

Konsistente Beschreibung irreversibler Prozesse und ihre Anwendungen in der Spektroskopie**

Karl Lendi*

Dass die Quantenchemie durch ihre speziellen Verfahren numerische Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu molekularen Problemen hervorbringen kann, die sehr oft befriedigend mit experimentellen Resultaten übereinstimmen, ist allgemein bekannt. Im Gegensatz dazu wurden und werden aber auch unzählige Experimente durchgeführt, deren interessante Aufschlüsse über feinste Details molekularen Geschehens theoretisch prinzipiell nicht aus einer Beschreibung durch Wellenfunktionen gewonnen werden können. Dabei handelt es sich immer um Situationen, bei denen so alltägliche Phänomene wie Relaxation und Energiedissipation eine wichtige Rolle spielen, und bei denen Systeme nahe beim oder auch sehr fern vom Gleichgewicht im Brennpunkt des Interesses stehen. – Die Quantentheorie beansprucht für sich Allgemeingültigkeit. Wenn Wellenfunktionen versagen, hat dann nicht auch die ganze Theorie versagt? Oder gibt es im weitesten Rahmen dieser Theorie einen adäquaten Ersatz für die Schrödinger-Gleichung, falls irreversible Prozesse auftreten? Einige markante Aspekte dieses Fragenkomplexes sollen hier aus heutiger Sicht in möglichst allgemeinverständlicher Weise dargelegt werden.

1. Einführung

Obschon die alltägliche Erfahrung zeigt, dass irreversible Vorgänge in der Natur eher Regel als Ausnahme sind, wird man trotz aufmerksamen Suchens in Bibliotheken enttäuscht feststellen, dass sich kein «schönes» Lehrbuch finden lässt, in dem auf möglichst allgemeine Weise das Thema irreversible Prozesse behandelt wird. In den oft umfangreichen Standardwerken über klassische Mechanik oder Quantenmechanik, die die Formulierung allgemeiner Gesetzmässigkeiten für sich beanspruchen, ist auch kaum ein wichtiges Unterkapitel mit diesem Titel zu entdecken. Dafür begegnet man da und dort speziellen Einzelbeispielen (wie Bewegung mit Dämpfung, zerfallende Atomzustände

etc.), deren merkwürdige Behandlung den interessierten Leser eher verwirren mag, denn er wird den Eindruck nicht leicht los, dass mit willkürlichen ad-hoc-Annahmen die Realität durch die Hintertür eingeführt wird, nachdem sie von der vorgestellten Theorie scheinbar nicht erfasst wurde. Oft taucht in der Literatur der Ausdruck «Irreversibilitäts-Paradoxon» auf, der den scheinbaren Widerspruch zwischen mikroskopischer Reversibilität und makroskopischer Irreversibilität betrifft.

Mit «mikroskopischer Reversibilität» bezeichnet man die Tatsache, dass die fundamentalen dynamischen Gleichungen – seien es die Hamilton-Gleichungen der klassischen Mechanik oder die Schrödinger-Gleichung der Quantenmechanik – invariant sind unter Zeitumkehr, oder etwas anders ausgedrückt, dass alle experimentell relevanten Grössen nicht davon abhängen, ob die Zeit vor- oder rückwärts läuft. Oft wird leider der Begriff der Zeitumkehr missverstanden, was dann zum Einwand führt, man könne doch in einem realen Experiment die Zeit gar nicht umkehren! Das ist aber nicht wirklich gemeint; Zeitumkehr ist eine mathematisch formale Operation, die man verständlicher mit dem Begriff «Bewegungsumkehr» bezeichnen

sollte, der besser auf die experimentell realisierbare Situation hindeutet. Dies sei kurz anhand eines einfachen Beispiels aus der klassischen Mechanik erläutert: Ein Massenpunkt startet zur Zeit t_0 am Ort \vec{x}_0 mit Impuls \vec{p}_0 und wird nach einem Zeitintervall T gemäss den Bewegungsgleichungen am Ort \vec{x}_T mit Impuls \vec{p}_T zu finden sein. Startet er ein zweites Mal, aber diesmal bei \vec{x}_T mit umgekehrtem Impuls $-\vec{p}_T$, so wird er nach einem weiteren Zeitintervall T an den Ort \vec{x}_0 zurückgekehrt sein und den Impuls $-\vec{p}_0$ aufweisen. Also läuft die Zeit immer vorwärts, obwohl man von Zeitumkehr spricht. Populär ausgedrückt: Es ist dem Massenpunkt bei der Vorwärtsbewegung nichts zugestossen, was bei der Rückwärtsbewegung nicht rückgängig gemacht wird. Besonders bemerkenswert erscheint, dass die Zeitspanne T beliebig gross gewählt werden kann. Selbstverständlich ist bei solchen reversiblen Bewegungen Energieerhaltung impliziert.

