Berechnung der zeitlichen Dynamik gekoppelter Exziton-Phonon-Systeme mit Hilfe unitärer Transformationen

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Ulrich Herfort
aus Göppingen

Hauptberichter: Prof. Dr. M. Wagner
Mitberichter: Prof. Dr. G. Mahler
Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2000

Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart
2000

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis **5**

Zusammenfassung **9**

1 Einleitung **11**

2 Bisherige Ansätze **15**

3 Das Dimer-Oszillator-Modell **19**
3.1 Hamiltonoperator 19
3.2 Anfangsbedingung 21
3.3 Wigner-Ansatz und Fulton-Gouterman-Hamiltonoperator . . . 22
3.4 Die analytisch lösbaren Grenzfälle 24
3.4.1 Der Grenzfall $D = 0$ 24
3.4.2 Der Grenzfall $T = 0$ 26
3.5 Numerische Berechnung der Eigenenergien und -funktionen . . 26

4 Die semiklassische Näherung **31**
4.1 Die semiklassischen Bewegungsgleichungen 31
4.2 Stationäre Zustände 32
4.3 Antiadiabatische Näherung und nichtlineare Schrödingergleichung 34
4.4 Lösungen der semiklassischen Bewegungsgleichungen 35

5 Die Methode der unitären Transformationen **41**
5.1 Diagonalisierung des Hamiltonoperators durch unitäre Transformationen 41
5.2 Unitäre Transformationen und Störungstheorie. Die Fröhlich-Bedingung 42

6 Die Spiegel-Verschiebungs-Transformation **45**
6.1 Definition 45
6.2 Ausführung der Transformation 46
6.2.1 Die Spiegeltransformation 46
6.2.2 Die Verschiebungstransformation 47
6.2.3 Die Gesamttransformation 47
6.3 Der Fall kleiner Kopplung ($D \ll 1$, Transfer T beliebig) 50

6.4 Der Fall großen Transfers und endlicher Kopplung ($T \gg 1$, $D^2 \ll T$) . . . 51
6.5 Der Fall kleinen Transfers ($T \ll 1$, Kopplung D beliebig) . . . 51
6.6 Der allgemeine Fall (D und T beliebig) . . . 53
6.7 Numerische Ergebnisse für die zeitliche Entwicklung . . . 60
6.7.1 Der Bereich schwacher Kopplung . . . 60
6.7.2 Der Bereich mittlerer Kopplung . . . 60
6.7.3 Der Bereich starker Kopplung . . . 68

7 Die Verschiebungs-Anticrossing-Transformation 73
7.1 Motivation . . . 73
7.2 Die spezielle Anticrossing-Transformation . . . 74
7.2.1 Definition . . . 74
7.2.2 Ausführung der Transformation . . . 75
7.2.3 Numerische Berechnung der Transformationsparameter 76
7.3 Die verallgemeinerte Anticrossing-Transformation . . . 82
7.4 Berechnung der Eigenenergien . . . 84
7.4.1 Eigenenergien der unteren Zustände . . . 84
7.4.2 Eigenenergien hochangeregter Zustände . . . 89
7.5 Numerische Ergebnisse für die zeitliche Entwicklung . . . 97
7.5.1 Der Bereich schwacher Kopplung . . . 97
7.5.2 Der Bereich mittlerer Kopplung . . . 97
7.5.3 Der Bereich starker Kopplung . . . 105

8 Vergleich der reinen Verschiebungstransformation mit der Verschiebungs-Anticrossing-Transformation 111
8.1 Die Verschiebungstransformation als alleinige Transformation . 111
8.2 Vergleich der Energieeigenwerte . . . 112
8.3 Vergleich der zeitlichen Entwicklungen . . . 118

9 Zusammenfassung und Perspektiven 123

A Die Antisqueezing-Verschiebungs-Transformation 129
A.1 Der Bereich schwacher Kopplung . . . 130
A.2 Der Bereich kleinen Transfers . . . 130

B Die Energieunschärfe bei der Verschiebungstransformation 133

C Die Matrixelemente $\langle m|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}|n\rangle$ 137

D Die Matrixelemente $\langle m|e^{i\delta_1 P}e^{\beta Q R_Q}e^{i\delta_2 P}|n\rangle$ 139

E Die Ausführung der Verschiebungs-Anticrossing-Transformation 141

Danksagung 149

Lebenslauf 151

Symbolverzeichnis

$\lvert 0\rangle, \lvert 1\rangle, \lvert 2\rangle, \ldots$	Energieeigenzustände des freien Oszillators
α	Anticrossing-Parameter der speziellen Anticrossing-Transformation
$\alpha(n)$	Anticrossing-Parameter der allgemeinen Anticrossing-Transformation
β	Parameter der Spiegeltransformation
γ	Dämpfungskonstande in der semiklassischen Näherung
γ	Euler-Mascheroni-Konstante
δ	Verschiebungsparameter
λ_n	Rotationswinkel der Anticrossing-Transformation
$\Phi(0)$	Anfangszustand im Zustandsraum des Oszillators
$\Phi^{(p)}(t)$	Zeitabhängige Zustände im Zustandsraum des Oszillators
$\lvert\phi_n^{(p)}\rangle$	Eigenzustände des Fulton-Gouterman-Hamiltonoperators $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$
$\lvert\Psi(0)\rangle$	Anfangszustand des Exziton-Phonon-Systems
$\lvert\Psi(t)\rangle$	Zeitabhängiger Zustand des Exziton-Phonon-Systems
$\lvert\psi_n^{(p)}\rangle$	Eigenzustände des Gesamthamiltonoperators H
$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	Pseudospinoperatoren im Exzitonsystem
σ_+, σ_-	Pseudospin-Leiteroperatoren im Exzitonsystem
$b^\dagger, b$	Erzeugungs- und Vernichtungsoperator des Oszillators
c_l, c_r	Besetzungsamplituden der Exzitonplätze in der semiklassischen Näherung
$c_n^{(p)}$	Projektionen des Anfangszustandes $\lvert\Phi(0)\rangle$ auf die Eigenzustände $\lvert\phi_n^{(p)}\rangle$
cn, dn	Jacobische elliptische Funktionen
D	Stärke der Exziton-Phonon-Kopplung
D_c	Kritischer Kopplungswert
$E_n^{(p)}$	Eigenwerte des Gesamthamiltonoperators H und des Fulton-Gouterman-Hamiltonoperators $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$
Ei	Exponentialintegralfunktion

$\|g\rangle$	Gerader Zustand des Exzitonsystems
H	Gesamthamiltonoperator des Exziton-Phonon-Systems
H_0	Ungestörter Hamiltonoperator
H_1	Hamiltonoperator des Exzitons und des Oszillators als ungestörter Hamiltonoperator
H_{kopp}	Exziton-Oszillator-Kopplungsterm im Hamiltonoperator
H_{exz}	Hamiltonoperator des Exzitonsystems
H_{osz}	Hamiltonoperator des Oszillators
$H_{\text{FG}}^{(p)}$	Fulton-Gouterman-Hamiltonoperator
$H_{mn}^{(p)}$	Matrixelemente von $H_{\text{FG}}^{(p)}$
$L_m^{(n)}$	Verallgemeinerte Laguerre-Polynome
$\|l\rangle$	Am linken Platz lokalisierter Exzitonzustand
P	Impulskoordinate des Oszillators
p	Erwartungswert des Impulses
p	Parität des Exziton-Phonon-Zustands
Q	Ortskoordinate des Oszillators
q	Erwartungswert des Ortes
R	Inversionsoperator des Gesamtsystems
R_{exz}	Inversionsoperator des Exzitonsystems
R_Q	Inversionsoperator des Oszillators
$\|r\rangle$	Am rechten Platz lokalisierter Exzitonzustand
S_a	Exponent der Anticrossing-Transformation
S_d	Exponent der Verschiebungstransformation
S_r	Exponent der Spiegeltransformation
S_{rd}	Exponent der Verschiebungs-Spiegel-Transformation
T	Exzitonischer Transfer
T_c	Kritischer Transferwert
t	Zeit

U_{FG}	Fulton-Gouterman-Transformation
U_a	Anticrossing-Transformation
U_d	Verschiebungstransformation
U_{da}	Verschiebungs-Anticrossing-Transformation
U_r	Spiegeltransformation
U_{rd}	Verschiebungs-Spiegel-Transformation
$\|u\rangle$	Ungerader Zustand des Exzitonsystems
W	Kleine Störung
W_1	Exziton-Phonon-Kopplung als Störung
x, y, z	Bloch-Variable des Exzitons
z	Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Exzitons

Zusammenfassung

Das Phänomen der retardierten Lumineszenz in Alkalihalogeniden und Edelgaskristallen, aber auch generell die experimentelle Möglichkeit kurzzeitaufgelöster Beobachtung exzitonischer Evolutionen, lenkt die Aufmerksamkeit auf das Problem der zeitlichen Entwicklung gekoppelter Exziton-Phonon-Systeme. In früheren Arbeiten zu diesem Thema wurde meist eine semiklassische Näherung durchgeführt, das heißt, das Phononensystem wurde klassisch, das Exzitonsystem quantenmechanisch behandelt. Ein solches Verfahren führt jedoch in bestimmten Bereichen der Systemparameter zu Ergebnissen, die der exakten Lösung sogar qualitativ widersprechen. Andererseits stehen jedoch einer exakten numerischen Lösung – außer in den einfachsten Fällen – nahezu unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen.

