung nicht zu unterscheiden. Es wurden verschiedene Abhängigkeiten der Dämpfung von den Eigenfrequenzen gewählt, zum einen $\gamma_i(\omega_i) = 0.1\omega_i^2$ (untere Linien) wie in Abb.(4.7), zum anderen $\gamma_i(\omega_i) = 0.1\omega_i$. In allen Fällen gibt der Verlauf von $\omega_{\max}(\Omega)$ die gewählte Frequenzabhängigkeit der Dämpfung $\gamma_i(\omega_i)$ wieder. Für die durchgezogenen Linien wurde jeweils ein Zyklus angelegt. Die gestrichelte Linie nahe der unteren Kurve zeigt das Resultat im Limes $t_p \rightarrow \infty$. Wie in der Diskussion von Abb.(4.7) erläutert, liegen hier die Extrema bei etwas höheren Frequenzen, so daß hier exakt $\omega_{\max}(\Omega) = \gamma_i(\Omega) = 0.1\Omega^2$ gilt.

Das Experiment bietet also offensichtlich die Möglichkeit, die Frequenzabhängig-

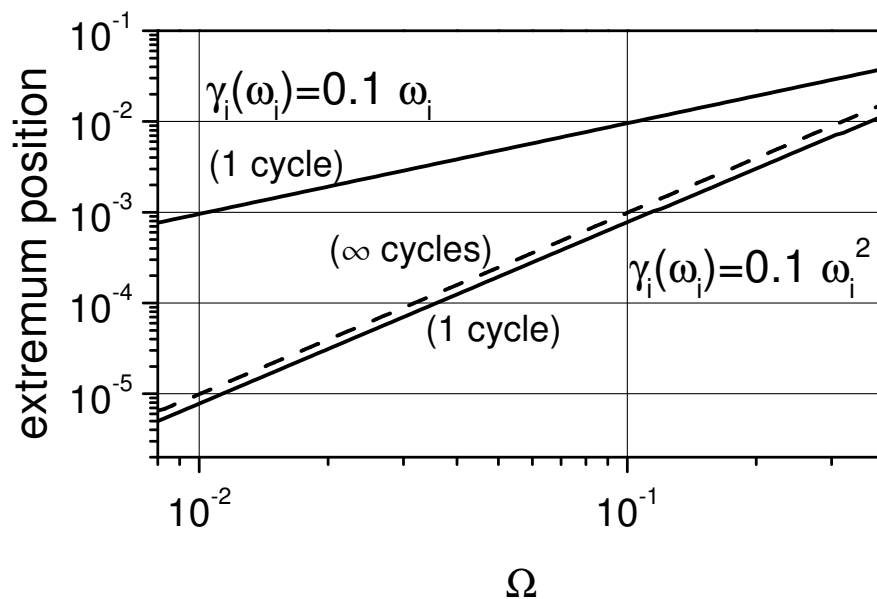


Abbildung 4.8: Die Positionen der Extrema in $[B^{\text{harm}}(\omega)]''$ und $[B^{\text{anharm}}(\omega)]''$ als Funktion der Pumpfrequenz. Dabei sind Zustandsdichte und Licht-Schwingungs-Kopplung wie in Abb.(4.7) gewählt. Bei der oberen Linie ist die Dämpfung $\gamma_i(\omega_i) = 0.1\omega_i$, bei den unteren Linien $\gamma_i(\omega_i) = 0.1\omega_i^2$. Die Kurven geben exakt den angenommenen Verlauf von $\gamma_i(\omega_i)$ wieder. Die Ergebnisse von harmonischem und anharmonischem Term sind in der Abbildung nicht zu unterscheiden. Bei den durchgezogenen Linien wurde jeweils ein Zyklus des Pumpfelds angelegt. Für die gestrichelte Linie wurde das Limit vieler angelegter Zyklen $t_p \rightarrow \infty$ verwendet. Man erkennt im Vergleich mit der darunterliegenden Kurve das leichte Ansteigen der Extremumposition mit wachsender Zyklenzahl, das im Zusammenhang mit Abb.(4.7) diskutiert wurde.

keit der Dämpfung zu messen. Diese Information kann sowohl dem harmonischen als auch dem anharmonischen Term entnommen werden, also beiden Beiträgen der Ordnung $\alpha\mu\mu$. Dazu müssen die Signale allerdings getrennt vom quasilinearen Signal (Ordnung $\alpha\alpha$) gemessen werden. Ein Phasenzzyklus wie beim Lochbrennen kann hier nicht konstruiert werden, da sämtliche Terme quadratisch im angelegten Feld sind. Es bietet sich beim Kerreffekt an, Systeme zu untersuchen, deren permanentes Dipolmoment groß gegenüber der Polarisierbarkeit ist⁹, da dann die Terme der Ordnung $\alpha\mu\mu$ groß gegenüber der Ordnung $\alpha\alpha$ sind. Abgesehen davon liegt das Signal des quasilinearen Terms bei einer im Wesentlichen konstanten (pumpfrequenzunabhängigen) Position. Deshalb sollte es stets möglich sein, die beiden Beiträge zur Antwort zu unterscheiden.

So erhaltene Daten können mit Ergebnissen anderer Experimente verglichen werden, mit denen man die Frequenzabhängigkeit der Dämpfung bestimmen kann, wie etwa Neutronenstreuung oder inelastische Röntgenstreuung.

Obwohl die Diskussion in erster Linie auf den genannten Punkt konzentriert ist, zeigen die Ergebnisse auch, daß weitere Informationen über die Dynamik in den Kerreffekt-Signalen enthalten sind. Damit sind etwa Informationen über den Ursprung der nichtlinearen Antworten wie Anharmonizitäten oder höhere Ableitungen der Dipolmomente gemeint.

⁹Streng genommen müssen hier die Ableitungen der Dipolmomente nach den Normalkoordinaten verglichen werden.

Kapitel 5

Kerreffekt im Bereich der α -Relaxation

In diesem Kapitel wird nochmals das in Abschnitt 4.2 vorgestellte Experiment untersucht mit dem Unterschied, daß diesmal langsame Dynamik in unterkühlten Flüssigkeiten anstelle der kollektiven Schwingungen um den Bosonpeak angeregt werden soll. Die Pumpfrequenz liegt dementsprechend nicht im Terahertz-Bereich, sondern grob im Bereich von Sekunden bis Millisekunden. Damit werden dynamische Prozesse in der Umgebung des α -Peaks untersucht. Insbesondere wird gezeigt, daß eine Unterscheidung zwischen dynamisch heterogener und homogener Relaxation durch die Messung der Kerr-Antwort auf ein oszillierendes angelegtes Feld möglich ist. Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Kerreffekt und Lochbrennen wurden bereits im vorhergehenden Kapitel diskutiert. Die Möglichkeit der Unterscheidung zwischen heterogener und homogener Relaxation beruht auf der Nichtlinearität des Kerreffekts. Ein Kerreffekt-Experiment ist möglicherweise einfacher durchzuführen als nichtresonantes Lochbrennen. Somit wird zu der überschaubaren Anzahl von Experimenten zur Untersuchung dynamischer Heterogenitäten eine weitere attraktive Methode hinzugefügt.

5.1 Rotationsdiffusionsmodell

Die Reorientierungsdynamik auf großen Zeitskalen wird hier durch ein Rotationsdiffusionsmodell beschrieben. Die Grundzüge des Modells sind in Abschnitt 2.3

beschrieben. Bei der Beschreibung der Wechselwirkung mit externen Feldern vernachlässigen wir diesmal die \mathbf{r} -Abhängigkeit der Dipolmomente (μ, α) sowie die der Felder. Die Begründung für diesen Ansatz findet man in Abschnitt 3.1. Die Hamiltonfunktion ist somit gegeben durch Gl.(3.12), wobei das angelegte Feld wie in Abb.(4.4) wieder die Form

$$E(\tau) = E \sin(\Omega_p \tau), \quad \tau < t_p = \frac{2\pi N}{\Omega_p} \quad (5.1)$$

hat. Die Pumpfrequenz bezeichnen wir in diesem Kapitel mit Ω_p , um eine Verwechslung mit einer Orientierung Ω auszuschließen. Wie im vorhergehenden Kapitel werden die Pumpzeit mit t_p und die Zahl der angelegten Zyklen mit N bezeichnet. Zum Zeitpunkt t_p beginnt die Zeitvariable t mit $t = 0$ zu laufen. Berechnet wird der t -abhängige Erwartungswert der Polarisierbarkeit, der hier die Form (3.7)

$$\langle \alpha P_2(\cos \vartheta(t)) \rangle = \alpha \langle P_2(t) \rangle \quad (5.2)$$

hat. Im Sinne der Diskussion in Abschnitt 3.3 haben wir im Vergleich zu Gl.(4.24) die \mathbf{r} -Abhängigkeit sowie die Abhängigkeit von den Schwingungskoodinaten $\{q_i\}$ in der Polarisierbarkeit weggelassen. Hier ist nicht α der zeitabhängige Teil, sondern die Orientierungen, die durch den Winkel ϑ gegeben sind. Somit ist der zeitabhängige Erwartungswert des zweiten Legendrepolynoms zu berechnen, den wir im Folgenden wie auf der rechten Seite von Gl.(5.2) mit $\langle P_2(t) \rangle$ bezeichnen.

Wiederum verschwindet in isotropen Systemen die lineare Antwort, die man erhält, indem man den Erwartungswert $\langle P_2(t) \rangle$ durch Störungsrechnung erster Ordnung mit der im angelegten Feld linearen permanenten Dipolmoment-Wechselwirkung berechnet. Die Berechnung läuft völlig analog wie im zweiten Beispiel des Abschnitts 2.4. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß man für die Antwort den Erwartungswert $\langle P_2(\cos \vartheta) \rangle$ anstelle von $\langle P_1(\cos \vartheta) \rangle$ berechnet. Dieser verschwindet unter Verwendung der Orthogonalitätsrelation (2.16).

Wie im Oszillatormodell ist die Antwort somit auch im Rotationsdiffusionsmodell mindestens quadratisch im angelegten Feld. Um Terme der Ordnung E^2 zu erhalten, gibt es mit den beiden Wechselwirkungen wieder zwei Möglichkeiten. Zum einen kann die Wechselwirkung mit der Polarisierbarkeit in erster Ordnung Störungsrechnung behandelt werden, zum anderen kann die Wechselwirkung mit dem permanenten Dipolmoment in zweiter Ordnung Störungsrechnung berechnet werden. Nachdem der Erwartungswert (5.2) gebildet wird, hat man somit in $\mathcal{O}(E^2)$ Beiträge $\propto \alpha\alpha$ und $\propto \alpha\mu\mu$. Im Vergleich mit dem Oszillatormodell, in dem verschiedene Ableitungen

der Dipolmomente auftreten, entspricht der erstere der quasilinearen Antwort $\propto \alpha' \alpha'$ und der zweite dem harmonischen Term $\propto \alpha'' \mu' \mu'$ sowie dem anharmonischen Term $\propto \Theta_3 \alpha' \mu' \mu'$. Wir bezeichnen die zugehörigen Erwartungswerte in diesem Abschnitt mit $\langle P_2^\alpha(t) \rangle$ und $\langle P_2^{\mu\mu}(t) \rangle$.

5.1.1 Heterogenes Modell

In einem heterogenen Modell geht man davon aus, daß in der Probe verschiedene 'langsame' und 'schnelle' Umgebungen existieren. Diese Umgebungen werden mit verschiedenen zeitunabhängigen Rotationsdiffusionskonstanten D_i assoziiert, deren intrinsische Antworten zur Gesamtantwort superponieren. Nur wenn die Rotationsdiffusionskonstante zeitunabhängig ist, ist der zugehörige Propagator zeittranslationsinvariant. Die Korrelationsfunktion des L -ten Legendrepolynoms $C_i^L(t, t') = \langle P_L(\cos \vartheta(t)) P_L(\cos \vartheta(t')) \rangle$ für den Fall einer einzelnen Rotationsdiffusionskonstante D_i ist dann gegeben durch

$$C_i^L(t, t') = C_i^L(t - t') = \frac{1}{2L + 1} \exp[-L(L + 1)D_i \times (t - t')]. \quad (5.3)$$

Diesen Ausdruck erhält man aus den Gln.(2.55) und (2.17), wenn man $D(t)$ durch D_i ersetzt.

In der Einleitung wurde bereits die Frage nach einer endlichen Lebensdauer von dynamischen Heterogenitäten angesprochen. Endliche Lebensdauern der Heterogenitäten können in sogenannten Austauschmodellen beschrieben werden, von denen es viele Varianten gibt [82]. Ein Ansatz, der in Form einer Mastergleichung formuliert wird, beruht auf der Annahme, daß langsame Bereiche (assoziiert mit kleinen D_i) schnell werden (große D_i), und umgekehrt [83]. Man hat somit effektiv zeitabhängige Rotationsdiffusionskonstanten. Trotzdem bleibt die zeitliche Translationsinvarianz bei dem Ansatz erhalten.

Die verschiedenen Umgebungen werden im Folgenden mit ε_i bezeichnet. Für die verschiedenen Umgebungen schreiben wir den Propagator des Rotationsdiffusionsmodells mit zusätzlichen Indizes. $P_{ij}(\Omega, t | \Omega', t')$ gibt dann die Wahrscheinlichkeit an, zur Zeit t die Orientierung Ω in der Umgebung ε_i zu finden unter der Voraussetzung, daß sie den Wert Ω' in der Umgebung ε_j zur Zeit t' hatte. Weiter definieren wir Übergangsraten γ_{ij} , die Fluktuationen von der Umgebung ε_j nach ε_i beschreiben. Bei einem solchen Übergang ändert die Rotationsdiffusionskonstante ihren Wert von $D_i = D_i(\varepsilon_i)$ nach $D_j = D_j(\varepsilon_j)$. Zusätzlich ist eine Annahme über das Verhalten der

Orientierungen während der Übergänge erforderlich. Wir nehmen hier an, daß diese bei jedem Übergang vollständig randomisieren. Das so beschriebene Modell (eine spezielle Variante des Beckert-Pfeifer-Modells [84]) ist definiert durch die Fokker-Planck-Gleichung [83]

$$\dot{P}_{ki}(\Omega, t|\Omega', t') = \left[\hat{\Pi}_k(\Omega) - \gamma_k \right] P_{ki}(\Omega, t|\Omega', t') + \frac{1}{8\pi^2} \sum_{j \neq k} \gamma_{kj} \int d\Omega_0 P_{ji}(\Omega_0, t|\Omega', t'). \quad (5.4)$$

Dabei ist $\hat{\Pi}_k(\Omega)$ der Fokker-Planck-Operator aus (2.13), wobei die Rotationsdiffusionskonstante durch das zeitunabhängige D_k gegeben ist und $\gamma_k = \sum_{j \neq k} \gamma_{jk}$ ist die Gesamtrate aller Übergänge aus der Umgebung ε_k .