Im Gegensatz zur mikroskopischen Reversibilität steht der unpräzise Begriff «makroskopische Irreversibilität», der besagen soll, dass bei makroskopischen Systemen Prozesse ablaufen können, die sich nicht im vorher beschriebenen Sinne rückgängig machen lassen. Mathematisch bedeutet dies, dass die zur Beschreibung geeigneten Gleichungen nicht mehr invariant unter Zeitumkehr sind und somit streng eine Ablaufrichtung beinhalten: Wärme



Karl Lendi: Geboren 1941 in Chur (Graubünden). Studium an der Abteilung für Mathematik und Physik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, dann Assistent am Seminar für Theoretische Physik der ETHZ. Promotion mit einer Arbeit über spinpolarisierte elektronische Energiebandstruktur magnetischer Halbleiter. Anschliessend zwei Jahre Forschung und Lehre am Physik-Institut des Forschungszentrums der Technischen Hochschule in Mexico-City sowie zwei Jahre am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich. Weitere zwei Jahre als Gastdozent am Physik-Institut der Staatsuniversität von Rio de Janeiro. Nach Rückkehr in die Schweiz im Sommer 1978 Oberassistent bei Prof. G. Wagnière am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich. Seit 1981 Privatdozent für Theoretische Physikalische Chemie. Forschungsarbeiten in Gebieten der Festkörperphysik und der Physikalischen Chemie. Das heutige Hauptinteresse gilt der Quantentheorie irreversibler Prozesse und der Entwicklung allgemeiner mathematischer Methoden sowie deren Verwendung sowohl zur Interpretation bereits durchgeführter als auch zur Prognose neuer Experimente.

* Korrespondenz: Privatdozent Dr. K. Lendi
Physikalisch-chemisches Institut der
Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich-Irchel

** Veränderte und gekürzte Fassung eines Hauptvortrages am 20. Symposium für Theoretische Chemie in Emmetten/NW (23.–28. September 1984). Besonderer Dank gilt dem Organisator Dr. U. Müller-Herold für die Idee, einen ganzen Tag des Symposiums dem Thema «Quantendynamische Halbgruppen und deren Anwendungen» zu widmen.

fließt von höherer zu tieferer Temperatur, und Moleküle wandern von Gebieten hoher in solche niedrigerer Konzentration. Allgemein sollte man nur von Irreversibilität sprechen und das Attribut «makroskopisch» weglassen, denn auch Einzelatome (oder Einzelmoleküle) fallen irreversibel aus angeregten Zuständen in den Grundzustand. Immer aber muss man sich dessen bewusst sein, dass Irreversibilität erst dann merklich wird, wenn in irgendeiner Weise viele Freiheitsgrade eine Rolle spielen – im letzten Beispiel speziell diejenigen des elektromagnetischen Strahlungsfeldes – während sich die Beobachtung nur auf wenige beschränkt.

Diese Voraussetzungen sind besonders in der zeitaufgelösten Atom- und Molekülspektroskopie gegeben, wo man aber bei Experimenten mit guter Zeitauflösung (bis in den Picoskundenbereich) mit dem schwierigen Problem konfrontiert wird, ein möglicherweise kompliziertes, sehr interessantes Wechselspiel von reversibler und irreversibler Dynamik theoretisch konsistent formulieren zu müssen, um die Resultate sinnvoll interpretieren zu können. In dieser Hinsicht ist in den letzten Jahren ein echter Durchbruch gelungen, der im folgenden skizziert werden soll.

2. Irreversibilität in der Quantentheorie: Vollständig positive quantendynamische Halbgruppen

Stellen wir uns ein abgeschlossenes Gesamtsystem Q als Vereinigung zweier Untersysteme R und S vor (Fig. 1), das mit seiner Umgebung weder Materie noch Energie austauscht und dessen Zustand somit in der quantenmechanischen Beschreibung durch eine Wellenfunktion $\psi(t)$ charakterisiert ist, die bei gegebenem Hamilton-Operator H durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung $\dot{\psi}(t) = -iH\psi(t)$ festgelegt wird ($\dot{\psi}$ ist die partielle Differentiation von ψ nach der Zeit). Bei der direkten experimentellen Untersuchung beobachtet man aber sehr oft nur einen kleinen Teil, zum Beispiel das Subsystem S, das nun jedoch als ein sogenanntes offenes Quantensystem zu betrachten ist, da es sich mit seiner Umgebung R in ständiger Wechselwirkung befindet und im allgemeinen sowohl Energie als auch Materie austauschen kann. Im folgenden sei S immer relativ klein im Vergleich zum sogenannten Reservoir R, und zwar in dem Sinne, dass sämtliche in S ablaufende Prozesse auf den Zustand von R praktisch keinen Einfluss haben. Oft betrachtet man Situationen, in denen R ein Wärmebad mit der Temperatur T ist, was bedeuten soll, dass sich das Reservoir für alle Zeiten in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet. Im übrigen interessiert die detaillierte Beschreibung von R überhaupt nicht, dafür um so mehr diejenige von S. Diese hat aber den Theoretikern während unglaublich langer Zeit schweres Kopfzerbrechen bereitet.

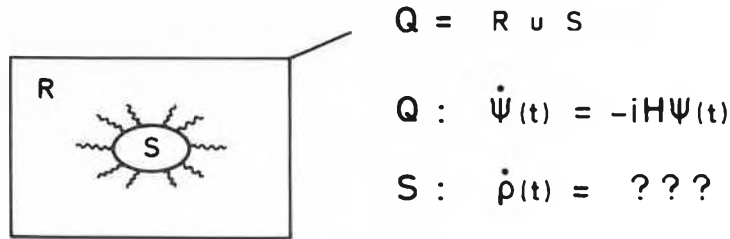


Fig. 1. Ein vergleichsweise kleines Untersystem S ist an das «grosse Reservoirsystem» R durch verschiedene Wechselwirkungen gekoppelt, was durch die Wellenlinien angedeutet wird. Das völlig abgeschlossene Gesamtsystem Q ist die Vereinigung von R und S. Für Q gilt dann die Quantenmechanik in gewohnter Form, also eine Schrödinger-Gleichung für den zeitabhängigen Zustand $\psi(t)$, wobei $\dot{\psi}$ die partielle zeitliche Ableitung bedeutet. Das offene Quantensystem S muss aber durch einen verallgemeinerten Zustand $\rho(t)$ beschrieben werden. Während die Struktur der Schrödinger-Gleichung durch den Hamilton-Operator H klar definiert ist, war die Frage lange ungeklärt, welche mathematische Struktur eigentlich die Gleichung für $\rho(t)$ zu befolgen habe.