In der vorliegenden Dissertation wird daher ein neues Verfahren zur Berechnung der zeitlichen Dynamik gekoppelter Exziton-Phonon-Systeme vorgestellt, das auf unitären Transformationen beruht. Das System wird dabei einer handhabbaren, parametrisierten unitären Transformation unterworfen, wobei die Transformationsparameter so gewählt werden, daß der transformierte Hamiltonoperator möglichst diagonal bezüglich einer gegeben Zustandsbasis wird. Die Methode wird am Beispiel des Dimer-Oszillator-Modells demonstriert, des einfachsten Modells, das den für gekoppelte Exziton-Phonon-Systeme charakteristischen Antagonismus zwischen Selbsteinfang und Delokalisierung des Exzitons aufweist. Die Ergebnisse für die Energieeigenwerte und die zeitliche Entwicklung werden mit den durch numerische Diagonalisierung des Hamiltonoperators gewonnenen Lösungen verglichen.

In dieser Arbeit werden zwei Transformationen behandelt: die Spiegel-Verschiebungs- und die Verschiebungs-Anticrossing-Transformation. Dabei stellt sich heraus, daß im Bereich kleiner Kopplung von den beiden Transformationen die Verschiebungs-Anticrossing-Transformation besser ist. Bei mittlerer oder hoher Kopplung und kleinem Transfer gibt dagegen die Spiegel-Verschiebungs-Transformation die besseren Ergebnisse; und bei mittlerer oder hoher Kopplung und großem Transfer sind beide Transformationen etwa gleich gut. Dagegen gibt die Verschiebungstransformation als alleinige Transformation, die in der bisherigen Literatur häufig verwendet worden ist, im Bereich kleiner Kopplung unrichtige Ergebnisse. Dies liegt daran, daß sie im Gegensatz zu den beiden in dieser Arbeit betrachteten Transformationen im Grenzfall kleiner Kopplung nicht die Fröhlich-Bedingung erfüllt.

Insgesamt läßt sich sagen, daß sich durch unitäre Transformationen nicht nur die statischen Eigenschaften, sondern auch die zeitliche Entwicklung gekoppelter Exziton-Phonon-Systeme berechnen lassen. Der nächste Schritt wäre es, die Methode auf kompliziertere Systeme, wie z. B. ausgedehnte, translationsinvariante Systeme oder das 222-Modell zu verallgemeinern.

Kapitel 1

Einleitung

Unitäre Transformationen werden seit langer Zeit in der Quantenmechanik zur Vereinfachung von Problemen verwendet, die sich sonst einer Lösung als unzugänglich erweisen. Ein sehr bekanntes, frühes Beispiel dafür ist die Arbeit von Fröhlich [1], wo durch eine unitäre Transformation aus der Elektron-Phonon-Kopplung eine anziehende effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung hergeleitet wird, die nach der Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer [2] für die Supraleitung verantwortlich ist. Physikalisch gesehen, kommt diese Anziehung dadurch zustande, daß das eine Elektron durch seine Kopplung an die Phononmoden das Kristallgitter verzerrt und diese Verzerrung das andere Elektron beeinflußt.

Eine andere Erscheinung, die durch die Elektron-Phonon-Kopplung hervorgerufen wird, besteht darin, daß sich ein Elektron zusammen mit der umgebenden Verzerrung des Kristallgitters („Phononenwolke“) im Kristall bewegen kann. Ein solches Quasiteilchen wird (Elektron-)Polaron genannt. In den letzten Jahren hat im Zusammenhang mit dem Phänomen der Hochtemperatur-Supraleitung das Polaronproblem erneut das Interesse auf sich gezogen [3, 4]. Die hochgradig dielektrische Natur von Hochtemperatur-Supraleitern weist auf ein entartetes Gas von Polaronen oder Bipolaronen hin. Im Falle von Polaronen wurde diese Idee erstmals von Mott [5] verfolgt. Nach den Untersuchungen von Alexandrov und Ranninger [6] führt die Bose-Einstein-Kondensation von Bipolaronen zu einer Supraleitung gemäß der Theorie von Schafroth [7]. Der wesentliche Unterschied zur BCS-Theorie besteht darin, daß hier eine Paarung der Polaronen im *Ortsraum* (und nicht im Impulsraum wie bei der BCS-Theorie) vorliegt. Einen Überblick über die Polarontheorie der Supraleitung enthält ein Artikel von Mott [8].

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Theorie des Polarons ist das Problem der retardierten Lumineszenz, die in Alkalihalogeniden [9, 10] und Edelgaskristallen [11] auftritt. Die Lumineszenzspektren setzen sich zusammen aus einer schmalen Linie bei höheren Photonenergien und einem breiten, nahezu Gauß-förmigen Band bei niedrigeren Photonenergien. Die Anregung durch Lichtblitze mit einer Dauer unter einer Nanosekunde, wie sie die Synchrotronstrahlung zur Verfügung stellt, ermöglicht eine zeitaufgelöste Messung des Lumineszenzspektrums [12]. Dabei zeigt sich, daß nach der Anregung zunächst die Linie bei höherer Energie erscheint und diese anschließend in

demselben Maße abklingt, wie das breite Emissionsband bei niedrigerer Energie anwächst [13]. Dies läßt darauf schließen, daß der Zustand, der die hochenergetische Linie emittiert, in den Zustand zerfällt, von dem das niederenergetische Band stammt.

Eine theoretische Erklärung der retardierten Lumineszenz muß von der Erkenntnis ausgehen, daß sich Anregungen des elektronischen Systems im Kristall wie Elektronen fortbewegen und Bänder bilden können. Diese Quasiteilchen heißen Exzitonen und wurden schon in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts von Frenkel [14], Wannier [15] und Mott [16] theoretisch eingeführt und später experimentell nachgewiesen. Wie Elektronen wechselwirken auch Exzitonen mit den Gitterschwingungen und bilden daher Polaronzustände, in denen ein Exziton von einer Verzerrung des Gitters umgeben ist. Während jedoch das Elektron auf Grund seiner Ladung vor allem an die optischen Schwingungsmoden koppelt, wobei die Wechselwirkung eine große Reichweite besitzt, ist das Exziton elektrisch neutral und weist daher eine lokale Wechselwirkung mit den akustischen Phononen auf [17]. Dementsprechend hat beim Elektron die Phononenwolke einen (im Vergleich zur Gitterkonstanten) großen Durchmesser (großes Polaron), während beim Exziton die Verzerrung auf einen wenige Gitterkonstanten großen Bereich um das Exziton beschränkt ist (kleines Polaron). Aus diesem Grund herrschen in der Theorie des Elektron-Polarons Modelle wie der Fröhlich-Hamiltonoperator [18] vor, bei denen das Gitter als elastisches Kontinuum behandelt wird, während beim Exziton Tight-Binding-Modelle mit lokaler Wechselwirkung verwendet werden.

Ausgehend von diesen Grundlagen entwickelten Rashba [19] und Toyozawa [20] ihr sogenanntes Barrierenmodell der retardierten Lumineszenz. In diesem Modell wird angenommen, daß ein exzitonisches Band lokal an einen einzelnen harmonischen Oszillator gekoppelt ist. Macht man außerdem die adiabatische oder Born-Oppenheimer-Näherung, daß das Exzitonsystem ohne Verzögerung der Bewegung des Oszillators folgt, so erhält man ein adiabatisches Potential für den Oszillator, das zwei lokale Minima aufweist. Das energetisch höhere Minimum liegt an der Stelle $Q = 0$ und beschreibt daher ein freies Exziton, während im absoluten Minimum der Oszillator stark ausgelenkt ist und somit ein selbsteingefangenes Exziton vorliegt. Das freie Exziton ist wegen seiner höheren Energie metastabil und zerfällt in ein selbsteingefangenes Exziton. Wegen der starken Oszillatorauslenkung ist das Lumineszenzspektrum des selbsteingefangenen Exzitons breiter und liegt bei niedrigeren Energien als das Spektrum des freien Exzitons.

Wie jedoch von Wagner und Köngeter [21] gezeigt wurde, sind die Voraussetzungen für die adiabatische Näherung beim Barrierenmodell nicht gegeben. Vielmehr tritt ein nichtadiabatisches Zusatzpotential auf, daß gerade im Bereich der Barriere divergiert. Als Alternative schlugen Köngeter und Wagner [22] eine Erklärung vor, die auf der an Hand des Dimer-Oszillator-Modells entdeckten Unterscheidung zwischen „gewöhnlichen“ und „exotischen“ Zuständen beruht. Die exotischen Zustände, die bei höheren Energien auftreten, weisen nur eine geringe Auslenkung des Oszillators aus

der Ruhelage auf und besitzen daher nur einen geringen Überlapp mit den gewöhnlichen Zuständen, bei denen der Oszillator stark ausgelenkt ist. Die Lumineszenz des „freien Exzitons“ stammt nach dieser Erklärung vom niedrigsten exotischen Zustand, der wegen des geringen Überlapps nur langsam in den Grundzustand zerfällt, der der Ursprung der Lumineszenz des „selbsteingefangenen Exzitons“ ist. Da von Eiermann [23] die Existenz exotischer Zustände auch für das Trimer- und das $E \times e$-Jahn-Teller-Problem nachgewiesen wurde, scheint es plausibel, daß exotische Zustände ein typisches Merkmal gekoppelter Exziton-Phonon-Systeme darstellen.

Alle diese Betrachtungen betreffen nur die statischen Eigenschaften der Exziton-Phonon-Systeme, wie Energieeigenwerte und -zustände. Um das Phänomen der retardierten Lumineszenz richtig zu beschreiben, benötigt man jedoch eine Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des Systems nach Anregung eines Exzitons. In früheren Arbeiten zu diesem Thema wurde meist ein semiklassisches Verfahren durchgeführt, das heißt, ein Verfahren, in dem das Phononsystem klassisch behandelt wird. Als Beispiele seien die Artikel von Davydov und Kislukha [24], von Kenkre und Wu [25] sowie von Esser und Schanz [26] genannt. Jedoch führt die semiklassische Näherung in relevanten Parameterbereichen zu Ergebnissen, die der exakten Lösung qualitativ widersprechen [27]. Einer voll quantenmechanischen Behandlung stehen jedoch, insbesondere in ausgedehnten Exziton-Phonon-Systemen, fast unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen.