Man löst Gl.(5.4) in ähnlicher Weise wie das gewöhnliche Rotationsdiffusionsmodell in Abschnitt 2.3. Der Ansatz in Gl.(2.14) mit $G^{(L)}(t, t')$ ersetzt durch eine zweifach indizierte Größe $G_{ki}^{(L)}(t, t')$ führt auf die Matrixgleichung

$$\dot{\mathbf{G}}^{(L)}(t, t') = \mathbf{M}^{(L)} \mathbf{G}^{(L)}(t, t') \quad (5.5)$$

mit $[\mathbf{G}^{(L)}(t, t')]_{ij} = G_{ij}^{(L)}(t, t')$ und der zeitunabhängigen Matrix $\mathbf{M}^{(L)}$ mit den Diagonalelementen

$$\mathbf{M}_{ii}^{(L)} = \Lambda_i^{(L)} = -D_i L(L+1) - \gamma_i \quad (5.6)$$

und den außerdiagonalen Einträgen

$$\mathbf{M}_{i \neq j}^{(L)} = \delta_{L,0} \gamma_{ij}. \quad (5.7)$$

Die Lösung von Gl.(5.5) für $L \neq 0$ ist somit

$$G_{ij}^{(L \neq 0)}(t, t') = \delta_{ij} \exp \left[\Lambda_i^{(L)}(t - t') \right]. \quad (5.8)$$

Für die Korrelationsfunktion ergibt sich der Ausdruck

$$C^L(t, t') = \sum_i C_i^L(t, t') P_i^{\text{eq}} = \frac{1}{2L+1} \sum_i \exp \left[\Lambda_i^{(L)}(t - t') \right] P_i^{\text{eq}}. \quad (5.9)$$

Dabei erhält man die Gleichgewichtspopulationen P_i^{eq} aus dem Limes langer Zeiten des Propagators,

$$P_i^{\text{eq}} = \lim_{(t-t') \rightarrow \infty} \int d\Omega P_{ik}(\Omega, t|\Omega', t') = G_{ik}^{(0)}(\infty, 0). \quad (5.10)$$

Je größer die Austauschraten sind, desto mehr dominieren sie den L -abhängigen ersten Term in den Eigenwerten (5.6). Diese Aussage gilt auch in anderen Austauschmodellen [82]. Somit führt Austausch zu einer schwächeren L -Abhängigkeit

der Eigenwerte und die Exponenten in den Korrelationsfunktionen (5.9) für verschiedene Werte von L werden immer ähnlicher. Die Berücksichtigung von Austauschwirkungen im Rotationsdiffusionsmodell führt somit auf sehr ähnliche Korrelationszeiten für verschiedene Werte von L , wie man sie üblicherweise in Experimenten findet [40, 85].

Austauschwirkungen werden vernachlässigt, wenn man $\gamma_{ij} = 0$ setzt. Dann sind die Eigenwerte gegeben durch $\Lambda_i^{(L)} = -L(L+1)D_i$ und die Gleichgewichtspopulationen P_i^{eq} können beliebig gewählt werden. Verteilt man etwa die Relaxationszeiten $\tau_i \propto D_i^{-1}$ gemäß der verallgemeinerten Gammaverteilung [86], so ergibt sich eine gestreckt exponentielle Korrelationsfunktion.

5.1.2 Homogenes Modell

Homogene Dynamik wird hier simuliert, indem eine einzige, aber zeitabhängige Rotationsdiffusionskonstante $D_i(t)$ an Stelle der Verteilung zeitunabhängiger Rotationsdiffusionskonstanten tritt. Die Zeitabhängigkeit wird dabei so gewählt, daß die Korrelationsfunktion die gewünschte Form hat. Ein abfallendes Potenzgesetz

$$D_i(t) = \frac{\beta_K}{2\tau} (t/\tau)^{\beta_K-1} \quad (5.11)$$

eingesetzt in die Korrelationsfunktion für $L = 1$ nach Gln.(2.55) und (2.17) ergibt

$$C^1(t, t') = \frac{1}{3} \exp [-(t'/\tau)^{\beta_K}] \exp [-(t/\tau)^{\beta_K}]. \quad (5.12)$$

Somit führt die Wahl in Gl.(5.11) auf eine gestreckt exponentielle Form für die Korrelationsfunktion. Man beachte, daß die Korrelationsfunktion (5.12) im Gegensatz zu allen anderen bisher diskutierten Korrelationsfunktionen nicht nur von der Zeitdifferenz $(t - t')$ abhängt und somit nicht zeittranslationsinvariant ist. Das ist eine Konsequenz der Zeitabhängigkeit der Rotationsdiffusionskonstante [52]. Im Zusammenhang mit der fehlenden Zeittranslationsinvarianz kann man von einer 'internen Uhr' des Systems sprechen. Eine solche interne Uhr ist aus physikalischen Gesichtspunkten schwer zu rechtfertigen. Die Konsequenzen im hier diskutierten Fall werden unten erläutert.

Eine Alternative zur Modellierung homogener Dynamik bieten die sogenannten fraktionalen Fokker-Planck-Ansätze [87–89]. Hier ist es möglich, die zeitliche Translationsinvarianz zu erhalten [90, 91].

5.2 Ergebnisse

Für die Antworten findet man nach der Berechnung aller Winkelintegrale schließlich

$$\langle P_2^\alpha(t) \rangle = \frac{6}{5} \beta \alpha E^2 \sum_i \int_0^{t_p} dt' \sin^2(\Omega_p t') D_i(t') G_i^{(2)}(t + t_p, t') P_i^{\text{eq}} \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} \langle P_2^{\mu\mu}(t) \rangle = & \frac{4}{5} \beta^2 \mu^2 E^2 \sum_i \int_0^{t_p} dt' \int_0^{t'} dt'' \left\{ \sin(\Omega_p t') \sin(\Omega_p t'') \right. \\ & \left. \times D_i(t') D_i(t'') G_i^{(2)}(t + t_p, t') G_i^{(1)}(t', t'') P_i^{\text{eq}} \right\}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Diese Ausdrücke gelten sowohl im heterogenen als auch im homogenen Limit. Im heterogenen Fall sind die Rotationsdiffusionskonstanten D_i zeitunabhängig. Falls ausserdem Austausch berücksichtigt wird, sind die $G_i^{(L)}(t_1, t_2)$ mit den Diagonalelementen (5.8) der Matrix \mathbf{G} zu identifizieren. Im homogenen Fall entfällt dagegen die Summation über i .

Wir beginnen die Diskussion mit dem einfachsten Fall, in dem das System durch eine einzige zeitunabhängige Rotationsdiffusionskonstante beschrieben wird. Dazu ist in den Gleichungen (5.13) und (5.14) $D_i = \text{const}$ und $\sum_i P_i^{\text{eq}} = 1$ zu setzen. Weil die G_i nach Gl.(2.17) hier Exponentialfunktionen sind¹ können die Integrale analytisch berechnet werden und man findet Antworten der Form

$$\langle P_2^\Theta(t) \rangle = A^\Theta(\Omega_p, D_i, t_p) \exp(-6D_i t) \quad (5.15)$$

wobei Θ wahlweise für α oder für $\mu\mu$ steht. Zur Diskussion wählen wir im Folgenden wieder Darstellungen des Imaginärteils der fouriertransformierten Antworten, die mit $\langle P_2^\Theta(\omega) \rangle$ bezeichnet werden. Die Position des Extremums in $\langle P_2^\Theta(\omega) \rangle$ wird mit ω_{max} bezeichnet.

Beide Beiträge, Gl.(5.15) mit $\Theta = \alpha$ und mit $\Theta = \mu\mu$, weisen dieselbe Zeitabhängigkeit auf, nämlich einen monoexponentiellen Zerfall mit der Rate des zweiten Legendrepolynoms $6D_i = 2(2 + 1)D_i$. Dieses Resultat erhält man auch für die Antworten im Fall eines plötzlich ausgeschalteten Stufenfeldes [41]. Entsprechend liegt das Maximum von $\langle P_2^\Theta(\omega) \rangle$ bei der Frequenz $\omega_{\text{max}} = 6D_i$. Die Amplitudenfunktionen

¹ G_i , ist in Gl.(2.17) gegeben, wenn man D durch D_i ersetzt.

in Gl.(5.15) sind gegeben durch

$$A^\alpha(\Omega_p, D_i, t_p) = \frac{1}{30} \beta \alpha E^2 \frac{\Omega_p}{D_i} \epsilon''(6D_i, 2\Omega_p) [1 - e^{-6D_i t_p}] \quad (5.16)$$

$$A^{\mu\mu}(\Omega_p, D_i, t_p) = \frac{1}{30} \beta^2 \mu^2 E^2 \epsilon''(2D_i, \Omega_p) \times \left(3\epsilon''(4D_i, \Omega_p) [e^{-6D_i t_p} - e^{-2D_i t_p}] + \frac{5}{3} \epsilon''(6D_i, 2\Omega_p) [1 - e^{-6D_i t_p}] \right) \quad (5.17)$$

mit dem dielektrischen Verlust $\epsilon''(x, y) = xy/(x^2 + y^2)$. Im Hinblick auf frequenzselektive Modifikationen ist das Verhalten der Amplitudenfunktionen als Funktion der Pumpfrequenz von besonderer Bedeutung. $A^{\mu\mu}(\Omega_p, D_i, t_p)$ als Funktion von Ω_p weist ein Extremum auf, da die Amplitude groß wird, wenn die Argumente in $\epsilon''(x, y)$ identisch sind, also etwa bei $\Omega_p \approx 2D_i, 3D_i, 4D_i$. Vernachlässigt man die Tatsache, daß die Argumente in den Verlustfunktionen verschiedene Vorfaktoren haben, so stellt $E^2 \epsilon''(D_i, \Omega_p)^2$ die pumpfrequenzabhängig vom System absorbierte Energie dar. Die funktionale Form des quasilineare Terms $A^\alpha(\Omega_p, D_i, t_p)$ wird dagegen keine frequenzselektive Anregung gestatten. Das liegt daran, daß im Gegensatz zur Funktion $\epsilon''(6D_i, 2\Omega_p)$ das Produkt $\Omega_p \epsilon''(6D_i, 2\Omega_p)$ in Gl.(5.16) kein Maximum als Funktion von Ω_p annimmt.

5.2.1 Heterogenes Modell

In einer ersten Diskussion der Antworten im heterogenen Modell vernachlässigen wir Austauscheffekte. Die Relaxationszeiten $\tau_i \propto D_i^{-1}$ werden gemäß der verallgemeinerten Gammaverteilung verteilt, wobei die Parameter so gewählt sind, daß die Korrelationsfunktion für $L = 1$ von der KWW-Form $\exp[-(t/\tau)^{\beta_K}]$ mit $\beta_K = 0.5$ and $\tau = 1$ ist. Die Verteilung ist im oberen Teil von Abb.(5.1) gezeigt. Im unteren Teil sind die Antworten $\langle P_2^{\mu\mu}(\omega) \rangle$ für jeweils einen angelegten Zyklus des Pumpfelds mit verschiedenen Pumpfrequenzen $\Omega_p = 0.01, 0.1, 1, 10, 100$ (gekennzeichnet durch die Buchstaben A, B, C, D, E) aufgetragen. Eine frequenzselektive Modifikation ist möglich, wie man am Wandern der Extrema mit der Pumpfrequenz sieht. Nach der vorhergehenden Diskussion wird hier die meiste Energie absorbiert, wenn $\Omega_p \approx 2D_i, 3D_i, 4D_i$ gilt. Somit wird aus der Verteilung die Rotationsdiffusionskonstante mit $D_i \approx \Omega_p/2$ am stärksten angeregt, was zu einer erwarteten Extremumposition von $\omega_{\max} \approx 3D_i$ führt. Die Abbildung zeigt die Proportionalität von ω_{\max} und Ω_p (Kurven E,D,C,B), wenn auch der Vorfaktor 3 nicht exakt wiedergegeben wird. Bei einer unteren Grenze von Ω_p hört das Wandern des Extremums auf, siehe die

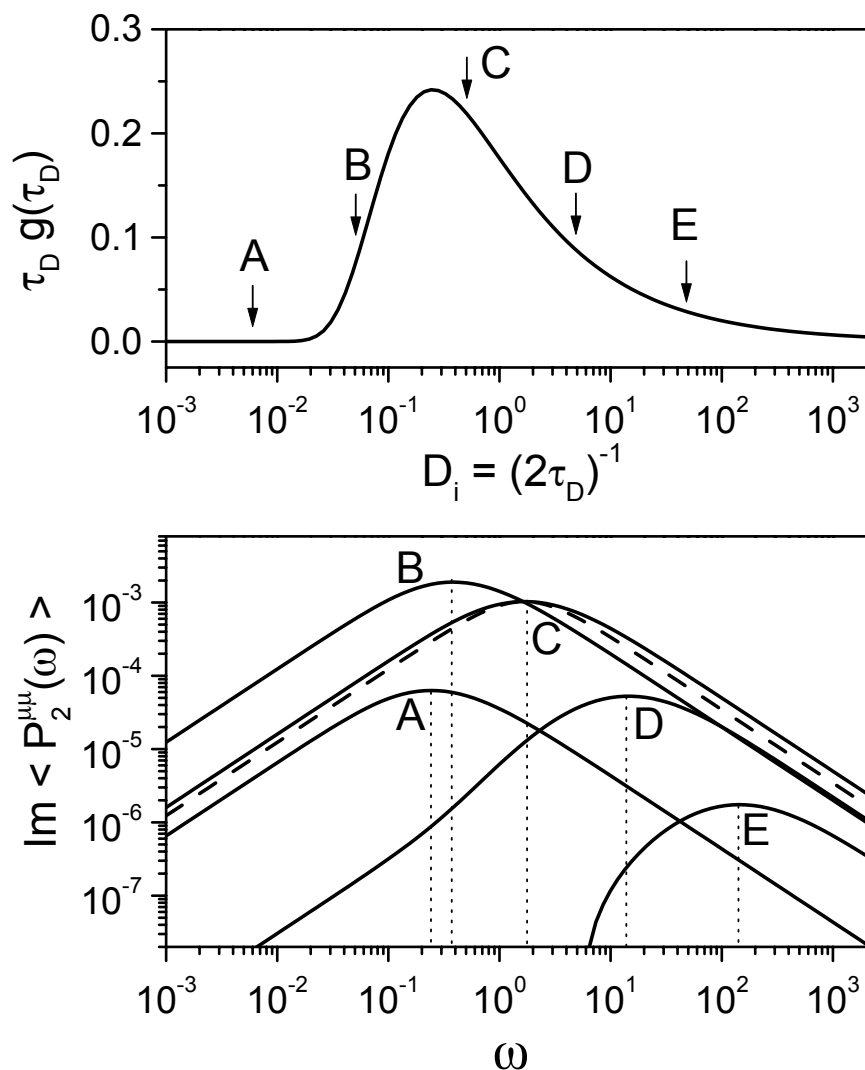


Abbildung 5.1: Oberer Teil: Die verallgemeinerte Gammaverteilung aufgetragen als Funktion von Rotationsdiffusionskonstanten $D_i = (2\tau_D)^{-1}$, wobei τ_D die üblicherweise verwendeten Relaxationszeiten sind. Die Parameter der Verteilung sind so gewählt, daß die Korrelationsfunktion $C^1(t)$ von der KWW-Form $\exp(-(t/\tau)^{\beta_K})$ mit $\tau = 1$ und $\beta_K = 0.5$ ist. Unterer Teil: Imaginärteil der Fouriertransformierten Kerr-Antwort (Beitrag der Ordnung $\alpha\mu\mu$) im heterogenen Modell mit der Verteilungsfunktion aus dem oberen Teil. Die Pumpfrequenzen sind $\Omega_p = 10^n$ mit $n = -2, -1, 0, 1, 2$ von A nach E. Jeweils ein Zyklus des Pumpfelds wurde angelegt. Vorfaktoren sind $\beta^2\mu^2 E^2 = 1$.