Begrifflich war zwar schon kurz nach der Entstehung der Quantenmechanik klar, dass ein offenes Quantensystem gar nicht durch eine Wellenfunktion ψ beschrieben werden kann, sondern dass an deren Stelle ein sogenannter Dichteoperator ρ treten muss, aus dem natürlich durch geeignete Vorschriften wiederum alle beobachtbaren Größen berechnet werden können. Schon im Jahre 1927 hat von Neumann⁽¹⁾ die Bedingungen angegeben, die für jeden beliebigen Dichteoperator in einer konsistenten, die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Quantenmechanik streng befolgenden Beschreibung gelten. Damit sind aber die Fragezeichen bezüglich der Bewegungsgleichung für ρ (vgl. Fig. 1) noch bei weitem nicht aus der Welt geschafft, doch kann man das Problem nun wenigstens genau formulieren: Gesucht ist eine Bewegungsgleichung für ein durch ρ beschriebenes offenes Quantensystem, aus deren Lösung ein Operator $\Lambda(t)$ der Zeitevolution konstruiert werden kann mit der Eigenschaft

$$\rho(0) \xrightarrow[t \geq 0]{\Lambda(t)} \rho(t) \tag{1}$$

In Worten heisst das, dass der Anfangszustand $\rho(0)$ mit zunehmender Zeit in einen späteren Zustand $\rho(t)$ transformiert wird, und zwar so, dass $\rho(t)$ immer den von Neumann-Bedingungen genügt. In differentieller Form schreibt man

$$\dot{\rho}(t) = \mathcal{L} \rho(t) \tag{2}$$

woraus sich durch Integration

$$\Lambda(t) = \exp(\mathcal{L}t) \tag{3}$$

oder auch

$$\rho(t) = \Lambda(t) \rho(0) \tag{4}$$

ergibt. Deshalb nennt man \mathcal{L} den infinitesimalen Generator der Zeitevolution Λ . Es ist zu beachten, dass die Transformationen

Λ eine sogenannte einparametrische additive Halbgruppe bilden mit dem Kompositionsgesetz

$$\Lambda(s) \cdot \Lambda(t) = \Lambda(t + s) ; t, s \geq 0 \tag{5}$$

Die Bezeichnung «Halbgruppe» sagt aus, dass das in der konventionellen Gruppentheorie geforderte inverse Element (z. B. $\Lambda(-t)$) nicht vorkommt, oder, anders ausgedrückt, «es gibt kein Zurück».

Obwohl die Formeln (1)–(5) kompakt und einfach aussehen, wird mancher Leser sicherlich an dieser Stelle einige Schwierigkeiten empfinden, denn normalerweise wirken Operatoren auf Wellenfunktionen, während (2) eine Operatorgleichung darstellt, in der der «Operator» \mathcal{L} auf den gewöhnlichen quantenmechanischen Operator ρ wirkt. Es gibt also offensichtlich zwei Arten von «Operatoren», weshalb in der Literatur zur besseren Unterscheidung oft für \mathcal{L} die Bezeichnung «Superoperator» verwendet wird.

Auf die wichtige Frage, in welcher Weise denn \mathcal{L} nun die Information über die zwei grundsätzlich verschiedenen Typen von möglichen Prozessen – nämlich reversible wie auch irreversible – enthält, fällt die Antwort bemerkenswert einfach aus. Der Generator kann immer als Summe

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_I \tag{6}$$

aufgefasst werden, wobei \mathcal{L}_R die rein reversible und \mathcal{L}_I die rein irreversible Dynamik diktieren. Dabei darf man jedoch nicht annehmen, dass sich diese bequem scheinende Additivität auch auf die experimentellen Observablen beziehe, denn diese werden ja erst mit den Gleichungen (3) und (4) berechnet. Da aber \mathcal{L}_R und \mathcal{L}_I im allgemeinen nicht zu vertauschende Superoperatoren sind, lässt sich der Exponentialausdruck $\exp(\mathcal{L}t)$ nicht einmal in der Form $\exp(\mathcal{L}_R t) \cdot \exp(\mathcal{L}_I t)$ faktorisieren, weshalb man auf ein dynamisches Verhalten schliessen muss, bei dem reversible und irreversible Beiträge in sehr komplizierter Weise miteinander verknüpft sind.

Nun ist aber mit allen diesen Feststellungen immer noch nicht die wichtigste aller Fragen beantwortet, nämlich wie man denn ganz konkrete Rechnungen ausführt. Offenbar ist dies nur möglich, falls man die detaillierte mathematische Struktur des Generators ξ kennt. Dieses bedeutende Kunststück ist dem an der Kopernikus-Universität von Torún lehrenden polnischen Physiker *Kossakowski* in bewundernswerter Weise gelungen. Die grundlegende Arbeit^[2] erschien im Jahre 1972, und die endgültige Fassung des Strukturtheorems wurde in Zusammenarbeit mit *Gorini* und *Sudarshan* im Jahre 1976 publiziert^[3]. Weitere wichtige Beiträge stammen vor allem vom englischen Mathematiker *Davies*^[4] und vom schwedischen Physiker *Lindblad*^[5]. Für den an Einzelheiten interessierten Leser sei hier auf drei Übersichtsartikel^[6-8] hingewiesen. Essentiell ist, dass trotz schwierigster mathematischer Probleme eine definitive Formulierung für die Struktur des «Kossakowski-Generators» ξ gefunden wurde, die sich überraschend als äusserst einfach und praktisch für konkrete Anwendungen auf Experimente erweist.