Gegenstand der vorliegenden Dissertation ist es nun, ein neues Verfahren zur Berechnung der zeitlichen Dynamik gekoppelter Exziton-Phonon-Systeme darzustellen. Bei diesem Verfahren werden der Hamiltonoperator des Systems und der Anfangszustand einer handhabbaren unitären Transformation unterworfen. Der unitäre Operator enthält dabei mehrere frei wählbare Parameter, die so bestimmt werden, daß der transformierte Hamiltonoperator in möglichst guter Näherung diagonal bezüglich einer gegebenen Orthonormalbasis des Zustandsraumes wird. Dann sind die gegebenen Basiszustände näherungsweise die Eigenzustände und ihre Energieerwartungswerte die Eigenwerte des Hamiltonoperators. Ihre zeitliche Entwicklung ist daher bekannt. Durch Projektion des transformierten Anfangszustands auf die Basiszustände erhält man somit die genäherte Entwicklung des Systems nach der Anregung.

Die Methode wird am Beispiel des Dimer-Oszillator-Modells demonstriert. Dieses Modell wurde deshalb gewählt, weil es einerseits einfach genug ist, um eine exakte numerische Lösung zu ermöglichen, so daß ein Urteil über die Genauigkeit von Näherungen durch Vergleich mit der exakten Lösung möglich ist, es andererseits aber bereits ein wesentliches Merkmal aller gekoppelten Exziton-Phonon-Systeme aufweist: den Antagonismus zwischen dem exzitonischen Transfer, der das Exziton delokalisiert, und der Exziton-Phonon-Kopplung, die dazu tendiert, das Exziton an seinem Ausgangsplatz zu lokalisieren.

Nach der Vorstellung des Dimer-Oszillator-Modells wird zunächst die semiklassische Näherung dargestellt und gezeigt, daß diese unphysikalische Er-

gebnisse liefert. Anschließend wird die Methode der unitären Transformationen zunächst allgemein beschrieben und in den beiden folgenden Kapiteln zwei verschiedene Transformationen betrachtet.

Die erste davon setzt sich zusammen aus einer Spiegeltransformation, die der Wellenfunktion ein abgeschwächtes Spiegelbild überlagert, und einer Verschiebungstransformation. Diese Transformation wird durch die Gestalt der numerisch berechneten Eigenfunktionen (verschobene Oszillatorfunktion + abgeschwächtes Spiegelbild) nahegelegt.

Die zweite Transformation wird motiviert durch die Beobachtung, daß die Energieniveaus als Funktion des Transfers bei fehlender Kopplung Überkreuzungen zeigen, die beim Einschalten der Kopplung aufgehoben werden (avoided crossings). Um diese Niveauabstoßung zu berücksichtigen, wird eine sogenannte Anticrossing-Transformation eingeführt, die zusammen mit der Verschiebungstransformation die zweite in dieser Arbeit betrachtete Transformation bildet. Beide Transformationen werden zur Berechnung sowohl der Energieeigenwerte als auch der zeitlichen Dynamik herangezogen, und die Ergebnisse werden mit den exakten numerischen Lösungen verglichen.

Zuletzt wird noch kurz die Verschiebungstransformation als alleinige Transformation untersucht, wie sie etwa in der Arbeit von Steib et al. [28] verwendet wird. Die Zusammenfassung mit Perspektiven schließen die Dissertation ab.

Kapitel 2

Bisherige Ansätze

Seit der Arbeit Landaus [29] von 1933, in der erstmals die Möglichkeit erörtert wurde, daß ein Elektron in einem Kristallgitter durch Kopplung an die Gitterschwingungen selbst ein Potential erzeugt, in dem es dann einen lokalisierten Zustand annimmt (Selbsteinfang des Elektrons), sind die Auswirkungen der Wechselwirkung von Elektronen oder Quasiteilchen (wie Exzitonen) mit den Phononen häufig in der Literatur untersucht worden, und war sowohl für ausgedehnte Systeme als auch für Systeme mit wenigen Plätzen wie das Dimer. (Da der Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation bei Systemen mit kurzreichweitiger Wechselwirkung zwischen Quasiteilchen und Phononen liegt, wie sie für exzitonische Systeme typisch ist, soll im folgenden der Einfachheit halber nur von Exzitonen die Rede sein. Die Ausführungen gelten aber auch entsprechend für Elektronen; der mathematische Formalismus ist in beiden Fällen derselbe.)

Im Jahre 1959 führte dann Holstein das nach ihm benannte Molekularkristallmodell ein. Es besteht aus einem translationsinvarianten Gitter von Molekülen mit je einer intramolekularen harmonischen Schwingungsmode. Auf jedem Molekül befindet sich ein lokalisierter Exzitonzustand (Frenkel-Exziton). Ein Transferterm koppelt je zwei benachbarte Exzitonplätze miteinander (Nächster-Nachbar-Transfer). Die Molekülschwingungen sind lokal an das Exziton, jedoch nicht miteinander gekoppelt (Einstein-Oszillatoren).

Die Untersuchung des Holstein-Modells konzentrierte sich zunächst auf die Eigenschaften des Grundzustands. So wurde in der Arbeit von Holstein selbst [30] die adiabatische Näherung angewandt. Bei dieser Näherung wird angenommen, daß sich die Oszillatoren langsam im Vergleich zum Exziton bewegen und daher die kinetische Energie der Oszillatoren vernachlässigt werden kann. In diesem Fall kann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung im Kontinuumslimes exakt gelöst werden; das Ergebnis ist eine Secans-hyperbolicus-förmige Verteilung der Besetzungsamplituden des Exzitons um ein beliebiges Molekül als Zentrum. Diese Lösung bricht die Translationssymmetrie des Systems und beschreibt damit ein im eigentlichen Sinne des Wortes selbsteingefangenes Exziton. Durch Anwendung der Symmetrieoperatoren des Hamiltonoperators auf den symmetriegebrochenen Zustand erhält man weitere, mit dem ursprünglichen Zustand entartete Energieeigenzustände. Durch Überlagerung kann man aus diesen Eigenzuständen neue Zustände

konstruieren, die die (Translations-)Symmetrie des Hamiltonoperators aufweisen. Berücksichtigt man jetzt zusätzlich die bisher vernachlässigte kinetische Energie der Oszillatoren, so wird die Entartung des Grundzustandes i. a. aufgehoben; dann sind nur noch die symmetrischen Überlagerungen Eigenzustände des Hamiltonoperators, und die Translationssymmetrie ist wiederhergestellt. Der exakte Grundzustand wird also keine Symmetriebrechung aufweisen. „Selbsteinfang des Exzitons“ kann also nur bedeuten, daß das Exzitonenband stark verschmälert und daher die Beweglichkeit des Exzitons reduziert (aber nicht gleich 0) wird. Damit stellt sich insbesondere die Frage, ob die exzitonische Bandbreite und die effektive Masse kontinuierlich mit zunehmender Exziton-Phonon-Kopplung zunehmen oder an einer Stelle einen Sprung machen, den man dann als Selbsteinfang deuten kann.

Erste Rechnungen verwendeten Variationsansätze für den Grundzustand. In der Arbeit von Toyozawa [31], die allerdings das Pekar-Fröhlichsche Polaronenmodell verwendet, wurde der Grundzustand nach einer Lee-Low-Pines-Transformation („1. LLP-Transformation“) durch eine einfache Verschiebungstransformation („2. LLP-Transformation“) erzeugt. Das Ergebnis war eine Unstetigkeit der effektiven Masse als Funktion der Kopplungsstärke. Jedoch ist zu beachten, daß Variationsansätze immer nur eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie liefern. Zeigt diese obere Schranke eine Singularität für eine bestimmte Kopplungsstärke, so ist nicht klar, ob diese auf eine Singularität der wahren Grundzustandsenergie zurückgeht oder ein Artefakt eines zu groben Ansatzes ist. Dies zeigt sich exemplarisch in einer Serie von drei Artikeln von Zhao, Brown und Lindenberg [32], wo drei zunehmend allgemeiner werdende Variationsansätze dazu führen, daß der Parameterbereich, in dem Selbsteinfang vorhergesagt wird, immer kleiner wird.

Schon in den siebziger Jahren gelang es Shore und Sander [33], ausgehend von der numerischen berechneten Grundzustandswellenfunktion des Dimer-Oszillator-Modells, sowohl für das Dimer als auch für die Kette durch Überlagerung von mehreren verschobenen Oszillatorfunktionen einen Ansatz zu finden, der für alle Parameterwerte bessere Ergebnisse als der Lee-Low-Pines-Ansatz ergibt und keine Singularität der Grundzustandsenergie als Funktion der Kopplung zeigt. Auch die Rechnungen von Cho und Toyozawa [34], die nicht auf einem Variationsansatz, sondern auf Diagonalisierung des Hamiltonoperators in einem Unterraum des Photonensystems beruhen, ergeben keinen Sprung, sondern eine stetige, wenn auch sehr abrupte Abnahme der effektiven Masse mit zunehmender Exziton-Phonon-Kopplung. Insgesamt muß man also davon ausgehen, daß der Übergang vom freien zum selbsteingefangenen Exziton kontinuierlich, wenn auch in einem schmalen Parameterbereich, erfolgt (Crossover-Verhalten).