Kurve A in der Abbildung. Das erklärt sich aus der Form der gewählten Verteilung. Im oberen Teil von Abb.(5.1) sind die zu den fünf Pumpfrequenzen korrespondierenden D_i durch Pfeile markiert. Im Fall der kleinsten Pumpfrequenz $\Omega_p = 0.01$ (A) werden Rotationsdiffusionskonstanten mit $D_i \approx 0.01/2$ selektiert, die aber in der Verteilung nur noch sehr schwach vertreten sind. Deshalb wird hier die Lage des Extremums durch die kleinsten D_i bestimmt, die signifikant zu der Verteilung beitragen, hier etwa $D_i = 0.05$ (B). Dasselbe gilt, wenn die Pumpfrequenz noch kleiner wird. Dann wird ω_{\max} unabhängig von Ω_p und die Amplituden des Signals nehmen stark ab. Ein entsprechendes Verhalten findet man am oberen Ende der Verteilung, was in der Abbildung aber nicht gezeigt ist.

Die gestrichelte Linie nahe der Kurve C ist eine Debyefunktion, entspricht also der Antwort im Fall einer einzelnen Rotationsdiffusionskonstante. Man sieht im Vergleich, daß die heterogene Kurve C etwas breiter ist. Weiter hat die Kurve E einen kleinen negativen Anteil am unteren Ende des Peaks, den man hier in der logarithmischen Darstellung nur anhand des steilen Anstiegs erkennt. Zu diesem Befund gibt es zweierlei zu sagen. Zunächst erklärt sich das negative Vorzeichen aus dem ersten Term in Gl.(5.17), in dem die Differenz $[\exp(-6D_i t_p) - \exp(-2D_i t_p)]$ für endliche Pumpzeiten t_p negativ ist. Somit ist das negative Vorzeichen lediglich ein Einschalt-effekt, da der negative Beitrag für große t_p verschwindet. Tatsächlich findet man für hinreichend viele angelegte Zyklen eine strikt positive Antwort im gesamten Frequenzbereich. Des Weiteren kann man auch im Fall endlicher t_p den negativen Anteil der Antwort als einen Artefakt des Rotationsdiffusionsmodells ansehen. Das liegt daran, daß die in der Differenz auftretenden Raten $2D_i, 6D_i$ die Zerfallsraten von erstem und zweitem Legendrepolynom sind. Von diesen ist aber bekannt, daß sie in realen Systemen etwa gleich groß sind. In jedem Modell, in dem die Raten von ähnlicher Größe sind (etwa das oben definierte Austauschmodell), oder gleich groß sind (etwa ein Modell isotroper Zufallssprünge anstelle der Rotationsdiffusion), findet man keinen Frequenzbereich, in dem die Antwort negativ ist.

In Abbildung (5.2) ist der quasilineare Beitrag $\langle P_2^\alpha(\omega) \rangle$ für die Verteilung und die Pumpfrequenzen aus Abb.(5.1) aufgetragen. Hier ist die Position des Extremums nicht proportional zur Pumpfrequenz, auch wenn sie nicht ganz unabhängig davon ist. Das Extremum wandert um weniger als eine Dekade, während sich die gezeigten Ω_p über einen Bereich von fünf Dekaden erstrecken. Erhöht man die Zahl der angelegten Zyklen, so wird das Wandern von ω_{\max} noch stärker eingeschränkt. Somit ist der quasilineare Term wie erwartet zum Nachweis dynamischer Heterogenitäten nicht geeignet. Deshalb beschränken wir die Diskussion im Folgenden auf

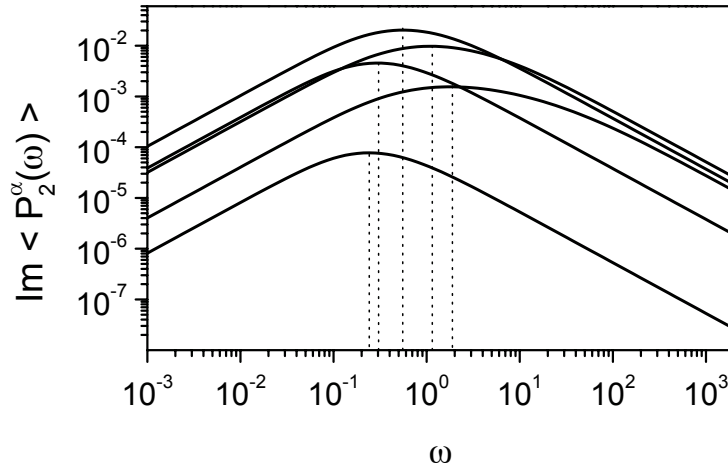


Abbildung 5.2: Wie im unteren Teil von Abb.(5.1) für den quasilinearen Beitrag der Ordnung $\alpha\alpha$. Die Pumpfrequenzen sind $\Omega_p = 0.01 \dots 100$ mit jeweils einem angelegten Zyklus. Es ist $\beta\alpha E^2 = 1$ gesetzt.

den Term $\langle P_2^{\mu\mu}(\omega) \rangle$. Der quasilineare Beitrag kann als Untergrund der nichtlinearen Antwort betrachtet werden. Die Tatsache, daß der Peak an einer im Wesentlichen Ω_p -unabhängigen Position liegt, sollte es erlauben, die beiden Beiträge relativ einfach zu unterscheiden. Des Weiteren verliert der Untergrund an Bedeutung, wenn Systeme mit großem permanenten Dipolmoment μ (gegenüber α) betrachtet werden. Alle diese Aussagen gelten ebenso beim Analogon des Experiments im Terahertz-Bereich (Abschnitt 4.2).

Wir diskutieren nun den Einfluss endlicher Lebensdauer der Heterogenitäten auf die Antwort. Dabei stellt sich insbesondere die Frage, ob die Frequenzselektivität durch Austausch beeinträchtigt wird. Wir nehmen an, daß die Austauschraten in Terme faktorisieren, die nur vom Ausgangs- bzw. Endzustand abhängen,

$$\gamma_{ij} = \rho(\epsilon_i) X \exp(\beta\epsilon_j). \quad (5.18)$$

Dabei ist $\rho(\epsilon_i)$ (Wahrscheinlichkeit, daß ein Übergang in der Umgebung ϵ_i endet) eine normierte Zustandsdichte. Der Term $X \exp(\beta\epsilon_j)$ (Wahrscheinlichkeit, daß ein Übergang aus der Umgebung ϵ_j stattfindet) resultiert aus der Annahme thermisch aktivierter Sprünge aus einer Umgebung, wenn man die ϵ_j als Energien auffasst. Mit dem Vorfaktor X kann die 'Stärke' des Austauschs eingestellt werden. Weiter setzen wir die Umgebungen mit den Rotationsdiffusionskonstanten gemäß $D_i = Y \exp(\beta\epsilon_i)$

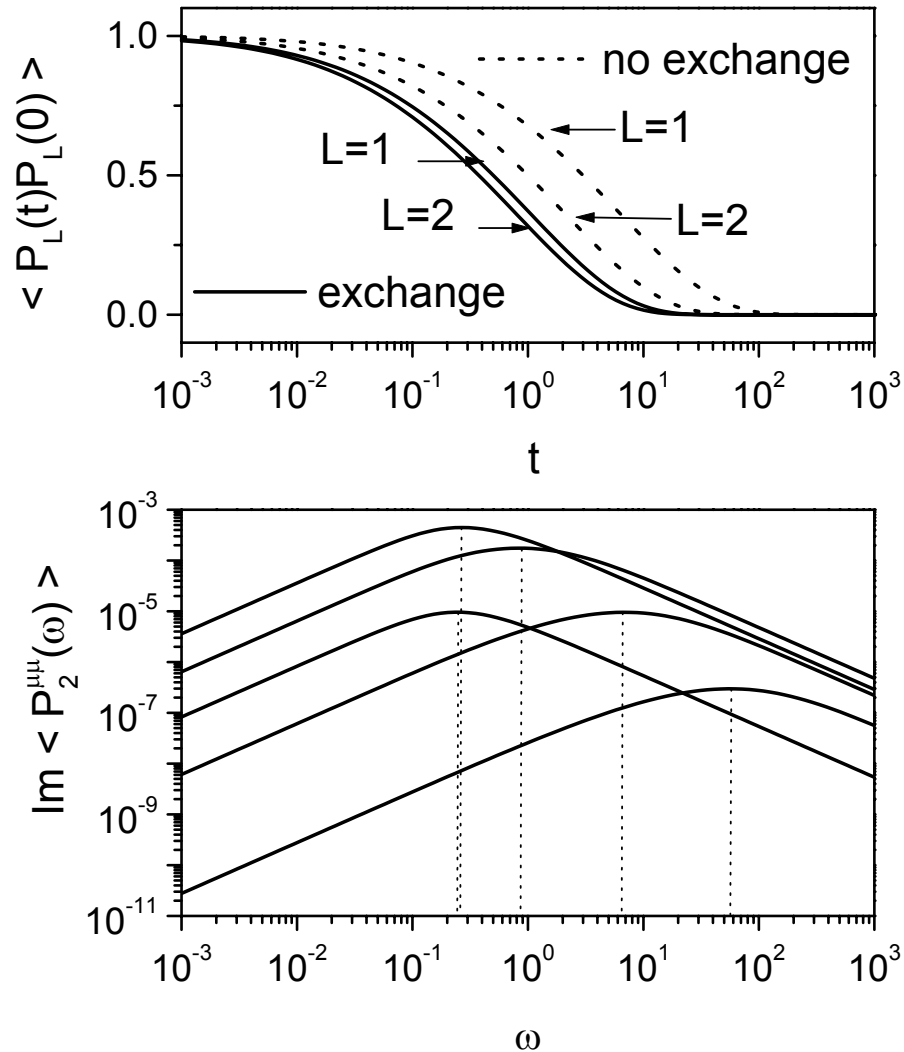


Abbildung 5.3: Oberer Teil: Normierte Korrelationsfunktionen in der Gegenwart von Austausch (durchgezogene Linien) sowie ohne Austausch (gestrichelte Linien), jeweils für die Werte von $L = 1$ und $L = 2$, aufgetragen als Funktion der Zeit. Unterer Teil: Imaginärteil der fouriertransformierten Kerr-Antwort (Beitrag der Ordnung $\alpha\mu\mu$) im Austauschmodell. Alle Parameter, die Austausch beschreiben, sind wie für die durchgezogenen Linien im oberen Teil gewählt. Pumpfrequenzen sind wiederum $\Omega_p = 0.01, \dots, 100$, wobei jeweils ein Zyklus angelegt wurde. Es ist $\beta^2\mu^2E^2 = 1$ gesetzt.

in Beziehung. Für diese Wahl ist die Gesamtrate aller Übergänge aus der Umgebung ϵ_j proportional zu der zugehörigen Rotationsdiffusionskonstante², $\gamma_i \approx (X/Y)D_i$. Das heißt, daß langsame Umgebungen langsam austauschen und schnelle schnell. Das Verhältnis von γ_i und D_i , das hier durch (X/Y) gegeben ist, bestimmt den Einfluss der Austauscheffekte auf Korrelationsfunktionen.

In Abbildung (5.3) wurde für $\rho(\epsilon_i)$ eine Gaußverteilung mit der Breite $\sigma = 3$ gewählt und $\beta = 1$ gesetzt. Um Korrelationszeiten nahe Eins zu erhalten, wurde weiter $Y = 100$ gewählt. Im oberen Teil der Abbildung sind die Korrelationsfunktionen für $L = 1$ und $L = 2$ gezeigt, zum einen ohne Austausch ($X/Y = 0$, gestrichelte Linien) und zum anderen mit Austausch ($X/Y = 10$, durchgezogene Linien). Im letzteren Fall ist der Einfluss des Austauschs relativ groß. Sämtliche Korrelationsfunktionen können gut mit einer KWW-Funktion mit dem Exponenten $\beta_K = 0.5$ angefitet werden. Ohne Austausch beträgt das Verhältnis der Korrelationszeiten $\tau_1/\tau_2 = 3.0$ und mit Austausch $\tau_1/\tau_2 \approx 1.3$.

Im unteren Teil von Abb.(5.3) sieht man die Antworten $\langle P_2^{\mu\mu}(\omega) \rangle$ im Austauschmodell, wobei die Parameter wie für die durchgezogenen Linien im oberen Teil gewählt sind. Der oben ebenfalls gezeigte Fall ohne Austausch ($X/Y = 0$) ist mit der Situation in Abb.(5.1) identisch bis auf eine modifizierte Verteilung von Rotationsdiffusionskonstanten. Weil die entsprechenden nichtlinearen Antworten von Abb.(5.1) praktisch nicht zu unterscheiden sind, zeigen wir hier nur die Antworten mit Austausch ($X/Y = 10$). Es wurde wieder jeweils ein Zyklus des Pumpfeldes mit Frequenzen $\Omega_p = 10^{-2}, \dots, 10^2$ angelegt. Man sieht, daß auch in der Gegenwart von Austausch die Extrema mit der Pumpfrequenz verschoben werden. Auch die Breite der Kurven bleibt praktisch unverändert. In keinem Frequenzbereich tritt ein negatives Vorzeichen der Antwort auf.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Austausch wenig Einfluss auf die Möglichkeit frequenzselektiver Modifikation hat und somit der Nachweis dynamischer Heterogenitäten von deren endlicher Lebensdauer nicht beeinträchtigt wird.