In der Absicht, gerade diesen letztgenannten Aspekt besonders zu betonen und somit einem breiteren Spektrum potentieller Anwender deutlicher zu machen, sind die drei Hauptvorträge, die am 20. Symposium für Theoretische Chemie 1984 zu diesem Thema gehalten wurden, in erweiterter Form zum Druck gegeben worden^[9]. Einige ausgewählte Anwendungsbeispiele sollen im folgenden Abschnitt erörtert werden, wobei sowohl bereits bekannte als auch erst kürzlich vorgeschlagene Experimente berücksichtigt werden. Immer aber stehen Situationen der modernen zeitaufgelösten Spektroskopie im Vordergrund, bei denen die simultane Konkurrenz zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen markant in Erscheinung tritt und so das Studium allgemeinsten dynamischen Verhaltens gestattet.

3. Anwendungen

3.1. Allgemeine Betrachtungen

Bei Durchsicht der spektroskopischen Literatur über Atome und Moleküle im isolierten, gasförmigen, flüssigen oder festen Zustand stösst man in vielen Fällen auf sogenannte Markovsche Mastergleichungen, die aber alle ohne Kenntnis des Kossakowski-Generators aufgestellt wurden. Oft wurde dabei die rechte Seite der Differentialgleichung (2) erraten und eine scheinbar plausible Rechtfertigung aufgrund von Vergleichen mit dem Experiment a posteriori gefunden. In manchen Fällen hat man dabei Glück gehabt, in anderen eher Unglück. Bei genauerer Betrachtung muss man doch enttäuscht feststellen, dass sich durch dieses allzu heuristische Vorgehen ernsthafte Inkonsistenzen nicht vermeiden lassen, wie z. B. falsche Relaxation in den stationären Endzu-

stand, Verletzung allgemeiner Erhaltungsprinzipien^[10] bis hin zu imaginären Werten für die Entropie^[11]. Da einzelne Experimente nie ganze Fragenkomplexe klären können, entgehen einem mitunter die allgemeinen Unzulänglichkeiten einer solchen ad-hoc-Beschreibung. In jenen Fällen aber, in denen man ohne viel Erraten grundsätzlich richtige Lösungen gefunden hat, liess man sich nachweisbar von einer anderen genialen Leistung in der Theorie irreversibler Prozesse leiten, nämlich von der Struktur der Blochschen Gleichungen, die der vor kurzem verstorbene Schweizer Physiker *Bloch* schon im Jahre 1946 veröffentlicht hat^[12]. Diese Gleichungen zusammen mit den von *Torrey* drei Jahre später publizierten zeitabhängigen Lösungen^[13] sind bis heute sowohl in allen Bereichen der Magnetresonanz als auch in denen der optischen Spektroskopie von unschätzbarem Wert geblieben und haben geradezu eine Lawine hervorragender Experimente und deren theoretischer Interpretation ausgelöst^[14-19]. Der Grund dieses weitreichenden Erfolges ist offenkundig: Die Blochschen Gleichungen benutzen einen Spezialfall des Kossakowski-Generators und sind also mit diesem und damit mit den allgemeinen Gesetzmässigkeiten der Quantentheorie kompatibel^[3, 20, 21]. Streng genommen gelten sie nur für stabile 2-Niveausysteme mit Relaxation, und der Generator ξ liefert schon in diesem Fall die spezielle zusätzliche Information, dass die beiden bekannten longitudinalen bzw. transversalen Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Ungleichung $T_1 \geq \frac{1}{2}T_2$ genügen müssen^[3]. Hierbei ist immer stillschweigend vorausgesetzt, dass das betrachtete System Rotationssymmetrie um eine Achse aufweist.

Für den Fall allgemeiner Anisotropie kommt man anhand des Kossakowski-Generators sofort zur Aussage, dass dann drei relevante Relaxationszeiten T_1, T_2 und T_3 auftreten müssen, die durch drei nichtlineare Ungleichungen eingeschränkt sind^[21]. Dieses Resultat hätte in keiner Weise mit den Blochschen Gleichungen erhalten werden können. Damit ist schon angedeutet, wo eine besondere Stärke der Generatorstruktur liegt: Für ein allgemeines n-Niveausystem wird sie genau angeben, wieviel unabhängige Relaxationsparameter maximal auftreten können und durch welche Bedingungen sie überdies gegenseitig eingeschränkt werden^[9]. Das ist für die Interpretation von Experimenten sehr nützlich, bei denen feinste Details der Dynamik im Vordergrund stehen.

Vielleicht taucht nunmehr die Frage auf, was man angesichts dieser offensichtlich universellen Theorie von den oft komisch anmutenden Vorstellungen der herkömmlichen Photophysik halten soll, wie sie etwa im Standardwerk von *Birks*^[22] zu finden sind. Dazu bleibt anzumerken, dass die dort benutzten Ansätze selbstverständlich als Grenzfälle im Kossakowski-Generator enthalten sind, und dass die populären Ge-

schwindigkeitskonstanten für Intersystemcrossing, Vibrationsrelaxation und interne Konversion bei polyatomaren Molekülen, wie sie oft in einem Jablonski-Schema dargestellt werden, auch in dieser allgemeineren Formulierung durchaus ihren Platz haben können. Allerdings darf man sich nicht wundern, wenn bei sinngemässer Verallgemeinerung altvertraute Konstanten plötzlich zu Funktionen der Zeit werden, wenn sich einfach exponentielle Abfallkurven der Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzintensität in komplizierte Überlagerungen von verschiedenen Exponentialgesetzen verwandeln und zusätzlich auch noch durch periodische Beiträge moduliert sind, und wenn sich schliesslich manche neue Effekte einstellen, von denen man früher gar nichts erahnt hat.