Das Problem der zeitlichen Entwicklung ist viel schwieriger zu behandeln, da dazu im Prinzip die Kenntnis aller Eigenzustände des Hamiltonoperators, nicht nur des Grundzustands, erforderlich ist. Aus diesem Grund wurden bisher in der Literatur meist einfache parametrisierte Ansätze für die zeitabhängige Wellenfunktion angenommen und anschließend Bewegungsgleichungen für die Parameter des Ansatzes aufgestellt. Nimmt man etwa

die Wellenfunktion des Gesamtsystems als Produkt aus einer exzitonischen Funktion und einer kohärenten Wellenfunktion für jeden Oszillator an, so wird man auf die semiklassische Näherung geführt, die in Kapitel 4 beschrieben ist.

Das Aufstellen der Bewegungsgleichungen kann prinzipiell auf zwei verschiedene Weisen erfolgen: Zum einen kann man den Energieerwartungswert als Funktion der Parameter des Ansatzes berechnen und als klassische Hamiltonfunktion betrachten, was gleichbedeutend damit ist, in den Heisenberg-Gleichungen des Systems die Operatoren durch ihre Erwartungswerte zu ersetzen. Dieser Zugang liegt z. B. den Arbeiten von Davydov [24, 35] zugrunde. Zum anderen kann man aber auch ein zeitabhängiges Variationsprinzip anwenden, wie dies in der Arbeit von Steib et al. [28] geschehen ist. Im allgemeinen führen die beiden Methoden zu unterschiedlichen Bewegungsgleichungen für die Parameter. Nur wenn die Exziton-Phonon-Kopplung linear in den Oszillatorkoordinaten ist, stimmen die beiden Methoden miteinander überein.

Auf der Basis solcher Ansätze entwickelte Davydov seine Theorie des Davydov-Solitons [36], wobei neben dem einfachen, zur semiklassischen Näherung führenden Produktansatz auch ein allgemeinerer Ansatz [37] zur Anwendung kam. Wie Brown, West und Lindenberg [38] jedoch zeigten, weisen die so erhaltenen Ergebnisse im Grenzfall verschwindenden exzitonischen Transfers deutliche Abweichungen von den exakten analytischen Lösungen auf. Aus diesem Grund muß die Frage, ob es in gekoppelten Exziton-Phonon-Systemen solitonartige Lösungen gibt, als ungeklärt betrachtet werden.

Eine Variante der semiklassischen Näherung, angewandt von Steib et al. [28], besteht darin, das System zuerst einer unitären Transformation, in diesem Fall einer Lang-Firsov-Transformation, zu unterwerfen und dann erst die semiklassischen Gleichungen aufzustellen. Da die Kopplung im transformierten System nicht mehr linear in den Oszillatorkoordinaten ist, sind hier die beiden obengenannten Methoden zur Herleitung der semiklassischen Bewegungsgleichungen aus dem Hamiltonoperator nicht mehr äquivalent: Das zeitabhängige Variationsprinzip ergibt Bewegungsgleichungen, in denen der effektive Transferterm mit einem Debye-Waller-Faktor unterdrückt ist; bei der anderen Methode (Ersetzen der Operatoren durch ihre Erwartungswerte in den Heisenberg-Gleichungen) bleibt der Transferparameter unverändert. Die Lösung der aus dem Variationsprinzip gewonnenen semiklassischen Bewegungsgleichungen zeigt Schwingungen des Oszillators um seine Ruhelage, während das Exziton nahezu an seinem Ausgangsplatz bleibt. Nach einigen Oszillatorperioden treten Abweichungen zwischen semiklassischer und quantenmechanischer Näherung auf. Bei großer Kopplung und starker Anregung des Oszillators ist auch diese Form der semiklassischen Näherung, bei der das System zunächst einer Lang-Firsov-Transformation unterworfen wird und dann erst die semiklassischen Gleichungen aufgestellt werden, nicht in der Lage, die zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsdifferenz korrekt zu beschreiben.

Weitere Ansätze zur Lösung des zeitabhängigen Problems, die über die

semiklassische Näherung hinausgehen, beruhen auf dem Gedanken, die oszillatorischen Freiheitsgrade durch Projektion auf den Unterraum des Exzitons zu eliminieren. Der exzitonische Zustand wird dann durch einen Dichteoperator beschrieben. Dessen Dynamik ist durch eine Memory-Funktion gegeben, das heißt, die Zeitableitung des Dichteoperators hängt von der ganzen Vorgeschichte des Systems und nicht nur vom momentanen Zustand ab.

Einen formellen Ausdruck für die Memoryfunktionen erhält man mit Hilfe der Projektorformalismen von Nakajima und Zwanzig [39, 40] und Mori [41]. Die konkrete Berechnung erfordert jedoch weitere Näherungen, zum Beispiel störungstheoretischer Art [42], oder durch die Reduktion des oszillatorischen Zustandsraumes [43]. Häufig wird aber auch der Einfluß der Oszillatoren auf das Exziton phänomenologisch durch einen stochastisch zeitabhängigen Hamiltonoperator im Exzitonsystem modelliert [44, 45]. – In den Arbeiten von Dolderer [46, 47, 48] wurden ebenfalls die Memoryfunktionen durch störungstheoretische Entwicklung bestimmt. Dabei ergab sich unter anderem, daß sowohl in der translationsinvarianten Kette als auch im Dimer der Exzitontransport einen kohärenten Anteil besitzt, der auch für große Zeiten nicht gegen Null geht.

Kapitel 3

Das Dimer-Oszillator-Modell

3.1 Hamiltonoperator

Das einfachste Modell, an dem man den in der Einleitung beschriebenen Antagonismus zwischen exzitonischem Transfer und Lokalisierung untersuchen kann, ist das sogenannte *Dimer-Oszillator-Modell.* Dieses Modell besteht aus einem Exzitonsystem mit zwei Plätzen (im folgenden als „links“ und „rechts“ bezeichnet) und einem harmonischen Oszillator (siehe Abb. 3.1). In der Literatur wird stattdessen häufig auch ein Modell betrachtet, bei dem jeder der Exzitonenplätze an einen Oszillator gekoppelt ist. Unser Modell mit nur einem Oszillator bedeutet demgegenüber keine Einschränkung da von den zwei Oszillatoren durch Einführung symmetrieangepaßter Koordinaten im Oszillatorsystem die eine Oszillatorkoordinate eliminiert werden kann (siehe [49]).

Für das Exzitonsystem nehmen wir ein „Tight-binding“-Modell an, das heißt, wir betrachten an jedem Ort nur den untersten Wannier-Zustand. Diese beiden Zustände seien mit $|l\rangle$ für den linken und $|r\rangle$ für den rechten Platz bezeichnet. Der Hamiltonoperator des Exzitonsystems,

$$H_{\text{exz}} = -T(|r\rangle\langle l| + |l\rangle\langle r|), \tag{3.1}$$

ist durch die Stärke T des Transfers zwischen den beiden lokalisierten Zuständen bestimmt. Eigenzustände von H_{exz} sind die gerade und die un-

Abbildung 3.1: Das Dimer-Oszillator-Modell

gerade Überlagerung der lokalisierten Zustände,

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\big(|l\rangle \pm |r\rangle\big), \tag{3.2}$$

mit den Eigenwerten $\mp T$. Dabei nehmen wir $T \geq 0$ an, so daß der gerade Zustand energetisch tiefer liegt als der ungerade. (Gilt $T < 0$, so kann man in H_{exz} den Zustand $|r\rangle$ durch $-|r\rangle$ ersetzen. Durch diese Neudefinition von $|r\rangle$ ändert sich das Vorzeichen von T. Die Voraussetzung $T \geq 0$ bedeutet also keine Beschränkung der Allgemeinheit.)

Der harmonische Oszillator wird durch den bekannten Hamiltonoperator beschrieben:

$$H_{\text{osz}} = \frac{1}{2}(P^2 + Q^2 - 1) = b^\dagger b. \tag{3.3}$$

Dabei wurden die Plancksche Konstante $\hbar$ und die Oszillatorfrequenz durch geeignete Wahl der Maßeinheiten gleich 1 gesetzt, und die Nullpunktsenergie des Oszillators wurde von H_{osz} subtrahiert. Q und P sind respektive der Orts- und der Impulsoperator des Oszillators, welche der kanonischen Vertauschungsrelation $[Q, P] = i$ genügen. $b = (Q + iP)/\sqrt{2}$ und $b^\dagger = (Q - iP)/\sqrt{2}$ sind der Vernichtungs- und der Erzeugungsoperator mit der Vertauschungsrelation $[b, b^\dagger] = 1$. Die Eigenzustände von H_{osz} sind gegeben durch

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(b^\dagger)^n|0\rangle, \qquad H_{\text{osz}}|n\rangle = n|n\rangle. \tag{3.4}$$

Für die Wechselwirkung zwischen Exziton und Oszillator nehmen wir an, daß die Oszillatorauslenkung Q linear an die Besetzungszahldifferenz gekoppelt ist:

$$H_{\text{kopp}} = DQ(|l\rangle\langle l| - |r\rangle\langle r|) = \frac{1}{\sqrt{2}}D(|l\rangle\langle l| - |r\rangle\langle r|)(b + b^\dagger). \tag{3.5}$$

Der Parameter D mißt dabei die Stärke der Exziton-Oszillator-Kopplung.

Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems ergibt sich nun als die Summe der drei Einzelhamiltonians:

$$H = H_{\text{exz}} + H_{\text{osz}} + H_{\text{kopp}}. \tag{3.6}$$

Ergänzend sei noch bemerkt, daß das exzitonische Dimer wie jedes 2-Niveau-System auch als ein Spin-$\frac{1}{2}$-System beschrieben werden kann. Dazu definiert man die Pseudospin-Operatoren

$$\sigma_x = \frac{1}{2}\big(|r\rangle\langle l| + |l\rangle\langle r|\big), \qquad \sigma_y = \frac{i}{2}\big(|r\rangle\langle l| - |l\rangle\langle r|\big),$$
$$\sigma_z = \frac{1}{2}\big(|l\rangle\langle l| - |r\rangle\langle r|\big) \tag{3.7}$$

mit den kanonischen Vertauschungsrelationen $[\sigma_x, \sigma_y] = i\sigma_z$ usw.; der Hamiltonoperator lautet dann

$$H = \frac{1}{2}(P^2 + Q^2 - 1) - 2T\sigma_x + 2D\sigma_z Q$$

$$= b^\dagger b - 2T\sigma_x + \sqrt{2}D\sigma_z(b + b^\dagger). \tag{3.8}$$

Die Größe

$$z(t) = \langle 2\sigma_z(t)\rangle = \langle \Psi(t)|(|l\rangle\langle l| - |r\rangle\langle r|)|\Psi(t)\rangle \tag{3.9}$$

gibt die Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeiten für die beiden Plätze an: Sie ist gleich $+1$, wenn das Exziton vollständig auf dem linken Platz, und gleich -1, wenn es auf dem rechten Platz lokalisiert ist. $z(t)$ ist daher ein Maß dafür, inwieweit sich das anfänglich links lokalisierte Exziton von seinem Ausgangsplatz entfernt hat.

Die Darstellung von H in der Form (3.8) macht die Verwandtschaft des Dimer-Oszillator-Modells mit dem Jaynes-Cummings-Modell der Quantenoptik [50], aber auch den Unterschied deutlich: Bei der Definition der Pseudospin-Operatoren (3.7) wurden als Basiszustände des Exzitons die lokalisierten Zustände $|l\rangle$ und $|r\rangle$ gewählt, in Übereinstimmung damit, daß der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Wahrscheinlichkeitsdifferenz (3.9) liegt. Stattdessen kann man aber auch die gerade und die ungerade Überlagerung $(|l\rangle \pm |r\rangle)/\sqrt{2}$ als Basiszustände wählen. In diesem Fall tauschen σ_x und σ_z ihre Rollen, und der Kopplungsterm in (3.8) nimmt die Form

$$H_{\text{kopp}} = 2D\sigma_x Q = \frac{1}{\sqrt{2}}D(\sigma_+ + \sigma_-)(b + b^\dagger), \tag{3.10}$$

$$\sigma_\pm = \sigma_x \pm i\sigma_y \tag{3.11}$$

an. Im Jaynes-Cummings-Modell hat der Kopplungsterm dagegen die Form

$$H_{\text{kopp}} = \gamma(\sigma_+ b + \sigma_- b^\dagger), \tag{3.12}$$

d. h. die Terme mit $\sigma_+ b^\dagger$ und $\sigma_- b$ werden vernachlässigt (rotating wave approximation). Diese Näherung ist dann gerechtfertigt, wenn die Energiedifferenz $2T$ zwischen den freien Exzitonzuständen mit der Oszillatorfrequenz näherungsweise übereinstimmt (Resonanz). In der vorliegenden Arbeit wird jedoch keine derartige Annahme gemacht.

3.2 Anfangsbedingung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die zeitliche Entwicklung des Dimer-Oszillator-Systems, insbesondere die Ausbreitung des Exzitons, zu bestimmen, wenn dieses im Zeitpunkt $t = 0$ am Platz $|l\rangle$ lokalisiert ist. Der Anfangszustand des Systems ist also von der Form

$$|\Psi(0)\rangle = |l\rangle|\Phi(0)\rangle, \tag{3.13}$$

wobei $|\Phi(0)\rangle$ ein Zustandsvektor im Unterraum des Oszillators ist.

Für den Anfangszustand $|\Phi(0)\rangle$ des Oszillators sind zwei Ansätze besonders wichtig: Der Oszillator kann sich am Anfang in seinem ungestörten Grundzustand $|\Phi(0)\rangle = |0\rangle$ oder in der durch die Kopplung an das „links“

lokalisierte Exziton verschobenen Gleichgewichtslage $|\Phi(0)\rangle = e^{iDP}|0\rangle$ befinden. Der erste Ansatz entspricht physikalisch dem Fall, daß das Exziton im Zeitpunkt $t = 0$ „plötzlich“, etwa durch optische Anregung erzeugt wird. Der zweite Ansatz hingegen geht davon aus, daß das Exziton zunächst am linken Platz „festgehalten“ wird, bis der Oszillator seine verschobene Gleichgewichtslage eingenommen hat.

Physikalisch ist die Annahme der plötzlichen Erzeugung plausibler, während der zweite Ansatz einfacher zu rechnen ist, da besonders für große Kopplungen D weniger Eigenzustände des Gesamthamiltonoperators beteiligt sind. Im folgenden wird nur die Anfangsbedingung plötzlicher Erzeugung ($|\Phi(0)\rangle = |0\rangle$) betrachtet.

3.3 Wigner-Ansatz und Fulton-Gouterman-Hamiltonoperator

Der Inversionsoperator R des Gesamtsystems sei definiert durch

$$R = R_{\text{exz}} R_Q, \tag{3.14}$$

wobei der exzitonische Inversionsoperator gegeben ist durch

$$R_{\text{exz}}|l\rangle = |r\rangle, \qquad R_{\text{exz}}|r\rangle = |l\rangle \tag{3.15}$$

und der oszillatorische Inversionsoperator durch

$$R_Q Q = -Q R_Q, \qquad R_Q P = -P R_Q. \tag{3.16}$$

Dann kommutiert der Hamiltonoperator (3.6) mit R, das, heißt, er ist invariant gegenüber einer Inversion des gesamten Systems (Exziton und Oszillator). Folglich müssen seine Eigenzustände eine wohldefinierte Parität $p = \pm 1$ besitzen, das heißt, sie müssen die allgemeine Wigner-Form

$$|\psi_n^{(p)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|l\rangle + p|r\rangle R_Q\big)|\phi_n^{(p)}\rangle \tag{3.17}$$

aufweisen, wobei $|\phi_n^{(p)}\rangle$ Zustände im Unterraum des Oszillators sind.

Mit dem Ansatz (3.17) geht die zeitunabhängige Schrödingergleichung $H|\psi_n^{(p)}\rangle = E_n^{(p)}|\psi_n^{(p)}\rangle$ über in die sogenannte Fulton-Gouterman(FG)-Gleichung

$$\begin{aligned} H_{\text{FG}}^{(p)}|\phi_n^{(p)}\rangle &:= \left(\frac{1}{2}(P^2 + Q^2 - 1) - pTR_Q + DQ\right)|\phi_n^{(p)}\rangle \\ &= E_n^{(p)}|\phi_n^{(p)}\rangle. \end{aligned} \tag{3.18}$$

Der Übergang zu den FG-Hamiltonoperatoren läßt sich auch durch eine unitäre Transformation, die Fulton-Gouterman-Transformation [51], bewerkstelligen: Definiert man den unitären Operator

$$U_{\text{FG}} = |l\rangle\langle l| + |r\rangle\langle r|R_Q = U_{\text{FG}}^{\dagger} = U_{\text{FG}}^{-1}, \tag{3.19}$$

so lautet der transformierte Hamiltonoperator

$$T_{\mathrm{FG}} : H = U_{\mathrm{FG}}^{\dagger} H U_{\mathrm{FG}} = \frac{1}{2}(P^2 + Q^2 - 1) + DQ - T(|l\rangle\langle r| + |r\rangle\langle l|)R_Q. \tag{3.20}$$

Führt man die Eigenzustände von $|l\rangle\langle r| + |r\rangle\langle l|$ im exzitonischen System, das sind die paritätsgeordneten Zustände

$$|g\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|l\rangle + |r\rangle), \qquad |u\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|l\rangle - |r\rangle), \tag{3.21}$$

ein, so läßt sich der transformierte Hamiltonoperator in der Form

$$T_{\mathrm{FG}} : H = H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|g\rangle\langle g| + H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|u\rangle\langle u| \tag{3.22}$$

schreiben, wobei $H_{\mathrm{FG}}^{(\pm 1)}$ gerade die in Gleichung (3.18) definierten FG-Hamiltonoperatoren sind.

Die beiden FG-Hamiltonoperatoren $H_{\mathrm{FG}}^{(\pm 1)}$ operieren nur im Unterraum des Oszillators. Auf diese Weise hat man das Eigenwertproblem im Gesamtraum des Exzitons und des Oszillators auf zwei Eigenwertprobleme im Unterraum des Oszillators zurückgeführt, die den beiden Paritäten des ursprünglichen Problems entsprechen. Auch die zeitliche Entwicklung der beiden Paritäten ist vollständig entkoppelt:

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{p=\pm 1} \big(|l\rangle + p|r\rangle R_Q\big)|\Phi^{(p)}(t)\rangle, \tag{3.23}$$

wobei $|\Phi^{(\pm 1)}(t)\rangle$ Zustandsvektoren im Q-Raum sind, gegeben durch

$$\begin{aligned} |\Phi^{(p)}(t)\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\langle l| + p\langle r|R_Q\big)|\Psi(t)\rangle \\ &= e^{-iH_{\mathrm{FG}}^{(p)}t}|\Phi^{(p)}(0)\rangle = \sum_n c_n^{(p)}|\phi_n^{(p)}\rangle e^{-iE_n^{(p)}t}, \end{aligned} \tag{3.24}$$

$$c_n^{(p)} = \langle \phi_n^{(p)}|\Phi^{(p)}(0)\rangle. \tag{3.25}$$

Die Anfangszustände $|\Phi^{(\pm 1)}(0)\rangle$ in den beiden Paritätsunterräumen ergeben sich durch Projektion des Anfangszustandes (3.13) des Gesamtsystems:

$$\begin{aligned} |\Phi^{(\pm 1)}(0)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\langle l| + p\langle r|R_Q\big)|\Psi(0)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\langle l| + p\langle r|R_Q\big)|l\rangle|\Phi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\Phi(0)\rangle. \end{aligned} \tag{3.26}$$

Wir haben also den Anfangszustand

$$|\Phi^{(+1)}(0)\rangle = |\Phi^{(-1)}(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\Phi(0)\rangle \tag{3.27}$$

für beide Paritäten $p = \pm 1$.