²Das 'ungefähr gleich'-Zeichen in der angegebenen Beziehung resultiert daraus, daß in $\gamma_i = \sum_{k \neq i} \gamma_{ki}$ über alle Umgebungen k mit Ausnahme von i summiert wird. Dies spielt keine Rolle, wenn hinreichend viele Umgebungen oder sogar der Fall einer kontinuierlichen Verteilung von Umgebungen betrachtet werden.

5.2.2 Homogenes Modell

In diesem Abschnitt diskutieren wir die Antwort im homogenen Limit, wo eine einzelne zeitabhängige Rotationsdiffusionskonstante an Stelle der Verteilung von zeitunabhängigen D_i tritt. Die Zeitabhängigkeit von $D_i(t)$ wird so gewählt, daß Korrelationsfunktionen von der KWW-Form $\exp[-(t/\tau)^{\beta_K}]$ sind. Durch Einsetzen von Gln.(2.17) und (5.11) in (5.17) ergibt sich

$$\langle P_2^{\mu\mu}(t) \rangle = A(\Omega_p, t_p) \exp \left[-3 \left(\frac{t + t_p}{\tau} \right)^{\beta_K} \right] \quad (5.19)$$

mit

$$\begin{aligned} A(\Omega_p, t_p) = & \frac{1}{5} \beta^2 \mu^2 E^2 \left(\frac{\beta_K}{\tau} \right)^2 \int_0^{t_p} dt' \int_0^{t'} dt'' \left\{ \sin(\Omega_p t') \sin(\Omega_p t'') \right. \\ & \left. \times \left[\frac{t'}{\tau} \right]^{\beta_K-1} \left[\frac{t''}{\tau} \right]^{\beta_K-1} \exp \left[2 \left(\frac{t'}{\tau} \right)^{\beta_K} \right] \exp \left[\left(\frac{t''}{\tau} \right)^{\beta_K} \right] \right\}. \quad (5.20) \end{aligned}$$

Die Amplitude $A(\Omega_p, t_p)$ hängt nicht von der Zeit ab. Die vollständige Zeitabhängigkeit der Antwort ist durch Gl.(5.19) gegeben. Damit wird auch die Lage des Extremums in $\langle P_2^{\mu\mu}(\omega) \rangle$ nur durch die Fouriertransformierte von Gl.(5.19) bestimmt.

In Abbildung (5.4) sieht man $\langle P_2^{\mu\mu}(\omega) \rangle$ nach Gl.(5.19) wiederum für Pumpfrequenzen $\Omega_p = 10^{-2}, \dots, 10^2$. Dabei ist $\tau_K = 1$ und $\beta_K = 0.5$ gesetzt. Für diese Wahl ist die Korrelationsfunktion identisch mit der des heterogenen Modells, das in Abb.(5.1) diskutiert wurde. Es wurde wieder jeweils ein Zyklus des Feldes angelegt. Somit ist die Pumpzeit $t_p = 2\pi/\Omega_p$ von der Pumpfrequenz abhängig. Daraus erklärt sich auch das Wandern der Extrema in Abb.(5.4). Die Position der Extrema ist also hier zunächst nicht unabhängig von der Pumpfrequenz. Immerhin sind die Verschiebungen weniger ausgeprägt als im heterogenen Modell. Wir kommen im folgenden Abschnitt nochmals auf diesen Punkt zurück. Die gestrichelten Kurven ($\Omega_p = 1$ und $\Omega_p = 10$) sind negativ aufgetragen. Man hat hier ein weiteres Beispiel der Tatsache, daß das Vorzeichen einer nichtlinearen Antwort nicht allgemein festliegt. Der Wechsel des Vorzeichens ist kein systematischer Effekt des Modells.

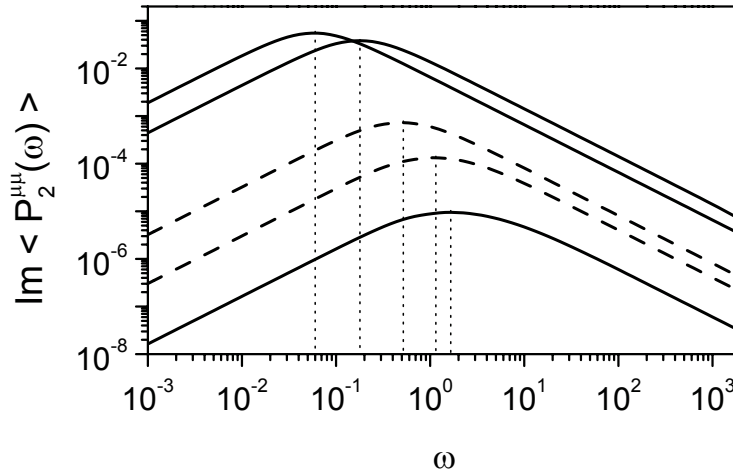


Abbildung 5.4: Imaginärteil der fouriertransformierten Kerr-Antwort (Beitrag der Ordnung $\alpha\mu\mu$) im homogenen Modell. Die Pumpfrequenzen sind $\Omega_p = 0.01, \dots, 100$ mit jeweils einem angelegten Zyklus. Gestrichelte Kurven sind negativ aufgetragen. Es ist $\beta^2\mu^2E^2 = 1$ gesetzt.

5.2.3 Vergleich zwischen heterogenem und homogenem Modell

In Abbildung (5.5) sieht man einen Vergleich der Position des Extremums als Funktion der Pumpfrequenz im heterogenen Modell (obere durchgezogene Linie) und im homogenen Modell (untere durchgezogene Linie). Dabei wurde jeweils ein Zyklus des Pumpfelds angelegt. Die Verteilung ist im heterogenen Fall wie in Abb.(5.1) gewählt. Im homogenen Fall ist die Zeitabhängigkeit der Rotationsdiffusionskonstante dieselbe wie in Abb.(5.4). Nur für hinreichend große Ω_p wird die Extremumposition des homogenen Modells unabhängig von der Pumpfrequenz. Im heterogenen Fall sind ω_{\max} und Ω_p etwa proportional zueinander für $\Omega_p > 0.1$. Die Tatsache, daß etwa ab dieser unteren Grenze ω_{\max} unabhängig von Ω_p wird, erklärt sich aus der Form der gewählten Verteilung von Rotationsdiffusionskonstanten, siehe die Diskussion von Abb.(5.1).

Auf den ersten Blick legen die durchgezogenen Linien in Abb.(5.5) die Vermutung nahe, daß heterogene und homogene Relaxation nicht einfach zu unterscheiden sind, weil die Extrema im homogenen Fall nicht unabhängig von der Pumpfrequenz sind. Speziell dieser Befund sollte aber nicht überbewertet werden. Das Wandern der Ex-

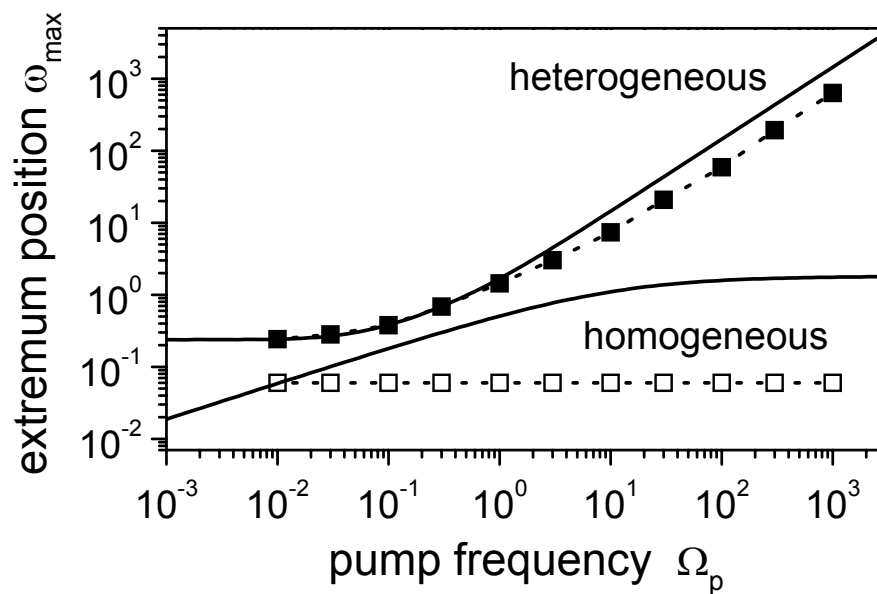


Abbildung 5.5: Positionen der Extrema im Imaginärteil der fouriertransformierten Kerr-Antwort der Ordnung $\alpha\mu\mu$, aufgetragen als Funktion der Pumpfrequenz. Die durchgezogenen Linien sind für jeweils einen Zyklus der entsprechenden Pumpfrequenz im heterogenen Modell (obere durchgezogene Linie) und im homogenen Modell (untere durchgezogene Linie). Verbundene Symbole zeigen die Lage der Extrema im Fall fester Pumpzeit $t_p = 2\pi/0.01$ (ausgefüllte Symbole: heterogen, leere Symbole: homogen).

Extrema im homogenen Fall ist direkt zurückzuführen auf das Fehlen zeitlicher Translationsinvarianz im hier gewählten homogenen Modell. Dies hat zur Folge, daß das verschobene Zeitargument $(t + t_p)$ in Gl.(5.19) auftritt, deren Fouriertransformierte die Lage des Extremums bestimmt. Nur weil im Falle von jeweils einem angelegten Zyklus des Pumpfelds die Pumpzeit gemäß $t_p = 2\pi/\Omega_p$ von der Pumpfrequenz abhängt, beobachtet man ein Wandern des Extremums. Es ist dementsprechend möglich, den Effekt vollständig zu eliminieren, indem man einfach für alle Pumpfrequenzen dieselbe Pumpzeit wählt. Das heißt, daß für größere Ω_p mehrere Zyklen des Feldes $N = N(\Omega_p) \propto \Omega_p$ angelegt werden. Dann gilt $t_p = 2\pi N(\Omega_p)/\Omega_p = \text{const}$ und die Extremumposition im homogenen Modell ist unabhängig von Ω_p .

Einige so berechnete Positionen sind in Abb.(5.5) mit eingezeichnet, sowohl im homogenen Fall (leere Symbole), als auch im heterogenen Fall (ausgefüllte Symbole). Dabei wurde $t_p = 2\pi/0.01$ für alle Ω_p gesetzt. Somit liegt ein Zyklus für das kleinste gezeigte $\Omega_p = 0.01$ an, während z.B. 100 Zyklen für $\Omega_p = 1$ anliegen. Man sieht, daß dann die Extrema im homogenen Modell völlig unabhängig von Ω_p sind, während man im heterogenen Modell in ähnlicher Weise wie im Fall eines angelegten Zyklus ein Wandern von ω_{\max} beobachtet. Im Vergleich liegen die Extrema bei etwas niedrigeren Frequenzen, was man durch die t_p -Abhängigkeit in der Funktion $A^{\mu\mu}(\Omega_p, D_i, t_p)$ erklären kann.

5.2.4 Einfluss der Verteilungsbreite

Abschließend diskutieren wir den Einfluss der Verteilungsbreite im heterogenen Modell. Eine direkte Proportionalität zwischen Extremumposition und Pumpfrequenz, $\omega_{\max} \propto \Omega_p^\eta$ mit $\eta = 1$, findet man nur, wenn die Verteilung der Rotationsdiffusionskonstanten im betrachteten Bereich hinreichend flach ist. Für schmale und somit steile Verteilungsfunktionen erhält man typischerweise Exponenten $\eta < 1$. In Abbildung (5.6) sind, ähnlich wie in Abb.(5.5), Positionen der Extrema als Funktion der Pumpfrequenz aufgetragen. Dabei ist ein heterogenes Modell mit einer logarithmischen Gaußverteilung von Rotationsdiffusionskonstanten $g(D_i) \propto \exp(-[\ln D_i - \ln D_\infty]^2/[2\sigma^2])$ zugrundegelegt. Die drei Kurven unterscheiden sich durch die Verteilungsbreite mit den Werten $\sigma = 1.8$ (Rauten), $\sigma = 1.2$ (Quadrate) und $\sigma = 0.6$ (Kreise). Austauscheffekte wurden hier nicht berücksichtigt. Für alle drei Kurven wurde die Konstante D_∞ so gewählt, daß in einem KWW-Fit der Korrelationsfunktion für $(L = 1)$ die Relaxationszeit $\tau_K \approx 1$ ist. Mit der Breite der Verteilung variieren auch die KWW-Exponenten in den Fits. Man erhält $\beta_K = 0.51$

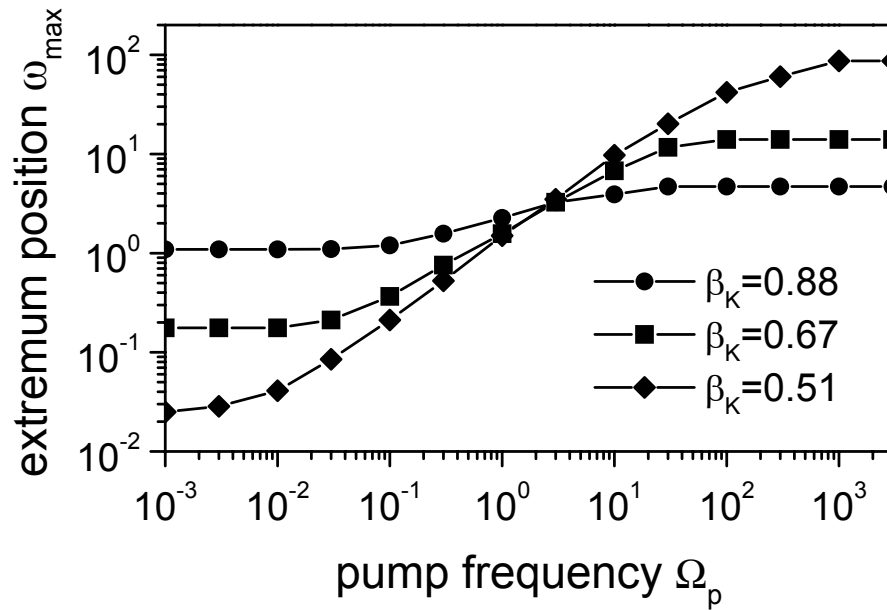


Abbildung 5.6: Positionen der Extrema im Imaginärteil der fouriertransformierten Kerr-Antwort der Ordnung $\alpha\mu\mu$, aufgetragen als Funktion der Pumpfrequenz. Die Pumpzeit ist $t_p = 2\pi/0.001$ unabhängig von der Pumpfrequenz. Für die drei Kurven wurden verschiedene Breiten der Verteilung von Rotationsdiffusionskonstanten gewählt. Die Breiten sind gegeben durch $\sigma = 0.6$ (Kreise), $\sigma = 1.2$ (Quadrate) und $\sigma = 1.8$ (Rauten).