Wer die experimentellen Perspektiven vertiefen möchte, sei auf die neuere Literatur über Quantenoptik, Magnetresonanz und Kohärenzspektroskopie^[15-19, 23-25] verwiesen. Zwei interessante Beispiele werden im nächsten Abschnitt diskutiert, von denen das erste ein besonders beeindruckendes Experiment betrifft und das zweite einige Vorhersagen aus der hier skizzierten Theorie.

3.2. Beispiele

Shoemaker und *Brewer*^[26] fanden 1972 einen eigenartigen Zweiphotonen-Raman-Effekt an einer gasförmigen Probe von $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. In einer ersten Phase werden bei diesem Experiment die Moleküle durch Bestrahlung mit einem hochstabilisierten Dauerstrich-Laser der Frequenz ω in einen Zustand gebracht, der einer sogenannten kohärenten Superposition der drei in Fig. 2a dargestellten Quantenniveaus entspricht, wobei vorerst die unteren beiden entartet sind. In einer zweiten Phase wird plötzlich ein elektrisches Feld angelegt, wodurch die Entartung abrupt aufgehoben wird (Fig. 2b). Die während der Präparationsphase stationär aufgebauten Dipole beginnen, durch diesen Feldstoss angeregt, kohärente Strahlung abzugeben, was als stimulierte Emission infolge des immer noch einwirkenden konstanten Laserlichts aufzufassen ist. Da aber die Energiedifferenzen nicht mehr auf ω abgestimmt sind, muss die Diskrepanz durch Zweiphotonenprozesse wettgemacht werden. So entstehen in Vorwärtsstreuung Raman-Signale der Frequenzen $\omega \pm \Delta$ (Fig. 2c). Durch Detektion relativ zur Trägerfrequenz oszilliert das resultierende Signal auf der Frequenz Δ (Fig. 2c). Ausserdem wirken verschiedene Dämpfungsmechanismen mit, die das Signal mit der Zeit abklingen lassen.

Die in Fig. 2c gezeigte Kurve ist typisch für die Art und Weise, wie sich das simultane Wechselspiel zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen in einem Experiment manifestieren kann. Die Interpretation stützt sich auf eine theoretische Analyse, die sich eine konsequente Erweiterung der optischen Bloch-Gleichungen für 3-Ni-