Erkauft wurde diese Reduktion auf den Unterraum des Oszillators dadurch, daß der Transferterm jetzt die hochgradig nichtlineare Form $-pTR_Q$ annimmt.

Für die Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz $z(t)$ erhält man im FG-Bild den Ausdruck

$$z(t) = \sum_{m,n} \langle \Phi(0)|\phi_m^{(+1)}\rangle\langle\phi_m^{(+1)}|\phi_n^{(-1)}\rangle\langle\phi_n^{(-1)}|\Phi(0)\rangle \cos\bigl((E_m^{(+1)} - E_n^{(-1)})t\bigr). \tag{3.28}$$

Um $z(t)$ berechnen zu können, muß man also außer den Eigenenergien $E_n^{(p)}$ und den Projektionsamplituden $c_n^{(p)}$ auch die Skalarprodukte $\langle\phi_m^{(+1)}|\phi_n^{(-1)}\rangle$ kennen.

3.4 Die analytisch lösbaren Grenzfälle

3.4.1 Der Grenzfall $D = 0$

Für $D = 0$ ist der Hamiltonoperator $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ bereits diagonal in der Basis der freien Oszillatorzustände $|n\rangle$; diese sind also die exakten Eigenvektoren von $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$: $|\phi_n^{(p)}\rangle = |n\rangle$. Die zugehörigen Energieeigenwerte lauten

$$E_n^{(p)} = n - (-1)^n pT, \qquad H_{\mathrm{FG}}^{(p)}|n\rangle = E_n^{(p)}|n\rangle. \tag{3.29}$$

Die entsprechenden Zustände im ursprünglichen Zustandsraum sind

$$|\psi_n^{(p)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\bigl(|l\rangle + (-1)^n p|r\rangle\bigr)|n\rangle, \tag{3.30}$$

lassen sich also als Produkte aus einer exzitonischen und einer oszillatorischen Funktion darstellen. Dies folgt auch schon daraus, daß Exziton und Oszillator nicht miteinander gekoppelt sind. Die Gesamtparität setzt sich dabei als Produkt aus den Paritäten des exzitonischen und des oszillatorischen Zustands zusammen. Im Fulton-Gouterman-Bild sind die Zustände nach der Gesamtparität geordnet. Im Unterraum gerader Gesamtparität gehört also zu den Zuständen mit $n = 0, 2, 4, \ldots$ eine Exzitonzustand gerader Parität; der Transferterm des Hamiltonoperators gibt einen Beitrag $-T$ zur Gesamtenergie. In den Zuständen mit $n = 1, 3, 5, \ldots$ ist die Exzitonparität ungerade und der Beitrag des Transferterms zur Gesamtenergie gleich $+T$. Im Unterraum ungerader Gesamtparität ist die Zuordnung umgekehrt; dort ist der Beitrag des Transfers zur Gesamtenergie für $n = 0, 2, 4, \ldots$ gleich $+T$ und für $n = 1, 3, 5, \ldots$ gleich $-T$. Trägt man die Eigenenergien für $D = 0$ als Funktion von T auf, so erhält man Geraden, die abwechselnd steigen und fallen; für $p = +1$ beginnt die Folge bei $n = 0$ mit einer fallenden, für $p = -1$ mit einer steigenden Linie (Abb. 3.2).

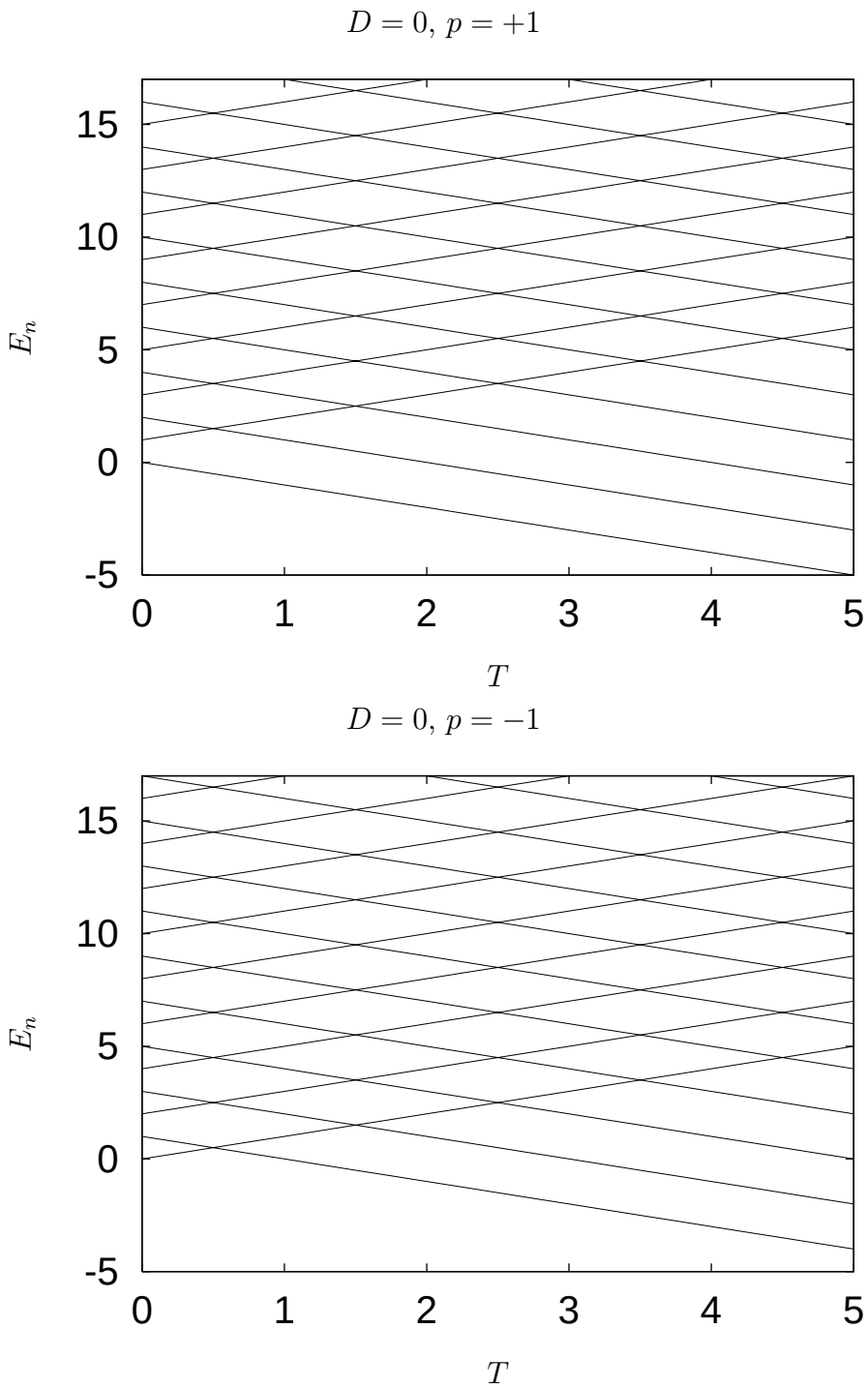

Abbildung 3.2: Energieeigenwerte des Dimer-Oszillator-Systems als Funktion des Transfers T für $D = 0$ bei gerader Gesamtparität (oben) und ungerader Gesamtparität (unten)

3.4.2 Der Grenzfall $T = 0$

Für $T = 0$ beschreibt $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ einen harmonischen Oszillator, auf den eine zusätzliche konstante Kraft $-D$, entsprechend einem linearen Zusatzpotential DQ, wirkt. Die Eigenvektoren von $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ gehen aus den freien Oszillatorfunktionen $|n\rangle$ durch Verschiebung hervor; die Eigenenergien sind im Vergleich zu denen des freien Oszillators abgesenkt:

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(p)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|l\rangle + p|r\rangle R_Q\big)|\phi_n^{(p)}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|l\rangle e^{iDP}|n\rangle + p|r\rangle e^{-iDP}|n\rangle\big) \qquad (3.31a) \\ E_n^{(p)} &= n - \frac{1}{2}D^2 \qquad (3.31b) \end{aligned}$$

die den beiden lokalisierten Exzitonzuständen $|l\rangle$ und $|r\rangle$ zugeordneten oszillatorischen Wellenfunktionen sind also um den gleichen Betrag, jedoch in entgegengesetzter Richtung aus der Ruhelage verschoben. Da für jedes n die Zustände der beiden Paritäten miteinander entartet sind, kann man durch Überlagerung daraus neue, symmetriegebrochene Eigenzustände bilden, insbesondere solche, in denen das Exziton an einem Platz lokalisiert ist: $|l\rangle e^{iDP}|n\rangle$ und $|r\rangle e^{-iDP}|n\rangle$. Dies liegt daran, daß für $T = 0$ das Exziton völlig unbeweglich ist; wird es an einem Platz erzeugt, muß es zu allen Zeiten an diesem Platz bleiben. Aus diesem Grund ist die Dynamik für verschwindenden Transfer auch bei der translationsinvarianten Kette exakt lösbar [52]. – Trägt man die Energieeigenwerte für $T = 0$ als Funktion von D auf, so ergeben sich gemäß (3.31b) nach unten geöffnete Parabeln.