(Rauten), $\beta_K = 0.67$ (Quadrate) und $\beta_K = 0.88$ (Kreise).

In allen Fällen wurde das Pumpfeld für die Ω_p -unabhängige Pumpzeit $t_p = 2\pi/0.001$ angelegt. Wieder sind Heterogenitäten an der pumpfrequenzabhängigen Lage des Extremums zu erkennen. Für große sowie kleine Ω_p wird die Lage des Extremums konstant. In diesen Fällen liegen die selektierten D_i wieder jenseits der Hauptbeiträge zur Verteilungsfunktion. Hier bestimmt die untere bzw. obere 'Grenze' der Verteilung die Lage des Extremums. Dieser Effekt ist im Gegensatz zu Abb.(5.5) nicht nur für kleine, sondern auch für große Ω_p gezeigt. In einem Experiment ist eine solche Beobachtung für große Ω_p allerdings unwahrscheinlich, da hier wohl andere dynamische Prozesse als isotrope Reorientierungen eine Rolle spielen werden.

Man sieht, daß der Anstieg von ω_{\max} mit Ω_p umso steiler ist, je größer die Breite der Verteilung ist, wobei man sich dem Grenzwert $\eta = 1$ einer sehr flachen Verteilung annähert. In dem Ausschnitt $\Omega_p = 0.1 \dots 1$ erhält man akzeptable Fits an

ein Potenzgesetz. Man findet dort die Exponenten $\eta \approx 0.84$ (Rauten), $\eta \approx 0.63$ (Quadrate) und $\eta \approx 0.2$ (Kreise).

Die Tatsache, daß das Wandern der Extrema mit zunehmender Verteilungsbreite stärker ausgeprägt ist, könnte sich als relevant erweisen, wenn eine Probe bei verschiedenen Temperaturen untersucht wird. Falls der Anstieg der Extremumposition als Funktion der Pumpfrequenz mit sinkender Proben temperatur steiler wird, würde dies ein Anzeichen für eine zunehmende Verteilungsbreite sein. Experimentelle Resultate von Messungen an einer Probe bei verschiedenen Temperaturen lassen hier eventuell Rückschlüsse auf die Gültigkeit des sogenannten Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips in ungeordneten Systemen zu [86, 92, 93].

Nicht explizit diskutiert wurde der ebenfalls mögliche Fall einer Kombination aus heterogener und homogener Dynamik. Sollte sich das Gewicht von heterogenem und homogenem Charakter der Dynamik mit der Temperatur ändern, so wäre auch das an einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Pumpfrequenzabhängigkeit der Extremapositionen zu erkennen.

Kapitel 6

Zusammenfassung der Arbeit

In dieser Arbeit wurden nichtlineare Experimente zur Untersuchung der Dynamik in ungeordneten Systemen diskutiert. Die Experimente beschäftigen sich mit der Frage nach dynamischen Heterogenitäten. Darunter versteht man das Vorliegen dynamischer Prozesse auf stark unterschiedlichen Zeitskalen in einer Probe. Eine geeignete Verteilung von Relaxationszeiten ist eine Möglichkeit, um die experimentell nachgewiesene verbreiterte Form des dielektrischen Verlusts in ungeordneten Systemen zu erklären. Ist es möglich, gezielt 'langsame' oder 'schnelle' Dynamik in der Probe nachzuweisen, so ist die Existenz von dynamischen Heterogenitäten gezeigt. Ziel der Experimente sind deshalb sogenannte frequenzselektive Anregungen des Systems.

Die diskutierten Experimente beruhen auf der Messung von Antwortfunktionen. Um eine frequenzselektive Anregung zu ermöglichen, ist es in diesem Fall erforderlich, daß die untersuchte Antwort nichtlinear im angelegten Feld ist. Dies gilt für das mittlerweile etablierte Verfahren des nichtresonanten Lochbrennens ebenso wie für den Kerreffekt. Während man beim Lochbrennen eine zeitabhängige Polarisierung der Probe misst, ist die Observable beim Kerreffekt eine zeitabhängige Polarisierbarkeit. Um eine Probe in frequenzselektiver Weise anzuregen, werden in beiden Experimenten zunächst einer oder mehrere Zyklen eines oszillierenden elektrischen Feldes an die Probe angelegt. Dieses Feld muß hinreichend stark sein, um die Messung einer nichtlinearen Antwortfunktion zu ermöglichen.

Bisherige Lochbrenn-Experimente sowie andere Techniken haben gezeigt, daß die langsame Relaxation im Bereich des α -Peaks in unterkühlten Flüssigkeiten üblicherweise heterogener Natur ist. Da neuerdings kohärente Strahlung ausreichender Feldstärke auch im Terahertz-Bereich zur Verfügung steht, sollte es möglich sein,

auch in diesem Frequenzbereich vergleichbare Experimente durchzuführen.

Der Hauptunterschied zu den bisherigen Untersuchungen auf relativ großen Zeitskalen (grob im Sekunden-Bereich) liegt darin, daß im Terahertz-Bereich grundlegend andere dynamische Prozesse stattfinden. Anstelle der α -Relaxation findet man hier phonon-ähnliche kollektive Schwingungen. In der zugeordneten Zustandsdichte tritt zudem der Bosonpeak auf, dessen Ursprung seit langer Zeit diskutiert wird.

Dementsprechend muss auch in theoretischen Untersuchungen von Experimenten im Terahertz-Bereich ein Modell verwendet werden, daß dem oszillatorischen Charakter der Dynamik entspricht. In dieser Arbeit werden die Schwingungen durch Brownsche Oszillatoren beschrieben. Dabei werden Kopplungen unter den verschiedenen Moden vernachlässigt und es wird zeitunabhängige Dämpfung angenommen. Das angelegte elektrische Feld koppelt an die Probe über deren permanentes Dipolmoment (beim Lochbrennen), bzw. über permanentes sowie induziertes Dipolmoment (beim Kerreffekt). Wegen der Nichtlinearität der Antwortfunktionen ist es notwendig, bei der Beschreibung der Wechselwirkung auch höhere Terme zu betrachten, da andernfalls alle (nichtlinearen) Antworten verschwinden. Dazu wurden sowohl Anharmonizitäten im Potential zugelassen wie höhere Ableitungen der Dipolmomente. Der Ansatz, hier jeweils nur die niedrigsten Terme mit zu berücksichtigen, wurde ausführlich diskutiert und durch zahlreiche Abschätzungen gerechtfertigt.

Das vorgestellte Oszillatormodell ist seiner Natur nach heterogen, da die Eigenfrequenzen zur Beschreibung eines makroskopischen Systems gemäß einer Zustandsdichte verteilt werden. Im Fall der Terahertz-Schwingungen ist ein alternativer homogener Ansatz schwer vorstellbar. In einem Lochbrenn-Experiment in diesem Frequenzbereich geht es deshalb generell weniger um eine Unterscheidung zwischen heterogener und homogener Natur der Dynamik. Vielmehr stellt sich hier vor allem die Frage, ob eine frequenzselektive Anregung auch in diesem Bereich möglich ist. Es wurde weiter diskutiert, welche Informationen über die Dynamik aus den Antworten gewonnen werden können.

Der erste zentrale Befund der Modellrechnungen ist, daß eine frequenzselektive Anregung des Systems auch im Terahertz-Bereich möglich ist. Dies gilt sowohl beim Lochbrennen als auch beim vorgestellten Kerreffekt-Experiment. Die Möglichkeit frequenzselektiver Anregung ist ebenso im unterdämpften Bereich (Schwingungen) wie im überdämpften Bereich (Relaxation) gegeben. Somit ist ein Nachweis dynamischer Heterogenitäten im Terahertz-Bereich in allen Fällen durch beide Techniken möglich.

Von besonderer Relevanz sind im Terahertz-Bereich die unterdämpften Schwingungen. Beim Lochbrennen findet man hier Signale (Peaks) im Imaginärteil der fouriertransformierten Antworten, die bei der Eigenfrequenz derjenigen Moden liegen, die durch die Pumpfrequenz am stärksten angeregt wurden. Das sind im unterdämpften Fall Moden, deren Eigenfrequenz etwa mit der angelegten Pumpfrequenz übereinstimmt. Demzufolge wandert das Signal mit der Pumpfrequenz, wenn diese bei verschiedenen Messungen im Experiment variiert wird. Dieses Wandern ist eine Folge von dynamischer Heterogenität.

Etwas anders ist die Situation beim Kerreffekt. Zwar werden auch hier (im unterdämpften Fall) vor allem Moden angeregt, deren Eigenfrequenz etwa mit der Pumpfrequenz übereinstimmt. Die Signale liegen hier aber nicht bei der Eigenfrequenz dieser Moden, sondern vielmehr bei der zugehörigen Dämpfung. Deshalb gestattet die Form der nichtlinearen Antwort beim Kerreffekt durch Variation der Pumpfrequenz eine Messung der frequenzabhängigen Dämpfung.

Für typische Gläser wurde die zu erwartende Größenordnung der nichtlinearen Antwortfunktionen abgeschätzt. Demzufolge erfordern die Experimente im Terahertz-Bereich etwa Feldstärken im Bereich von $100 \dots 10000$ kV/cm. Solche Feldstärken können für Terahertz-Strahlung heutzutage erreicht werden. Deshalb sollte einer Realisierung der beiden vorgestellten Experimente nichts im Wege stehen.

Die relative Ähnlichkeit der Antworten beim Lochbrennen und beim Kerreffekt im Terahertz-Bereich lässt vermuten, daß die Experimente auch im Bereich langsamer Relaxation ähnliche Resultate liefern. Es ist deshalb naheliegend, das vorgestellte Kerreffekt-Experiment mit entsprechend geringeren Pumpfrequenzen zur Unterscheidung zwischen heterogener und homogener Dynamik in unterkühlten Flüssigkeiten zu nutzen.

Auch für diesen Fall wurden die Kerreffekt-Antworten in dieser Arbeit untersucht. Die langsame Reorientierungsdynamik wurde dabei durch ein Rotationsdiffusionsmodell beschrieben. Es wurde zum einen ein heterogenes, und zum anderen ein homogenes Szenario zugrundegelegt. Es stellt sich heraus, daß wie beim Lochbrennen eine Unterscheidung durch das Experiment möglich ist. Während sich die Position des Extremums im heterogenen Fall mit der Pumpfrequenz verschiebt, ist sie im homogenen Fall im Wesentlichen pumpfrequenzunabhängig.

Die Beziehung zwischen dynamischer und räumlicher Heterogenität ist noch nicht hinreichend geklärt. Aus dem hier diskutierten Experiment kann, ebensowenig wie beim Lochbrennen, keinerlei Information über räumliche Aspekte der Heteroge-

nitäten gewonnen werden.

Der Einfluss von Austausch, und somit einer endlichen Lebensdauer der Heterogenitäten, ist gering. Austausch im Rahmen der vorgestellten Modellrechnungen beeinträchtigt nicht die Möglichkeit einer frequenzselektiven Anregung.

Es ist stets von Vorteil, mehrere Zyklen des Pumpfelds anzulegen, weil dann Einschalteneffekte minimiert werden. Darüber hinaus wird empfohlen, in einem Vergleich von Messungen mit verschiedener Pumpfrequenz eher die Pumpzeit konstant zu halten als die Anzahl der angelegten Zyklen. Das erreicht man, indem man etwa N Zyklen (mit idealerweise $N > 1$) für die Messung mit der Frequenz Ω_p anlegt und dann $2N$ Zyklen für die Messung mit der doppelten Frequenz $2\Omega_p$ anlegt.

Zusätzlich wurde der Einfluss einer variierenden Verteilungsbreite auf die Antworten untersucht. Experimentelle Resultate von Messungen einer Probe bei verschiedenen Temperaturen lassen hier eventuell Rückschlüsse auf die Gültigkeit des sogenannten Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips in ungeordneten Systemen zu.

Das Kerreffekt-Experiment wurde somit vorgestellt als eine relativ einfache Alternative zur Technik des nichtresonanten Lochbrennens.

Alle wichtigen Ergebnisse dieser Arbeit wurden publiziert. Die Referenzen im einzelnen sind:

- Uli Häberle and Gregor Diezemann, *Nonresonant holeburning in the Terahertz range*, The Journal of Chemical Physics **120**, 1466 (2004)
- Uli Häberle and Gregor Diezemann, *Dynamic Kerr effect responses in the terahertz range*, The Journal of Chemical Physics **122**, 184517 (2005)
- Uli Häberle and Gregor Diezemann, *Kerr effect as a tool for the investigation of dynamic heterogeneities*, The Journal of Chemical Physics **124**, 044501 (2006).

Ausblick

Die vorgestellten Modelle für die Experimente können weiter verbessert werden. Etwa für die Untersuchungen im Terahertz-Bereich können zusätzlich Kopplungen zwischen den Moden eingebaut werden. Für die langsame Relaxation könnte ein Rotations-Sprung-Modell untersucht werden, welches realistischer als das hier diskutierte diffusive Modell ist. Auch für die Austauscheneffekte gibt es neben dem in dieser Arbeit verwendeten Modell eine Vielzahl an anderen Ansätzen.

In allen Fällen können grundsätzlich anstelle der hier diskutierten stochastischen Modelle auch Simulationen durchgeführt werden. Allerdings wird es sinnvoll sein, zunächst experimentelle Ergebnisse abzuwarten, bevor man weitere Modelle untersucht.

Allgemein ist die Untersuchung nichtlinearer Antwortfunktionen weiterhin sicherlich ein ergiebiges Betätigungsfeld für theoretische Physiker. In dieser Arbeit wurde bereits mehrfach angesprochen, daß für nichtlineare Antworten kein Fluktuations-Dissipations-Theorem existiert. Allerdings ist es im Einzelfall (im Rahmen konkreter Modelle) manchmal möglich, Zusammenhänge zwischen nichtlinearen Antworten und (Mehrzeit-) Korrelationsfunktionen anzugeben. Es ist sicherlich lohnenswert, solche Zusammenhänge systematisch zu untersuchen, wenngleich hier wohl keine allgemeingültigen Aussagen getroffen werden können.