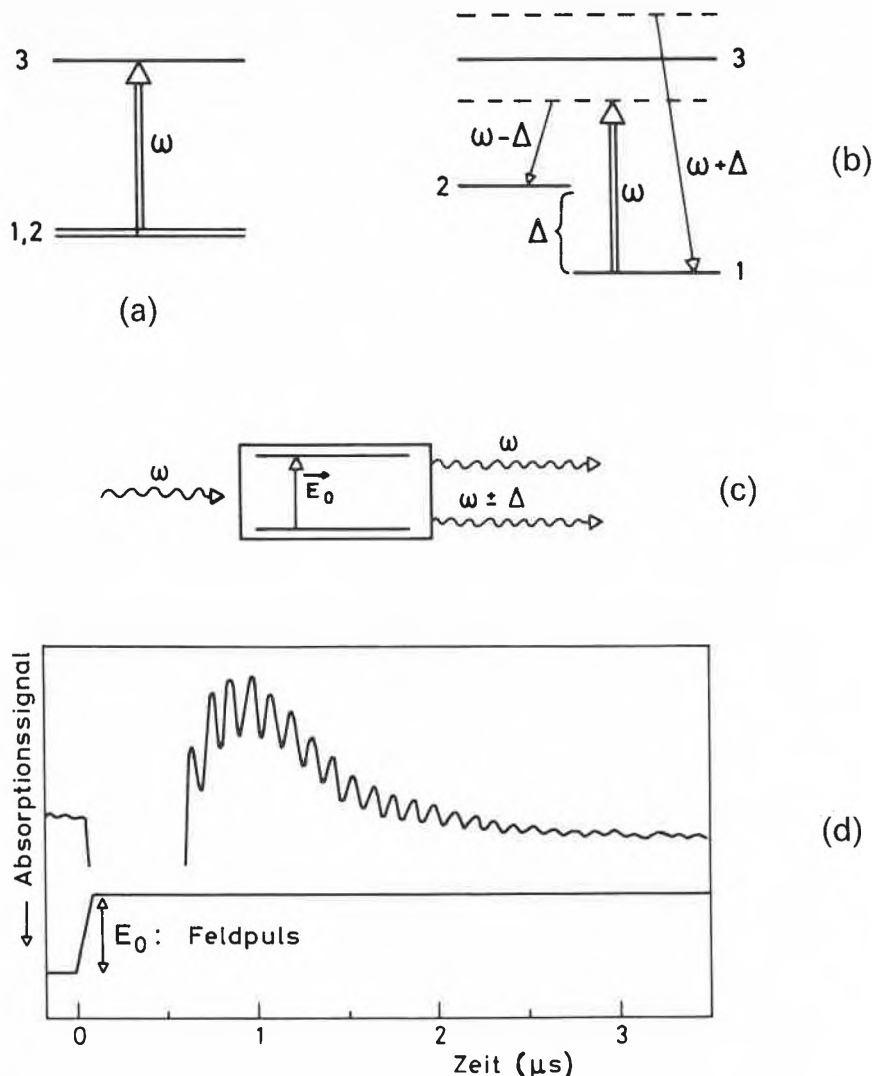


Fig. 2. Beim kohärenten Zweiphotonen-Raman-Effekt, auch Zweiphotonen-Superradianz genannt, spielen im einfachsten Fall drei vibronische Unterniveaus eines Moleküls die dominierende Rolle. Während das Schema (a) ohne statisches elektrisches Feld zwei entartete und ein um die Frequenz ω verschobenes Niveau zeigt, verändert sich die Situation nach Einschalten des Feldes der Stärke E_0 gemäss Schema (b). Die Probe, nämlich Moleküle in verdünnter Gasphase, befindet sich in einer Stark-Zelle (c). Zuerst wird ein geeigneter Anregungszustand durch Einstrahlen mit konstanter Laserlichtintensität der Frequenz ω hergestellt, dann folgt ein plötzlicher Feldpuls E_0 , wobei aber ständig weiterbestrahlt wird. Das Signal enthält neben der elastischen Komponente der Frequenz ω noch die beiden inelastischen der Frequenzen $\omega \pm \Delta$ (Δ ist die Niveau-Aufspaltung im Feld). Es scheint, als ob Emission aus den im Schema (b) gestrichelt eingezeichneten virtuellen Niveaus stattfinden würde. In (d) ist das Absorptionssignal für nur eine der inelastischen Komponenten wiedergegeben.

veausysteme zunutzemacht. Es erweist sich wiederum, dass ein Spezialfall des Kossakowski-Generators Pate gestanden hat^[9].

Als nächstes Beispiel betrachten wir das zeitliche Verhalten der Fluoreszenzintensität bei polyatomaren Molekülen, das gewöhnlich in der in Fig. 3b gezeigten Form erwartet wird. Aus theoretischen Erwägungen^[27, 28] geht hervor, dass auch der in Fig. 3c dargestellte Verlauf auftreten sollte, der wiederum reversible und irreversible Prozesse in Kooperation zeigt. Die ersten experimentellen Befunde für ein «grösseres» Molekül, nämlich Biacetyl, sind erst im Jahre 1979 publiziert worden^[29]. Das sogenannte Quantenbeat-Verhalten (Fig. 3c) kommt dadurch zustande, dass unter geeigneten Bedingungen^[28] nach

Anregung durch Laserlicht beispielsweise zwei Niveaus beim Emissionsprozess eine dominierende Rolle spielen. Man kann sich vereinfachend vorstellen, dass jedes der beiden Niveaus (1 und 2 in Fig. 3a) infolge irreversibler Prozesse (strahlungslos wie strahlungsemitterende) eine erhebliche Energieunschärfe (α, β) aufweist und dass die Fluoreszenz nur aus Niveau 1 stammt, was im Singulett-Triplett-Fall möglich wäre, wo dann noch eine Ankopplung λ infolge Spin-Bahn-Wechselwirkung zu berücksichtigen ist (Fig. 3a).

Dieses Modell wird durch einen sehr speziellen Kossakowski-Generator beschrieben^[9], wobei die zugehörige Mastergleichung exakt gelöst werden kann, was allgemeine analytische Diskussionen er-

möglicht^[28, 30]. Eine besondere Idee, die in diesem Zusammenhang auftaucht, betrifft die Möglichkeit, an ein und demselben Molekül unter gleichbleibenden Anregungsbedingungen den Übergang vom glatt verlaufenden rein exponentiellen zum periodisch strukturierten Zerfall (und umgekehrt) experimentell zu steuern^[31], somit sehr spezielle Feinheiten der Moleküldynamik zu erforschen und gleichzeitig den Vergleich von Theorie und Experiment einem besonders harten Test auszusetzen.

Phänomene der erwähnten Art sind in der Physik unter dem Sammelbegriff «Synergetik»^[32] und in der mehr physikalisch-chemisch orientierten Literatur unter der Bezeichnung «Dissipative Strukturen, Selbstorganisation»^[33] in den letzten Jahren intensiv untersucht worden. Wesentlich ist dabei immer, dass der Übergang von unstrukturierter Uniformität zur geordneten Struktur durch einen Ordnungsparameter charakterisiert werden kann, der seinerseits eine Funktion eines Kontrollparameters ist, welcher durch äussere Bedingungen – z. B. experimentell gesetzte – variiert werden kann. Falls der Zusammenhang zwischen den genannten Parametern durch nichtlineare Gleichungen beschrieben wird, können eigenartige Instabilitäten in der Systemdynamik auftreten, die die allgemeinen Eigenschaften qualitativ so stark ändern, dass man von «Nichtgleichgewichts-Phasenübergängen» spricht. Jedem Chemiker vertraute Beispiele hierzu bieten die oszillierenden chemischen Reaktionen^[33].