3.5 Numerische Berechnung der Eigenenergien und -funktionen

Um die Eigenenergien und -funktionen des Hamiltonoperators $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ numerisch zu berechnen, bestimmt man die Matrixelemente von $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ in bezug auf die Eigenzustände $|n\rangle$ des freien Oszillators:

$$\begin{aligned} H_{mn}^{(p)} := \langle m|H_{\mathrm{FG}}^{(p)}|n\rangle = &\big(m - (-1)^m pT\big)\delta_{mn} \\ &+ \sqrt{\frac{m}{2}}D\delta_{m,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}}D\delta_{m,n-1} \qquad (3.32) \end{aligned}$$

und diagonalisiert anschließend die Matrix $(H_{mn}^{(p)})$ numerisch. Da die Zahl der Oszillatorzustände unendlich ist, werden nur die ersten N davon benutzt, wobei N so groß gewählt wird, daß eine weitere Erhöhung die Ergebnisse nicht mehr merklich verändert.

Die Abbildung 3.3 zeigt die so gewonnenen Energieeigenwerte für $D = 4$ und $p = +1$ bzw. $p = -1$ als Funktion des Transfers T. Für große Werte von T sind deutlich zwei verschiedene Arten von Zuständen zu unterscheiden:

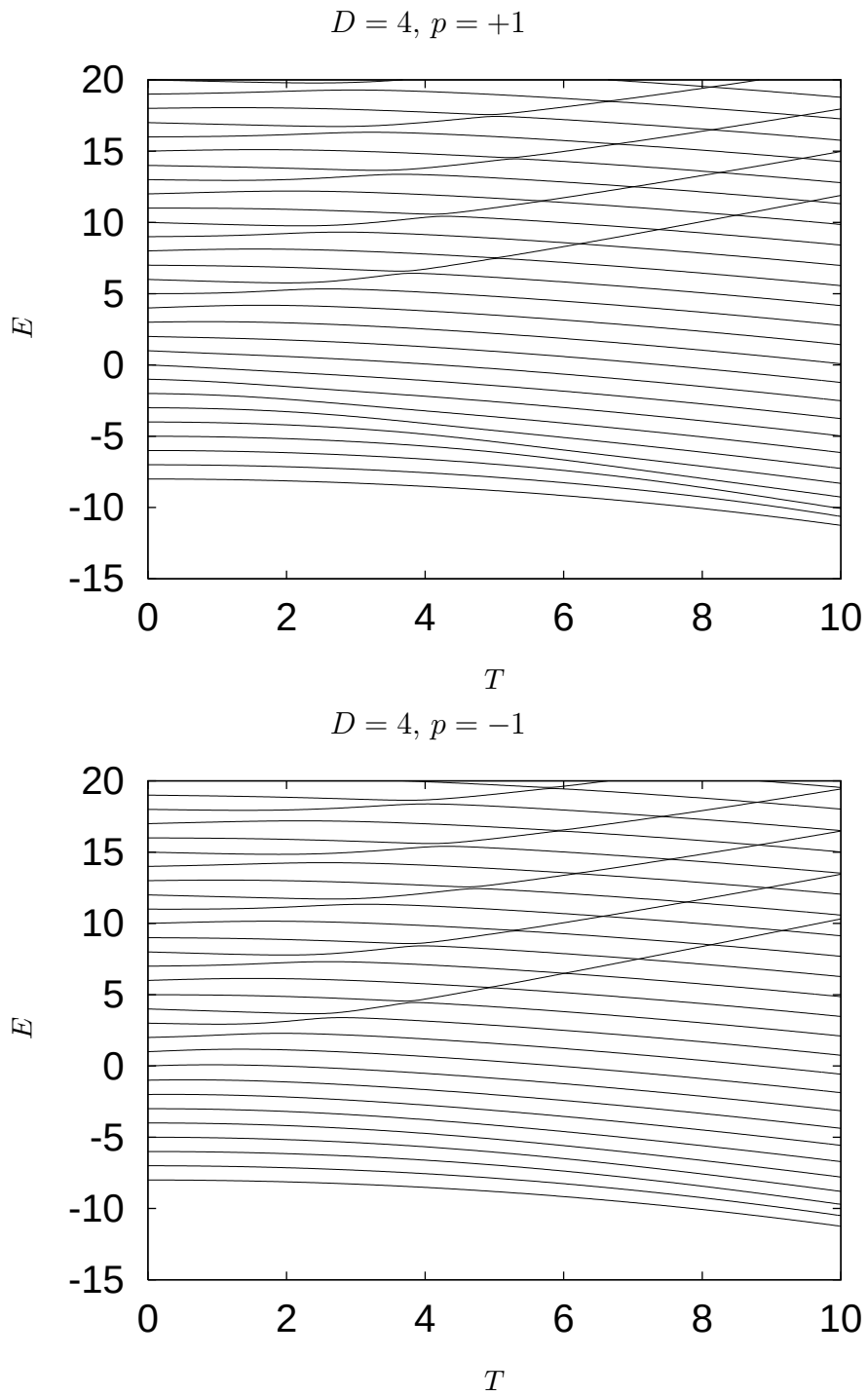

Abbildung 3.3: Energieeigenwerte des Dimer-Oszillator-Systems als Funktion des Transfers T für $D = 4$ bei gerader Gesamtparität (oben) und ungerader Gesamtparität (unten)

Bei den einen nimmt die Energie mit zunehmendem Transfer ab, bei den anderen nimmt sie zu. Verantwortlich für diese Erscheinung ist die Form des Transferterms $-(-1)^m pT$ im Diagonalelement $H_{mm}^{(p)}$ des Hamiltonoperators, das für gerade und ungerade m unterschiedliches Vorzeichen annimmt.

Wie Köngeter und Wagner [53] entdeckten, unterscheiden sich bei hinreichend großen Werten von D und T die beiden Arten von Zuständen auch hinsichtlich ihrer Wellenfunktionen deutlich voneinander. Dies sei für die Parameterwerte $D = 4$, $T = 8{,}5$ und beide Paritäten gezeigt. Die abfallenden Linien in Abb. 3.3 gehören zu den sog. gewöhnlichen Zuständen. Deren Wellenfunktionen bestehen aus Oszillatorfunktionen, die infolge der Exziton-Oszillator-Kopplung aus ihrer Ruhelage verschoben sind und denen infolge des Exzitontransfers ein abgeschwächtes Spiegelbild überlagert ist. Die ansteigenden Linien gehören zu sog. exotischen Zuständen, deren Wellenfunktionen fast unverschobene Oszillatorfunktionen darstellen. Diese beiden Arten von Zuständen sind in Abb. 3.4 (für gerade Parität) und Abb. 3.5 (für ungerade Parität) miteinander kontrastiert. Gezeigt ist für jede Parität der Grundzustand, der stets ein gewöhnlicher Zustand ist, sowie der unterste exotische Zustand zusammen mit den beiden benachbarten gewöhnlichen Zuständen.

Die Unterscheidung zwischen gewöhnlichen und exotischen Zuständen ist nur für große D und T gültig. Läßt man D bei festem T oder T bei festem D gegen 0 gehen, so verschwindet der Unterschied zwischen beiden Arten von Zuständen. Im ersten Fall (T fest) rücken beispielsweise im Grundzustand der ungeraden Parität (Abb. 3.5 oben) die verschobene Oszillatorwellenfunktion und ihr Spiegelbild mit kleiner werdendem D immer mehr zusammen, bis sie in den ungestörten Oszillatorzustand $|1\rangle$ übergehen, während aus dem untersten exotischen Zustand (Abb. 3.5, zweites Bild von unten) der Oszillatorzustand $|0\rangle$ entsteht. Bei kleiner werdendem T und festem D hingegen überlagert sich der exotischen Wellenfunktion ein immer größer werdender gewöhnlicher Anteil, so daß der exotische Charakter des Zustands allmählich verlorengeht. Dieser graduelle Übergang ist in der Arbeit von Köngeter und Wagner [53] beschrieben.