Anhang A

Brownsche Oszillatoren

Der Fokker-Planck-Operator (2.4) in der Kramersgleichung (2.3) hängt nicht von der Zeit ab. Deshalb ist der zugehörige Propagator

$$P(q_i, v_i, t | q'_i, v'_i, t') = P(q_i, v_i, t - t' | q'_i, v'_i, 0)$$

zeittranslationsinvariant. Für das Modell Brownscher Oszillatoren mit $V(\{q_i\}) = \sum_i m \frac{\omega_i^2}{2} q_i^2$ findet man [43]

$$P(q_i, v_i, t | q'_i, v'_i, 0) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\det \boldsymbol{\sigma}}} \exp \left[-\frac{1}{2} [\boldsymbol{\sigma}^{-1}(t)]_{qq} [q_i - q_i(t)]^2 - [\boldsymbol{\sigma}^{-1}(t)]_{qv} [q_i - q_i(t)] [v_i - v_i(t)] - \frac{1}{2} [\boldsymbol{\sigma}^{-1}(t)]_{vv} [v_i - v_i(t)]^2 \right].$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} q_i(t) &= G_{qq}(t) q'_i + G_{qv}(t) v'_i \\ v_i(t) &= G_{vq}(t) q'_i + G_{vv}(t) v'_i \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} G_{qq}(t) &= \frac{1}{\delta_i} (\lambda_{i,1} e^{-\lambda_{i,2} t} - \lambda_{i,2} e^{-\lambda_{i,1} t}) \\ G_{qv}(t) &= \frac{1}{\delta_i} (e^{-\lambda_{i,2} t} - e^{-\lambda_{i,1} t}) \\ G_{vq}(t) &= \frac{\omega_i^2}{\delta_i} (e^{-\lambda_{i,1} t} - e^{-\lambda_{i,2} t}) \\ G_{vv}(t) &= \frac{1}{\delta_i} (\lambda_{i,1} e^{-\lambda_{i,1} t} - \lambda_{i,2} e^{-\lambda_{i,2} t}). \end{aligned}$$

Die Eigenwerte sind

$$\lambda_{i,1} = \frac{1}{2}(\gamma_i + \delta_i) \quad \text{und} \quad \lambda_{i,2} = \frac{1}{2}(\gamma_i - \delta_i)$$

mit

$$\delta_i = \sqrt{\gamma_i^2 - 4\omega_i^2}.$$

Man beachte, daß δ_i im unterdämpften Fall mit $\gamma_i < 2\omega_i$ komplex wird.

Schließlich ist die symmetrische (2×2) -Matrix σ gegeben durch ($v_{\text{th}}^2 = k_B T/m$)

$$\begin{aligned} \sigma_{qq} &= \frac{\gamma_i v_{\text{th}}^2}{\delta_i^2} \left[\frac{\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2}}{\lambda_{i,1} \lambda_{i,2}} + \frac{4}{\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2}} (e^{-(\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2})t} - 1) - \frac{1}{\lambda_{i,1}} e^{-2\lambda_{i,1}t} - \frac{1}{\lambda_{i,2}} e^{-2\lambda_{i,2}t} \right] \\ \sigma_{qv} &= \frac{\gamma_i v_{\text{th}}^2}{\delta_i^2} [e^{-\lambda_{i,1}t} - e^{\lambda_{i,2}t}]^2 = \sigma_{vq} \\ \sigma_{vv} &= \frac{\gamma_i v_{\text{th}}^2}{\delta_i^2} \left[\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2} + \frac{4\lambda_{i,1}\lambda_{i,2}}{\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2}} (e^{-(\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2})t} - 1) - \lambda_{i,1} e^{-2\lambda_{i,1}t} - \lambda_{i,2} e^{-2\lambda_{i,2}t} \right]. \end{aligned}$$

Die ebenfalls benötigte Inverse σ^{-1} kann nach der Standardprozedur zum Invertieren von (2×2) -Matrizen berechnet werden. Im Limes langer Zeiten findet man die Gleichgewichtsverteilung

$$P^{\text{eq}}(q_i, v_i) = P(q_i, v_i, \infty | q'_i, v'_i, 0) = \frac{m\omega_i}{2\pi k_B T} \exp\left(-\frac{mv_i^2 + m\omega_i^2 q_i^2}{2k_B T}\right), \quad (\text{A.1})$$

die somit durch eine zweidimensionale Gaußfunktion in den Variablen q_i und v_i gegeben ist.

Anhang B

Berechnung der nichtlinearen Modifikation beim Lochbrennen

In diesem Anhang wird gezeigt wie man die Ausdrücke für die nichtlineare Modifikation der Ordnung $\mathcal{O}(E_P^2 E_M)$ beim Lochbrennen erhält. Dazu bezeichnen wir zunächst mit $|P(\tau)\rangle$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung des (anharmonischen) Systems zur Zeit τ . Die Wahrscheinlichkeitsverteilung zur Pumpzeit t_p wird durch Störungsrechnung zweiter Ordnung mit dem Pumpfeld berechnet. Es ist also nach Kapitel 2

$$|P(t_p)\rangle = \int_0^{t_p} dt' \int_0^{t'} dt'' \exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}(t_p - t')\right] \hat{\mathcal{V}}_P(t') \exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}(t' - t'')\right] \hat{\mathcal{V}}_P(t'') |P^{\text{eq}}\rangle,$$

wobei $\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}$ der Fokker-Planck-Operator des anharmonischen Systems und $\hat{\mathcal{V}}_P(t')$ der Störoperator korrespondierend zum Pumpfeld ist. Anschließend relaxiert die Probe während der Wartezeit, ohne daß externe Kräfte wirken gemäß

$$|P(t_p + t_w)\rangle = \exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}} t_w\right] |P(t_p)\rangle.$$

Schließlich wird nach der Zeit $(t_p + t_w)$ das Messfeld angelegt. Man berechnet in Störungsrechnung erster Ordnung die lineare Antwort auf das Messfeld, wobei der Anfangszustand der Nichtgleichgewichtszustand $|P(t_p + t_w)\rangle$ ist,

$$|P(t + t_p + t_w)\rangle = \int_{t_p + t_w}^{t + t_p + t_w} dt' \exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}(t_p + t_w + t - t')\right] \hat{\mathcal{V}}_M^X(t') \exp\left[\hat{\mathcal{L}}_{\text{FP}}(t' - t_p - t_w)\right] |P(t_p + t_w)\rangle.$$

Setzt man die obigen drei Gleichungen ineinander ein und schiebt Einsen ein, so erhält man einen ersten geschlossenen Ausdruck zur Berechnung der nichtlinearen Modifikation,

$$\begin{aligned}
 P(z_i, t + t_p + t_w) &= \langle z_i | P(t + t_p + t_w) \rangle \\
 &= \int_{t_p+t_w}^{t_p+t_w+t} dt' \int_0^{t_p} dt'' \int_0^{t''} dt''' \int dz' \int dz'' \int dz''' \int dz'''' \left\{ \right. \\
 &\quad P(z_i, t_p + t_w + t | z'_i, t') \hat{V}(z'_i) f_M^X(t') P(z'_i, t' | z''_i, t'') \\
 &\quad \left. \times \hat{V}(z''_i) f_P(t'') P(z''_i, t'' | z'''_i, t''') \hat{V}(z'''_i) f_P(t''') P^{\text{eq}}(z''''_i) \right\}. \quad (\text{B.1})
 \end{aligned}$$

Dabei wurde die Diagonalität (2.25) der Störoperatoren benutzt. Der Operator $\hat{V}(z_i) = \hat{V}(q_i, v_i)$ ist in Gl.(2.26) gegeben und die Kräfte $f(\tau)$ sind nach Gl.(3.16)

$$\begin{aligned}
 f_P(\tau) &= E_P \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}_P \mathbf{r}} [\mu'_i(\mathbf{r}) + \mu''_i(\mathbf{r}) q_i + \dots] \sin(\Omega \tau) \\
 f_M^X(\tau) &= E_M \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}_M \mathbf{r}} [\mu'_i(\mathbf{r}) + \mu''_i(\mathbf{r}) q_i + \dots] f^X(\tau)
 \end{aligned}$$

Die Zeitabhängigkeiten resultieren dabei aus dem Feldzyklus, Gln.(4.1-4.5). Je nach Messprozedur ist $f_M^X(\tau)$ die Delta-, Stufen- oder komplexe Exponentialfunktion. Die Orientierungsabhängigkeit in Form eines Faktors $P_1(\cos \vartheta)$ haben wir dabei weglassen.

In einem nächsten Schritt ist der Tatsache Rechnung zu tragen, daß die $P(z_i, t_1 | z'_i, t_2)$ in Gl.(B.1) nicht bekannt sind, da sie als Matrixelemente des 'anharmonischen' Fokker-Planck-Operators \mathcal{L}_{FP} die Propagatoren des anharmonischen Systems sind. Lediglich für harmonische Brownsche Oszillatoren kann man den Propagator angeben. Wir behandeln deshalb Anharmonizitäten ebenfalls in Störungsrechnung (erster Ordnung) und entwickeln den Propagator in der Art

$$P(z_i, t_1 | z'_i, t_2) = P_0(z_i, t_1 | z'_i, t_2) + P_1(z_i, t_1 | z'_i, t_2).$$

Dabei ist P_0 der Propagator der (harmonischen) Brownschen Oszillatoren aus Anhang A. Der Korrekturterm P_1 ist

$$P_1(z_i, t_1 | z'_i, t_2) = \int_{t_2}^{t_1} d\tau \int d\tilde{z}_i P_0(z_i, t_1 | \tilde{z}_i, \tau) \hat{V}_A(\tilde{z}_i) P_0(\tilde{z}_i, \tau | z'_i, t_2)$$

wobei $\hat{\mathcal{V}}_A(\tilde{z}_i)$ der (zeitunabhängige) Störoperator bezüglich der Anharmonizitäten ist. Aus Gln.(2.26) und (3.32) erhält man

$$\hat{\mathcal{V}}_A(z_i) = \omega_i^2 [\Theta_3 q_i^2 + \Theta_4 q_i^3] \frac{\partial}{\partial v_i}.$$

Der entsprechende Korrekturterm in der Entwicklung der Gleichgewichtspopulation¹ $P^{\text{eq}} = P_0^{\text{eq}} + P_1^{\text{eq}}$ ergibt sich wie in Gl.(A.1) aus dem Limes langer Zeiten des entsprechenden Korrekturterms des Propagators, $P_1^{\text{eq}}(z_i) = \lim_{(t_1-t_2) \rightarrow \infty} P_1(z_i, t_1 | z'_i, t_2)$. Dann setzt man die Entwicklungen der Propagatoren und der Gleichgewichtspopulation sowie sämtliche Störooperatoren ein und multipliziert alles aus. Um einen Term vorgegebener Ordnung, z.B. $\Theta_4 \mu'_i \mu'_i \mu'_i \mu'_i$ zu berechnen, muss man dann alle entsprechenden Beiträge aufsammeln.

Schließlich berechnet man die Erwartungswerte $\langle q_i^n(t) \rangle$ gemäß

$$\langle q_i^n(t) \rangle = \int dz_i q_i^n P(z_i, t + t_p + t_w).$$

Die Berechnungen sind aufwendig. Die effizienteste Methode ist, 'von vorne' zu integrieren und bei jedem auftretenden Störoperator partielle Integration anzuwenden.

¹Der Korrekturterm zur Gleichgewichtspopulation spielt in den Berechnungen der vorliegenden Arbeit keine Rolle, da die zugehörigen Beiträge verschwinden.

Anhang C

Vollständige Ausdrücke für die nichtlineare Modifikation beim Lochbrennen

In diesem Anhang findet man alle Ausdrücke für die nichtlinearen Antworten beim Lochbrennen. Wir beginnen mit dem im laufenden Text ausführlich diskutierten Beitrag $\Delta R_i^X(t, t_w, t_p)$ der Ordnung $\Theta_4 \mu'_i \mu'_i \mu'_i \mu'_i$. Dazu definieren wir zunächst die Abkürzung

$$\xi_{a;b}(t) = \xi_{b;a}(t) = \frac{1}{a-b} (e^{-at} - e^{-bt}).$$

Die Funktionen $h^X(a, b; t)$ and $g^X(a, b; t)$ aus Gl.(4.18) sind im Fall des pulsförmigen Messfelds

$$\begin{aligned} h^P(a, b; t) &= \frac{1}{b} [\xi_{3b;a}(t) - \xi_{a+2b;b}(t)] \\ g^P(a, b; t) &= \frac{2}{a+b} [\xi_{a+2b;a}(t) - \xi_{b+2a;b}(t)]. \end{aligned}$$

Für stufenförmiges Messfeld findet man

$$\begin{aligned} h^S(a, b; t) &= \frac{1}{b^2} [\xi_{2b;a}(t) + \xi_{a+2b;2b}(t) - \xi_{3b;a}(t) - \xi_{a+2b;b}(t)] \\ g^S(a, b; t) &= \frac{2}{a+b} [\xi_{a+b/2;b/2}^2(t) - \xi_{b+a/2;a/2}^2(t)]. \end{aligned}$$

Anhang C: Vollständige Ausdrücke für die nichtlineare Modifikation beim Lochbrennen

Mit dem oszillierenden Messfeld schließlich ergibt sich

$$\begin{aligned}
 h^{\text{AC}}(a, b; t) &= \frac{1}{b} \left[\frac{1}{a+b} (\xi_{2b+i\omega, 2b+a}(t) - \xi_{2b+i\omega, b}(t)) + \right. \\
 &\quad \left. \frac{1}{3b-a} (\xi_{2b+i\omega, a}(t) - \xi_{2b+i\omega, 3b}(t)) \right] \\
 g^{\text{AC}}(a, b; t) &= \frac{2}{a+b} \left[\frac{1}{a} (\xi_{a+b+i\omega, 2a+b}(t) - \xi_{a+b+i\omega, b}(t)) - \right. \\
 &\quad \left. \frac{1}{b} (\xi_{a+b+i\omega, 2b+a}(t) - \xi_{a+b+i\omega, a}(t)) \right].
 \end{aligned}$$

Um die fouriertransformierten Antwort $\Delta R_i^P(t, t_w, t_p)$ zu berechnen, benötigt man mit den obigen Gleichungen lediglich die Beziehung

$$\mathcal{F}[\xi_{a;b}(t)] = \frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{a-i\omega} - \frac{1}{b-i\omega} \right).$$

Der im laufenden Text nicht explizit diskutierte 'harmonische' Beitrag $\propto |\mu'_i|^2 |\mu''_i|^2$ ist

$$\begin{aligned}
 \Delta P_{i,\text{harm}}^X(t) &= \frac{\rho}{m^3} E_M E_P^2 \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_1 \mu''_i(\mathbf{r}_0) \mu''_i(\mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{k}_M \mathbf{r}_1} \times \\
 &\quad \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 \mu'_i(\mathbf{r}_2) \mu'_i(\mathbf{r}_3) e^{i\mathbf{k}_P(\mathbf{r}_2+\mathbf{r}_3)} \Delta R_{i,\text{harm}}^X(t, t_w, t_p).
 \end{aligned}$$