In unserem speziellen Beispiel aus der Spektroskopie ergibt sich die Analogie zu den «Paradefällen» aus der genaueren Betrachtung der zeitabhängigen Fluoreszenzintensität und deren mit der Frequenz ω oszillierenden Komponente, die mit einer Amplitude A der Totalintensität $I(t)$ beigemischt ist^[28, 30, 31]. Offensichtlich charakterisiert ω die «periodische Ordnung» im Zeitprofil (Fig. 3c) und ist damit der ausgezeichnete Ordnungsparameter, der aber von der Niveaubreite β abhängt, was durch die Schreibweise $\omega(\beta)$ hervorgehoben werden soll. β selbst wird so zum Kontrollparameter, dessen Wert beispielsweise durch Einstrahlung mit geeignet abgestimmtem Laserlicht der Intensität I_0 variiert werden kann. Der effektive Wert von β ist ein Mass für die Gesamtheit aller durch rein intramolekulare sowie strahlungsinduzierte Mechanismen aus dem Niveau 2 ablaufenden irreversiblen Prozesse. Bei Dominanz der reversiblen Prozesse wird das Gesamtverhalten durch Fig. 3b charakterisiert, im gegenteiligen Fall durch Fig. 3c. Der abrupte Umschlag in Form eines typischen Nichtgleichgewichts-Phasenübergangs geschieht unter Variation von I_0 bei einem kritischen Wert β_c , bei dem die analytischen Lösungen von ω in Funktion von β die in Fig. 3d gezeigte ebenfalls typische Bifurkation aufweisen. Analog dazu zeigt die Amplitude A das in Fig. 3e dargestellte singuläre Verhalten^[31]. – Es bleibt zu hoffen, dass die vorgeschlagenen Experimente

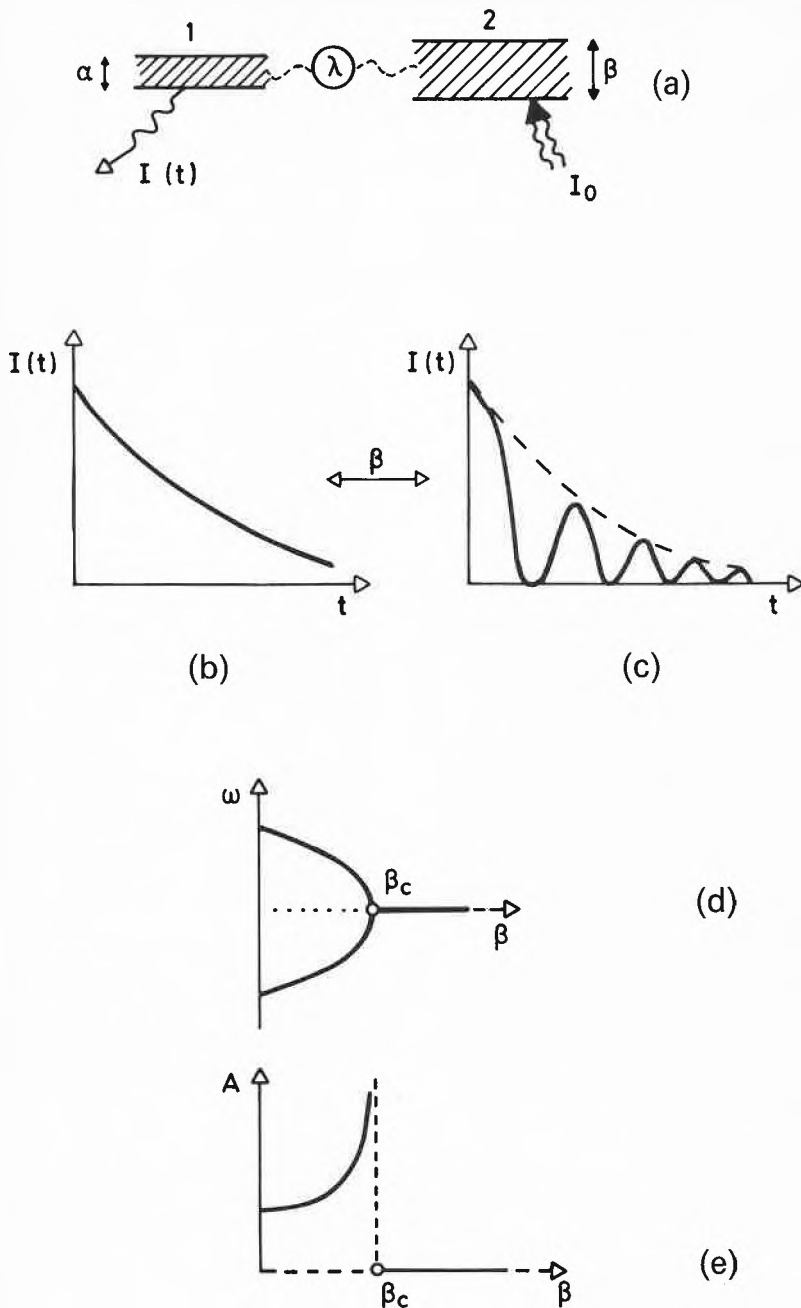


Fig. 3. (a) Zwei Niveaus 1 und 2 eines angeregten mehratomigen Moleküls mit der Energiebreite α bzw. β sind durch eine Wechselwirkung λ gekoppelt. Die Unschärfe α ist hauptsächlich durch Emission von Fluoreszenzstrahlung der zeitlich variierenden Intensität $I(t)$ bedingt, während β dominant von intramolekularen strahlungslosen irreversiblen Prozessen bestimmt wird und zusätzlich durch äussere Lichteinstrahlung der Intensität I_0 verändert werden kann. Dabei kann ein abrupter Umschlag zwischen den in (b) und (c) gezeigten Fällen in Form eines Nichtgleichgewichts-Phasenüberganges eintreten. Der Grund dafür findet sich in merkwürdigen Bifurkationsverhalten (d) der Beatfrequenz ω als Funktion der Unschärfe β und dem dadurch bedingten Verlauf (e) der Oszillationsamplitude A .

bald in Angriff genommen werden können.