Für die Pulsantwort findet man hier

$$\begin{aligned}
 \Delta R_{i,\text{harm}}^P(t, t_w, t_p) &= \frac{1}{(\lambda_{i,1} - \lambda_{i,2})^3} \times \left\{ \right. \\
 &\quad [(h(\lambda_{i,2}) + h(\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2})) - (h(\lambda_{i,1}) + h(2\lambda_{i,1}))] [f_1(\lambda_{i,1}) + f_4(\lambda_{i,1}, \lambda_{i,2})] \\
 &\quad + [(h(\lambda_{i,2}) + h(2\lambda_{i,2})) - (h(\lambda_{i,1}) + h(\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2}))] [f_1(\lambda_{i,2}) + f_4(\lambda_{i,2}, \lambda_{i,1})] \\
 &\quad + [h(\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2}) - h(2\lambda_{i,1})] [f_2(\lambda_{i,1}) + f_3(\lambda_{i,1}, \lambda_{i,2})] \\
 &\quad \left. + [h(2\lambda_{i,2}) - h(\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2})] [f_2(\lambda_{i,2}) + f_3(\lambda_{i,2}, \lambda_{i,1})] \right\}.
 \end{aligned}$$

Zur besseren Lesbarkeit sind in dieser Gleichung nicht alle Abhängigkeiten mit angeschrieben. Der zeitabhängige Anteil der Pulsantwort ist durch die Funktionen h gegeben. Es ist

$$h(\xi) = h(\xi, t) = \exp(-\xi t),$$

wobei ξ für eine beliebige der oben auftretenden Linearkombinationen der Eigenwerte steht. Die fouriertransformierte Antwort $\Delta R_{i,\text{harm}}^P(\omega, t_w, t_p)$ erhält man, indem man in der obigen Gleichung

$$h(\xi) = h(\xi, \omega) = \frac{1}{\xi - i\omega}$$

setzt. Die Funktionen f_i hängen von den Eigenwerten sowie von der Pumpzeit t_p , der Pumpfrequenz Ω und der Wartezeit t_w ab. Es ist mit $k = 1, 2$

$$\begin{aligned} f_1(\lambda_{i,k}) &= \hat{\chi}_{i,k}(\Omega) \frac{3\Omega}{4\Omega^2 + \lambda_{i,k}^2} e^{-\lambda_{i,k} t_w} \\ f_2(\lambda_{i,k}) &= [\hat{\chi}_{i,k}(\Omega)]^2 e^{-2\lambda_{i,k} t_w} \\ f_3(\lambda_{i,1}, \lambda_{i,2}) &= -\hat{\chi}_{i,1}(\Omega) \hat{\chi}_{i,2}(\Omega) e^{-(\lambda_{i,1} + \lambda_{i,2}) t_w} \\ f_4(\lambda_{i,1}, \lambda_{i,2}) &= - \left[\hat{\chi}_{i,2}(\Omega) + \hat{\chi}_{i,1}(2\Omega) \frac{2\lambda_{i,2} - 3\lambda_{i,1}}{2\lambda_{i,1}} \right] \frac{\Omega e^{-\lambda_{i,1} t_w}}{\Omega^2 + (\lambda_{i,1} - \lambda_{i,2})^2} . \end{aligned}$$

Dabei ist wie in Gl.(4.19)

$$\hat{\chi}_{i,k}(\Omega) = \frac{\Omega}{\lambda_{i,k} + \Omega^2} (1 - e^{-\lambda_{i,k} t_p}) .$$

Auch hier ist der Ausdruck im überdämpften Limit wesentlich einfacher. Man findet

$$\begin{aligned} R_{i,\text{harm}}^P(t, t_w, t_p) &= \frac{1}{\gamma_i \omega_i^4} \left\{ [\epsilon''(\Lambda_i, \Omega) (1 - e^{-\Lambda_i t_p}) e^{-\Lambda_i t_w}]^2 e^{-2\Lambda_i t} \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} \epsilon''(\Lambda_i, \Omega) \epsilon''(\Lambda_i, 2\Omega) (1 - e^{-\Lambda_i t_p}) e^{-\Lambda_i t_w} e^{-\Lambda_i t} (1 + e^{-\Lambda_i t}) \right\} \end{aligned}$$

mit $\epsilon''(\Lambda_i, \Omega) = \Lambda_i \Omega / (\Lambda_i^2 + \Omega^2)$.

Anhang C: Vollständige Ausdrücke für die nichtlineare Modifikation beim
Lochbrennen

Anhang D

Größenordnung der Antwort beim Lochbrennen

Für eine Realisierung des Experiments ist eine grobe Vorstellung von der Größe der Effekte hilfreich. Wir versuchen deshalb in diesem Abschnitt, alle beteiligten Größen abzuschätzen. Weil im Experiment die nichtlineare Modifikation von der linearen Antwort separiert werden muss, betrachten wir dazu insbesondere das Amplitudenverhältnis von nichtlinearer und linearer Antwort. Wir beginnen mit dem Fall einer einzigen, überdämpften Mode. Die Pumpfrequenz sei so, daß die maximale Amplitude erreicht wird und wir betrachten das Signal an dieser Stelle. Somit ist $\Omega = \Lambda_i = \omega$. Dann kann in der Fouriertransformierten von Gl.(4.20)

$$\Delta R_i^P(\omega, t_w, t_p) = \frac{1}{3\omega_i^6} A_i(\Omega) e^{-2\Lambda_i t_w} (3\epsilon_i(\omega) - \epsilon_i(\omega/3))$$

der hintere Term vernachlässigt werden. Wir setzen nun die Wartezeit $t_w = 0$ und nutzen $\exp(-\Lambda_i t_p) \approx 0$. Unter diesen Voraussetzungen und Vernachlässigung der Licht-Schwingungs-Kopplung ergibt sich für das Verhältnis zwischen fouriertransformierter nichtlinearer und linearer Polarisation (Pulsantwort) bei $\omega = \Lambda_i$

$$\frac{\Delta P_i}{P_i} \simeq \frac{3}{8} \frac{E_P^2 |\mu'_i|^2}{m^2 \omega_i^4} \Theta_4.$$

Wir schreiben nun für die Ableitung $\mu'_i \approx \delta\mu/\delta q_i$ und setzen $(\delta q_i)^2$ zum einen mit dem thermischen Erwartungswert $\langle q_i^2 \rangle = k_B T / (m\omega_i^2)$ im Modell Brownscher Oszillatoren und zum anderen mit dem Quadrat einer mittleren Auslenkung \bar{q}_i^2 in

Beziehung. Daraus ergibt sich

$$\frac{\Delta P_i}{P_i} \simeq \frac{3}{8} \left(\frac{\delta\mu \cdot E_P}{k_B T} \right)^2 \bar{q}_i^2 \Theta_4.$$

Eine Abschätzung der quartischen Anharmonizität entnehmen wir einem Vergleich von experimentellen Daten mit Voraussagen des Soft-Potential-Modells [62]. Als Mittelwert aus einer Vielzahl untersuchter Gläser ergibt sich der Wert $\Theta_4 \approx 200 \text{ \AA}^{-2}$. Ein realistischer Wert für die Ableitung des Dipolmoments ist $|\mu'_i| = 1 \text{ Db/\AA}$ [61]. Deshalb sollten $\delta\mu$ und $\delta\bar{q}_i$ nicht unabhängig voneinander gewählt werden, und wir schreiben $\delta\mu = x \times 1 \text{ Db}$ und $\bar{q}_i = x \times 1 \text{ \AA}$. Damit ergibt sich für das Produkt $\bar{q}_i^2 \Theta_4 = 200 \times x^2$, was nach der Bewegungsgleichung (3.32) kleiner als Eins sein muß, um die Behandlung der Anharmonizität in Störungsrechnung zu rechtfertigen. Wir setzen die Temperatur der Probe auf $T = 100 \text{ K}$ und schreiben die Amplitude des Pumpfelds als $E_P = z \times 10^4 \text{ kV/cm}$. Auf diese Art ergibt sich das Verhältnis $\Delta P_i/P_i \approx 500x^4z^2$. Nehmen wir weiter an, daß $x \approx 0.05$ ist, so wird $\Delta P_i/P_i \approx 3 \cdot 10^{-3}z^2$, was bedeutet, daß das Verhältnis im Prozentbereich liegt, wenn das Pumpfeld etwa die Stärke $E_P \approx 2 \cdot 10^4 \text{ kV/cm}$ hat.

Wir kommen nun zu einer Abschätzung im unterdämpften Fall. Hier betrachten wir das Verhältnis $\Delta P(\omega)''/P(\omega)''$, wobei wir eine Zustandsdichte $g(\omega_i)$ für die Verteilung der harmonischen Eigenfrequenzen annehmen wie in Abb.(4.2). Dann ergibt sich unter Verwendung des dielektrischen Verlusts nach Gl.(3.50) das Verhältnis

$$\frac{\Delta P(\omega)''}{P(\omega)''} = -\frac{9}{2} \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \rho_m^{-1} E_P^2 \Theta_4 \frac{\int d\omega_i g(\omega_i) C(\omega_i)^2 \Delta R_i^P(\omega)''}{\left[\int d\omega_i g(\omega_i) C(\omega_i) R_i^P(\omega)'' \right]^2}$$

zwischen dem nichtlinearen und dem linearen Anteil der Polarisation. Dabei ist $\rho_m = m\rho \approx 10^3 \text{ kg/m}^3$ die Massendichte der Probe. Für die Zustandsdichte wählen wir die Form $g(\omega_i) \propto \omega_i^2 \exp(-\tau\omega_i)$ und setzen $\tau = 4/3 \times 10^{-12} \text{ Hz}^{-1}$. Diese Zustandsdichte hat bei $\omega_i = 1.5 \text{ THz}$ einen Peak, der in etwa den Bosonpeak in ungeordneten Systemen repräsentieren soll. Entsprechend wählen wir auch für die Pumpfrequenz $\Omega = 1.5 \text{ THz}$. Wir setzen $C(\omega_i) = \omega_i$ und wählen für alle Moden eine feste Dämpfungs-konstante¹ $\gamma_i = \gamma = 0.1 \text{ THz}$. Der dielektrische Verlust ist im Terahertz-Bereich $\varepsilon''(\text{THz}) \approx 1$, wie etwa für Glycerol [94]. Für die Anharmonizität verwenden wir wieder den obigen Wert $\Theta_4 \approx 200 \text{ \AA}^{-2}$. Eine numerische Berechnung der Integrale an der Position des Extremums $\omega_{\min} \approx 1 \text{ THz}$ führt dann unter Verwendung all

¹Andere Werte für die Dämpfung haben einen geringen Einfluss auf das Verhältnis der Amplituden, solange die Bewegung im unterdämpften Bereich bleibt.

dieser Werte auf

$$\left| \frac{\Delta P_{\max}(1\text{THz})}{P} \right| \simeq 3 \cdot 10^{-15} \frac{E_{\text{P}}^2}{(\text{V/m})^2} .$$

Somit ist hier bereits für eine Pumpfeldamplitude von $E_{\text{P}} = 10^2$ kV/cm das Verhältnis $\Delta P_{\max}/P \simeq 0.3$. Mit den gewählten Werten hat man also im unterdämpften Fall ein größeres Verhältnis $\Delta P/P$. Feldstärken in der Größe von etwa 100 kV/cm wurden auch in den bisherigen Lochbrennexperimenten für langsame Dynamik angelegt [24, 25].

Soweit haben wir den anharmonischen Beitrag ΔP zur Modifikation betrachtet. Wir kommen nun zu einem Vergleich der unterschiedlichen Beiträge zur nichtlinearen Antwort. Man sieht anhand von Abb.(4.2), daß die normierten nichtlinearen Antworten der Beiträge $\propto \Theta_4 \mu' \mu' \mu' \mu'$ und $\mu' \mu' \mu'' \mu''$ etwa gleich groß sind. Deshalb müssen hier lediglich die Vorfaktoren $3\Theta_4 |\mu'|^2$ und $|\mu''|^2$ miteinander verglichen werden. Dazu gehen wir ähnlich vor wie bei der Diskussion des überdämpften Falls und schreiben $|\mu'|^2 \approx (\delta\mu)^2 / \langle q^2 \rangle$ sowie $|\mu''|^2 \approx (\delta[\delta\mu])^2 / (3\langle q^2 \rangle \bar{q}^2)$. Dann ergibt sich

$$\frac{3\Theta_4 |\mu'|^2}{|\mu''|^2} \simeq 9\bar{q}^2 \Theta_4 \left(\frac{\delta\mu}{\delta[\delta\mu]} \right)^2 \sim 2x^2 \cdot 10^3 \left(\frac{\delta\mu}{\delta[\delta\mu]} \right)^2 .$$

Nehmen wir nun an, daß $\delta\mu \sim x \times 1$ Db und entsprechend $\delta[\delta\mu] \sim x^2 \times 1$ Db ist, so wird $3\Theta_4 |\mu'|^2 \sim 2 \cdot 10^3 |\mu''|^2$. In diesem Fall ist also ΔP_{harm} wesentlich kleiner als ΔP . Dabei ist allerdings nicht nur die Abschätzung für $\delta[\delta\mu]$ problematisch, sondern darüber hinaus ist auch die in ΔP_{harm} auftretende Funktion $C'(\omega_i)$ unbekannt. Im Experiment sollte eine Unterscheidung der beiden Beiträge relativ einfach möglich sein, da diese unterschiedliche Vorzeichen haben.

Anhang E

Vollständige Ausdrücke für die Kerreffekt-Antworten im Oszillatormodell

In diesem Anhang findet man die vollständigen Kerreffekt-Antworten im Oszillatormodell.

Die vollständigen Lösungen für die harmonischen und anharmonischen Terme in den Gln.(4.27,4.28) sind

$$f_i^{\text{harm}}(t, t_p) = \frac{1}{(\lambda_{i,1} - \lambda_{i,2})^2} \sum_{(k,l)=1,2} (-)^{k+l} e^{-(\lambda_{i,k} + \lambda_{i,l})t} \frac{\Omega^2}{\lambda_{i,k}^2 + \Omega^2} \\ \times \left[\frac{1}{\lambda_{i,l}^2 + \Omega^2} (e^{-(\lambda_{i,k} + \lambda_{i,l})t_p} - e^{-\lambda_{i,k}t_p}) \right. \\ \left. - \frac{1}{(\lambda_{i,k} + \lambda_{i,l})^2 + 4\Omega^2} \left(1 + \frac{2\lambda_{i,k}}{\lambda_{i,k} + \lambda_{i,l}} \right) (e^{-(\lambda_{i,k} + \lambda_{i,l})t_p} - 1) \right]$$

Anhang E: Vollständige Ausdrücke für die Kerreffekt-Antworten im Oszillatormodell

und

$$\begin{aligned}
f_i^{\text{anharm}}(t, t_p) &= \frac{-2}{(\lambda_{i,1} - \lambda_{i,2})^3} \sum_{(k,l,m)=1,2} (-)^{k+l+m} \frac{1}{\lambda_{i,k} - \lambda_{i,l} - \lambda_{i,m}} \frac{\Omega^2}{\lambda_{i,m}^2 + \Omega^2} \\
&\times \left[e^{-(\lambda_{i,m} + \lambda_{i,l})t} \frac{1}{(\lambda_{i,m} + \lambda_{i,l})(\lambda_{i,l}^2 + \Omega^2)((\lambda_{i,m} + \lambda_{i,l})^2 + 4\Omega^2)} \right. \\
&\times \left\{ (3\lambda_{i,m} + \lambda_{i,l})(\lambda_{i,l}^2 + \Omega^2) \right. \\
&\quad - e^{-\lambda_{i,m}t_p} (\lambda_{i,m} + \lambda_{i,l})((\lambda_{i,m} + \lambda_{i,l})^2 + 4\Omega^2) \\
&\quad \left. - e^{-(\lambda_{i,m} + \lambda_{i,l})t_p} (\lambda_{i,m}^2 + \Omega^2)(-\lambda_{i,m} - 3\lambda_{i,l}) \right\} \\
&\quad - e^{-\lambda_{i,k}t} \frac{1}{\lambda_{i,k}((\lambda_{i,k} - \lambda_{i,m})^2 + \Omega^2)(\lambda_{i,k}^2 + 4\Omega^2)} \\
&\times \left\{ (2\lambda_{i,m} + \lambda_{i,k})((\lambda_{i,k} - \lambda_{i,m})^2 + \Omega^2) \right. \\
&\quad - e^{-\lambda_{i,m}t_p} \lambda_{i,k}(\lambda_{i,k}^2 + 4\Omega^2) \\
&\quad \left. - e^{-\lambda_{i,k}t_p} (\lambda_{i,m}^2 + \Omega^2)(2\lambda_{i,m} - 3\lambda_{i,k}) \right\} \left. \right]
\end{aligned}$$

mit den Eigenwerten $\lambda_{i,k}$ aus Gl.(3.24). In den Summationen nehmen alle Indizes die Werte 1 und 2 an.

Der quasilineare Term von der Ordnung $\alpha'\alpha'$ in Analogie zu Gln.(4.27f.) ist gegeben durch

$$B_i^{\text{ql}}(t) = E^2 \langle P_2 P_2 \rangle_{\vartheta} \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{r}' \alpha'(\mathbf{r})_i \alpha'(\mathbf{r}')_i e^{2i\mathbf{kr}'} f_i^{\text{ql}}(t, t_p). \quad (\text{E.1})$$

Dabei ist die intrinsische Antwort $f_i^{\text{ql}}(t, t_p)$ (das Superskript 'ql' steht für 'quasilinear') gleich

$$\begin{aligned}
f_i^{\text{ql}}(t, t_p) &= \frac{2}{\lambda_{i,1} - \lambda_{i,2}} \\
&\times \left[\frac{1}{\lambda_{i,2}} \frac{\Omega^2}{\lambda_{i,2}^2 + 4\Omega^2} (1 - e^{-\lambda_{i,2}t_p}) e^{-\lambda_{i,2}t} - \frac{1}{\lambda_{i,1}} \frac{\Omega^2}{\lambda_{i,1}^2 + 4\Omega^2} (1 - e^{-\lambda_{i,1}t_p}) e^{-\lambda_{i,1}t} \right] \quad (\text{E.2})
\end{aligned}$$

mit den Eigenwerten (3.24) des Oszillatormodells. Man erhält im überdämpften Limit

$$f_i^{\text{ql}}(t, t_p) = \frac{\Omega}{\omega_i^2 \Lambda_i} \epsilon''(\Lambda_i, 2\Omega) (1 - e^{-\Lambda_i t_p}) e^{-\Lambda_i t}. \quad (\text{E.3})$$

Der numerische Wert des Orientierungsmittels in Gl.(E.1) ist $\langle P_2 P_2 \rangle_{\vartheta} = 1/5$. Die funktionale Form des quasilinearen Beitrags zum Kerreffekt-Signal gestattet keine

frequenzselektive Modifikation. Das sieht man etwa anhand des Ausdrucks (E.3) im überdämpften Limit. Hier tritt das Produkt $\Omega \epsilon''(\Lambda_i, 2\Omega)$ auf, welches aufgefasst als Funktion der Pumpfrequenz keinen Peak hat. Deshalb ist es auch nicht möglich, gewisse Λ_i aus einer Verteilung durch eine spezielle Wahl der Pumpfrequenz gezielt anzuregen. Die Situation ist sehr ähnlich wie beim korrespondierenden quasilinearen Beitrag im Rotationsdiffusionsmodell, siehe die Diskussion in Abschnitt 5.2. Eine ähnliche Argumentation gilt im unterdämpften Fall. Auch in Gl.(E.2) hat man im Vergleich mit einer Verlustfunktion einen zusätzlichen Faktor Ω im Zähler, der wiederum keine frequenzselektive Anregung zulässt.

Die im laufenden Text diskutierten Fouriertransformierten der Antworten für alle Funktionen $f_i(t, t_p)$ erhält man gemäß

$$\mathcal{F}(e^{-\xi t}) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} e^{-\xi t} = \frac{1}{\xi - i\omega} .$$

Dabei ist $\xi = \Lambda_i, \lambda_{i,1}, \lambda_{i,2}$ oder auch eine beliebige Linearkombination der Eigenwerte.

Anhang E: Vollständige Ausdrücke für die Kerreffekt-Antworten im
Oszillatormodell

Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge University Press, 1979.
- [2] M. D. Ediger, C. A. Angell und S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 13200.
- [3] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, 1998.
- [4] F. Kremer und A. Schönhal (Herausgeber), *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer, Berlin, 2003.
- [5] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand und A. Loidl, *J. Non-Cryst. Solids* **235-237** (1998), 173.
- [6] J. T. Fourkas, D. Kivelson, U. Mohanty und K. A. Nelson (Herausgeber), *Supercooled Liquids*, ACS Symposium Series 676, 1996.
- [7] R. Richert und A. Blumen (Herausgeber), *Disorder effects on relaxational processes*, Springer, Berlin, 1994.
- [8] J. P. Poley, *Appl. Sci. Res. B* **4** (1955), 337.
- [9] N. E. Hill, *Proc. Phys. Soc.* **82** (1963), 723.
- [10] U. Buchenau, Y. Galperin, V. Gurevich, D. Parshin, M. Ramos und H. Schober, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 2798.
- [11] W. Schirmacher, G. Diezemann und C. Ganter, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998), 136.
- [12] U. Häberle, Diplomarbeit, Technische Universität München, Eine Vektor-CPA zur Berechnung der Schwingungen in ungeordneten Festkörpern.
- [13] W. Götze und M. Mayr, *Phys. Rev. E* **61** (2000), 587.

LITERATURVERZEICHNIS

- [14] P. Debye, *Polar molecules*, Chemical Catalog, neu aufgelegt bei Dover, New York, 1929.
- [15] R. Böhmer, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **3** (1998), 378.
- [16] M. D. Ediger, C. A. Angell und S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 13200.
- [17] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan und S. W. Martin, *J. Appl. Phys.* **88** (2000), 3113.
- [18] R. Kohlrausch, *Ann. Phys.* **12** (1847), 393.
- [19] G. Williams und D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970), 80.
- [20] H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* **243** (1999), 81.
- [21] R. Böhmer, R. V. Chamberlin, G. Diezemann, B. Geil, A. Heuer, G. Hinze, S. C. Kuebler, R. Richert, B. Schiener, H. Sillescu, H. W. Spiess, U. Tracht und M. Wilhelm, *J. Non-Cryst. Solids* **235-237** (1998), 1.
- [22] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991), 3020.
- [23] M. T. Cicerone und M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 5684.
- [24] B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl und R. V. Chamberlin, *Science* **274** (1996), 752.
- [25] B. Schiener, R. V. Chamberlin, G. Diezemann und R. Böhmer, *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 7746.
- [26] M. D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** (2000), 99.
- [27] R. Böhmer, G. Hinze, G. Diezemann, B. Geil und H. Sillescu, *Europhys. Lett.* **36** (1996), 55.
- [28] A. Heuer, M. Wilhelm, H. Zimmermann und H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 2851.
- [29] E. Flenner und G. Szamel, *Phys. Rev. E* **70** (2004), 052501.
- [30] L. A. Deschenes und D. A. Vanden Bout, *Science* **292** (2001), 255.
- [31] L. A. Deschenes und D. A. Vanden Bout, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001), 11978.

- [32] T. Blochowicz und E. Rössler, *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 224511.
- [33] P. Schellenberg und J. Friedrich in, *Disorder effects on relaxational processes*, Springer, Berlin, 1994.
- [34] G. Diezemann, *Europhys. Lett.* **53** (2001), 604.
- [35] K. Duvvuri und R. Richert, *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 1356.
- [36] O. Kircher, B. Schiener und R. Böhmer, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998), 4520.
- [37] R. V. Chamberlin, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 5134.
- [38] R. Richert und R. Böhmer, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 4337.
- [39] J.-L. Déjardin, *Dynamic Kerr Effect*, World Scientific, Singapore, 1995.
- [40] M. S. Beevers, J. Crossley, D. C. Garrington und G. Williams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **73** (1977), 458.
- [41] R. H. Cole, *J. Phys. Chem.* **86** (1982), 4700.
- [42] H. Haken, *Synergetics*, Springer Series in Synergetics, Springer, Berlin, 1978.
- [43] H. Risken, *The Fokker-Planck-Equation*, Springer Series in Synergetics, Springer, Berlin, 1984.
- [44] N. G. van Kampen, *Stochastic processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [45] J. Jäckle, *Einführung in die Transporttheorie*, Vieweg, Braunschweig, 1978.
- [46] R. Kubo, M. Toda und N. Hashitsume, *Statistical Physics I and II*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, Berlin, 1983.
- [47] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford, New York, 1995.
- [48] T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco und F. Sette, *Phys. Rev. E* **63** (2000), 011210.
- [49] V. N. Novikov, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 8376.

- [50] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und E. Rössler, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectr.* **39** (2001), 191.
- [51] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess, *Multidimensional solid-state nmr and polymers*, Academic, London, 1994.
- [52] P. Calabrese und A. Gambassi, *J. Phys. A: Math. Gen.* **38(18)** (2005), R133.
- [53] J.-L. Déjardin, P. Déjardin und Y. Kalmykov, *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 508.
- [54] V. Rosato und G. Williams in, *Molecular interactions volume 3*, John Wiley and Sons, 1982.
- [55] K. Okumura und Y. Tanimura, *Chem. Phys. Lett.* **295** (1998), 298.
- [56] S. Palese, S. Mukamel, R. J. D. Miller und W. T. Lotshaw, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 10380.
- [57] R. L. Murry und J. T. Fourkas, *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 9276.
- [58] K. Okumura und Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 2267.
- [59] S. Saito und I. Omine, *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 240.
- [60] R. L. Murry, J. T. Fourkas und T. Keyes, *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 2814.
- [61] D. C. Harris und M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover, New York, 1989.
- [62] D. A. Parshin, *Phys. Rev. B* **49** (1994), 9400.
- [63] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1986.
- [64] K. Okumura und Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **106** (1996), 1687.
- [65] K. Okumura, D. Jonas und Y. Tanimura, *Chem. Phys.* **226** (2001), 237.
- [66] R. Shuker und R. W. Gammon, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970), 222.
- [67] A. J. Martin und W. Brenig, *Phys. Status Solidi B* **64** (1974), 163.
- [68] N. Ahmad, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 13512.
- [69] Y. M. Galperin, V. G. Karpov und V. I. Kozub, *Adv. Phys.* **38** (1989), 669.

- [70] V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, P. P. Parshin, A. P. Sokolov und M. G. Zemlyanov, *Europhys. Lett.* **11** (1990), 43.
- [71] F. Bermejo, A. Criado, A. de Andres, E. Enciso und H. Schober, *Phys. Rev. B* **53** (1996), 5259.
- [72] N. V. Surovtsev und A. P. Sokolov, *Phys. Rev. B* **66** (2002), 054205.
- [73] A. Fontana, R. Dell'Anna, M. Montagne, F. Rossi, G. Viliani, G. Ruocco, M. Sampolino, U. Buchenau und A. Wischnewski, *Europhys. Lett.* **47** (1999), 56.
- [74] N. V. Surovtsev, J. Wiedersich, V. N. Novikov, E. Rössler und E. Duval, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), 4476.
- [75] F. Sette, M. Krisch, C. Masciovecchio, G. Ruocco und G. Monaco, *Science* **280** (1998), 1550.
- [76] P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette und R. Verbeni, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 3835.
- [77] T. Scopigno, R. Di Leonardo, G. Ruocco, A. Baron, S. Tsutsui, F. Bossard und S. Yannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 025503.
- [78] A. Tokmakoff, M. Lang, D. Larsen, G. Fleming, V. Chernyak und S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 2702.
- [79] K. Hosokawa, T. Shimomura, H. Frusawa, Y. Kimura, K. Ito und R. Hayakawa, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 4101.
- [80] J.-P. Déjardin, *Phys. Rev. E* **52** (1995), 4646.
- [81] K. A. Nelson, persönlicher Kontakt.
- [82] G. Diezemann, G. Hinze und H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* **307-310** (2002), 57.
- [83] H. Sillescu, *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 4877.
- [84] D. Beckert und H. Pfeifer, *Ann. Phys. (Leipzig)* **16** (1965), 262.
- [85] T. Blochowicz, A. Kudlik, S. Benkhof, J. Senker und E. Rössler, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 12011.

LITERATURVERZEICHNIS

- [86] T. Blochowicz, C. Tschirwitz, S. Benkhof und E. Rössler, *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 7544.
- [87] W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov und S. V. Titov, *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 6422.
- [88] E. Aydiner, *Phys. Rev. E* **71** (2005), 046013.
- [89] J.-L. Déjardin und J. Jadzyn, *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 074502.
- [90] I. M. Sokolov, A. Blumen und J. Klafter, *Physica A* **302** (2001), 268.
- [91] I. M. Sokolov, A. Blumen und J. Klafter, *Europhys. Lett.* **56** (2001), 175.
- [92] N. B. Olsen, T. Christensen und J. C. Dyre, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), 1271.
- [93] A. Mandanici, X. Shi, G. B. McKenna und M. Cutroni, *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 114501.
- [94] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, M. Dressel, Y. G. Goncharov, R. Böhmer und A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 318.