4. Schlussbemerkungen

In der Theorie irreversibler Prozesse sind in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte gemacht worden. Durch die Entdeckung des Kossakowski-Generators ist die generelle Struktur von Markovschen Mastergleichungen geklärt und festgelegt worden, was nun die zuverlässige Beschreibung kompliziertester zeitaufgelö-

ster Experimente der Spektroskopie in einer Art und Weise ermöglicht, die die allgemeinen Prinzipien der Quantentheorie konsistent befolgt. Wenn auch in diesem kurzen Fortschrittsbericht der spektroskopische Aspekt besonders betont wurde, so muss ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass der hier skizzierten Theorie natürlich viel universellere Bedeutung zukommt^[4, 6, 8, 9] und dass sie ein breites Spektrum zeitabhängiger Experimente betreffend Prozesse mit gemischt reversibler und

irreversibler Dynamik sowohl fern vom Gleichgewicht als auch in dessen Nähe zu beschreiben imstande ist. Es besteht kein Zweifel, dass die Zukunft zahlreiche nützliche Anwendungen bringen wird.

Eingegangen am 12. Dezember 1984 [FR 4]

[1] J. von Neumann, *Göttinger Nachr.* 1 (1927) 245, 273; *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, NJ 1955.
 [2] A. Kossakowski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys.* 20 (1972) 1021.
 [3] V. Gorini, A. Kossakowski, E. C. G. Sudarshan, *J. Math. Phys.* 17 (1976) 821.
 [4] E. B. Davies: *Quantum Theory of Open Systems*, Academic Press, London 1976; *Rep. Math. Phys.* 34 (1980) 249.
 [5] G. Lindblad, *Commun. Math. Phys.* 48 (1976) 119; *Non-Equilibrium Entropy and Irreversibility*, Reidel, Dordrecht 1983.
 [6] R. S. Ingarden, A. Kossakowski, *Ann. Phys.* 89 (1975) 451.
 [7] V. Gorini, A. Frigerio, M. Verri, A. Kossakowski, E. C. G. Sudarshan, *Rep. Math. Phys.* 13 (1977) 149.
 [8] H. Spohn, J. L. Lebowitz, *Adv. Chem. Phys.* 38 (1978) 109.
 [9] A. Kossakowski, R. Alicki, K. Lendi in *Lect. Notes Chem.*, Springer-Verlag, Berlin, im Druck.
 [10] K. Lendi, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4774.
 [11] K. Lendi, M. Rotherier do Amaral Jr., *Rev. Bras. Fis.* 13 (1983) 294.
 [12] F. Bloch, *Phys. Rev.* 70 (1946) 460.
 [13] H. C. Torrey, *Phys. Rev.* 76 (1949) 1059.
 [14] A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London 1961.
 [15] L. Kevan, R. N. Schwarz: *Time Domain Electron Spin Resonance*, Wiley, New York 1979.
 [16] L. Allen, J. H. Eberly: *Optical Resonance in Two-Level Atoms*, Wiley, New York 1975.
 [17] J. D. Macomber: *The Dynamics of Spectroscopic Transitions*, Wiley, New York 1976.
 [18] R. Balian, S. Haroche, S. Liberman: *Frontiers in Laser Spectroscopy, Vol. 1 and 2*, North-Holland, Amsterdam 1977.
 [19] J. I. Steinfeld: *Laser and Coherence Spectroscopy*, Plenum Press, New York 1978.
 [20] G. A. Raggio, H. Primas, *Found. Phys.* 12 (1982) 433.
 [21] J. Pöttinger, K. Lendi, *Phys. Rev. A* (1985), im Druck; *J. Magn. Reson.* 58 (1984) 502.
 [22] J. B. Birks; *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, New York 1970.
 [23] G. S. Agarwal: *Quantum Optics*, Springer Tracts Mod. Phys., Vol. 70, Springer-Verlag, Berlin 1974.
 [24] F. T. Arecchi, R. Bonifacio M. O. Scully: *Coherence in Spectroscopy and Modern Physics*, Plenum Press, New York 1978.
 [25] L. Mandel, E. Wolf: *Coherence and Quantum Optics, Vol. IV*, Plenum Press, New York 1978.
 [26] R. L. Shoemaker, R. G. Brewer, *Phys. Rev. Lett.* 28 (1972) 1430; vgl. R. G. Brewer, E. L. Hahn, *Phys. Rev. A* 8 (1973) 464; *A11* (1975) 1641; R. G. Brewer in [24], S. 41.
 [27] J. Jortner, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2757; F. Lahmani, A. Tramer, C. Tric, *ibid.* 60 (1974) 4431; R. Voltz in J. B. Birks: *Organic Molecular Photophysics*, Wiley, New York 1975, S. 217; K. Lendi, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1064.
 [28] K. Lendi, *Chem. Phys.* 46 (1980) 179.
 [29] J. Chaiken, T. Benson, M. Gurnick, J. D. McDonald, *Chem. Phys. Lett.* 61 (1979) 195; vgl. auch J. Chaiken, M. Gurnick, J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 106.
 [30] K. Lendi, *Nuovo Cimento B63* (1981) 276; *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2338.
 [31] K. Lendi, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
 [32] H. Haken: *Synergetics*, Springer-Verlag, Berlin 1983; *Advanced Synergetics*, Springer-Verlag, Berlin 1983.
 [33] G. Nicolis, I. Prigogine: *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, Wiley, New York 1977.