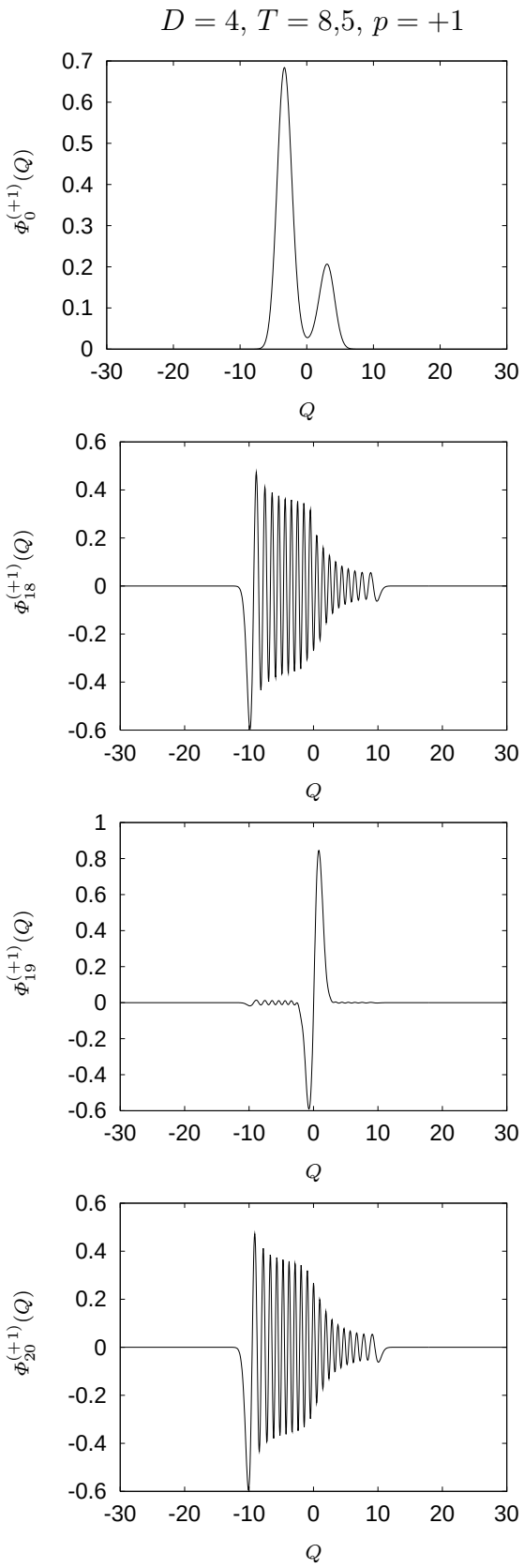

Abbildung 3.4: Gewöhnliche und exotische Zustände des Dimer-Oszillator-Systems im Fall $D = 4$, $T = 8{,}5$, $p = +1$. Gezeigt sind der Grundzustand (oberstes Bild) und der unterste exotische Zustand (zweite Bild von unten) mit den beiden benachbarten gewöhnlichen Zuständen

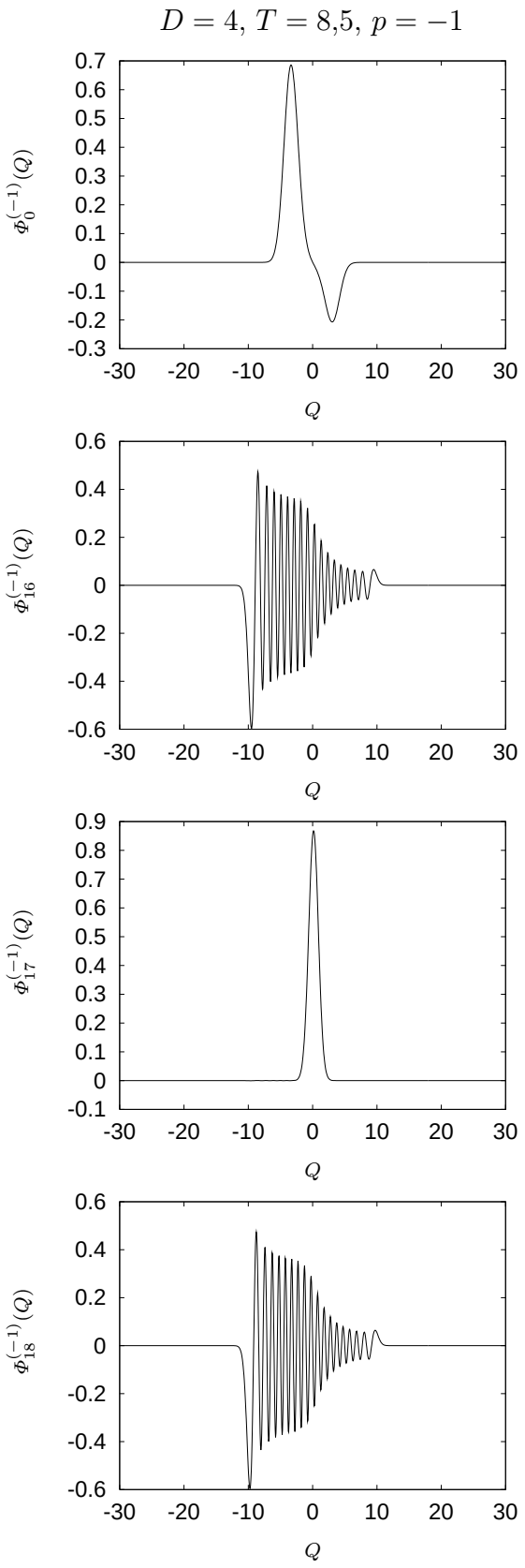

Abbildung 3.5: Gewöhnliche und exotische Zustände des Dimer-Oszillator-Systems im Fall $D = 4$, $T = 8{,}5$, $p = -1$. Gezeigt sind der Grundzustand (oberstes Bild) und der unterste exotische Zustand (zweite Bild von unten) mit den beiden benachbarten gewöhnlichen Zuständen

Kapitel 4

Die semiklassische Näherung

4.1 Die semiklassischen Bewegungsgleichungen

Eine der in der bisherigen Literatur (siehe z. B. [24, 25, 26]) am häufigsten angewandten Methoden, die zeitliche Entwicklung des Dimer-Oszillator-Modells anzugehen, besteht darin, den Oszillatorfreiheitsgrad als klassische Variable zu behandeln. Diese sog. semiklassische Näherung geht von den Heisenberg-Bewegungsgleichungen der Operatoren P, Q, σ_x, σ_y und σ_z zum Hamiltonoperator (3.8) aus:

$$\dot{Q} = i[H, Q] = P \tag{4.1a}$$

$$\dot{P} = i[H, P] = -Q - 2D\sigma_z \tag{4.1b}$$

$$\dot{\sigma_x} = i[H, \sigma_x] = -2D\sigma_y Q \tag{4.1c}$$

$$\dot{\sigma_y} = i[H, \sigma_y] = 2T\sigma_z + 2D\sigma_x Q \tag{4.1d}$$

$$\dot{\sigma_z} = i[H, \sigma_z] = -2T\sigma_y. \tag{4.1e}$$

Als entscheidende Näherung wird nun angenommen, daß der Zustand des Gesamtsystems (Exziton und Oszillator) in *jedem* Zeitpunkt als Produkt aus einer exzitonischen und einer oszillatorischen Wellenfunktion geschrieben werden kann:

$$|\Psi(t)\rangle = |\Phi_{\text{exz}}(t)\rangle|\Phi_{\text{osz}}(t)\rangle = \big(c_l(t)|l\rangle + c_r(t)|r\rangle\big)|\Phi_{\text{osz}}(t)\rangle \tag{4.2}$$

($c_{l,r}(t)$ sind komplexe Wahrscheinlichkeitsamplituden). Dann kann man, wenn man in den obigen Heisenberg-Gleichungen die Erwartungswerte bildet, die Erwartungswerte der Operatorprodukte $\langle\sigma_{x,y,z}Q\rangle$ durch die Produkte der Erwartungswerte $\langle\sigma_{x,y,z}\rangle\langle Q\rangle$ ersetzen. Mit den Abkürzungen

$$\begin{gathered} p = \langle P\rangle, \quad q = \langle Q\rangle, \quad x = \langle 2\sigma_x\rangle = c_r^* c_l + c_l^* c_r, \\ y = \langle 2\sigma_y\rangle = i(c_r^* c_l - c_l^* c_r), \quad z = \langle 2\sigma_z\rangle = c_l^* c_c - c_r^* c_r \end{gathered} \tag{4.3}$$

erhält man die semiklassischen Bewegungsgleichungen

$$\dot{q}(t) = p(t) \tag{4.4a}$$

$$\dot{p}(t) = -q(t) - Dz(t) \tag{4.4b}$$
$$\dot{x}(t) = -2Dy(t)q(t) \tag{4.4c}$$
$$\dot{y}(t) = 2Tz(t) + 2Dx(t)q(t) \tag{4.4d}$$
$$\dot{z}(t) = -2Ty(t). \tag{4.4e}$$

Dies ist ein nichtlineares System von fünf gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung für die Oszillatorvariablen p und q und für die drei exzitonischen Variablen x, y und z, das numerisch gelöst werden kann. Die Gleichungen für die exzitonischen Variablen entsprechen den aus der Theorie der Kernspinresonanz bekannten Bloch-Gleichungen für einen magnetischen Dipol, der einem konstanten Magnetfeld der Größe $2T$ in x-Richtung und einem zeitabhängigen Magnetfeld der Größe $-2Dq(t)$ in z-Richtung ausgesetzt ist. Daher werden x, y und z auch als Bloch-Variable bezeichnet. Bei der Kernspinresonanz ist das Magnetfeld vorgegeben; die Bloch-Variablen können dann sowohl als Komponenten eines klassischen Dipolmoments als auch als quantenmechanische Erwartungswerte aufgefaßt werden. Beim Dimer-Oszillator-Modell hingegen ist die Oszillatorkoordinate q, die dem zeitabhängigen Magnetfeld entspricht, selbst Teil des dynamischen Systems; die Bloch-Gleichungen sind daher nur exakt gültig, wenn man die Bloch-Variablen als Komponenten eines klassischen Dipolmoments betrachtet. Die „semiklassischen“ Bewegungsgleichungen (4.4) beschreiben also in Wirklichkeit ein rein *klassisches* System, bestehend aus einem Dipol und einem Oszillator (z. B. einer Mode des elektromagnetischen Felds). Ein quantenmechanischer Dipol läßt sich umso besser klassisch approximieren, je höher der Spin ist. Da das Dimer jedoch einem Spin-1/2-System entspricht, kann man hier nicht erwarten, das die semiklassische Näherung sehr genaue Ergebnisse liefert.

Aus der Normierungsbedingung $\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = 1$ folgt

$$x(t)^2 + y(t)^2 + z(t)^2 = 1 \tag{4.5}$$

für alle t, die Punkte $\big(x(t), y(t), z(t)\big)$ liegen also auf einer Kugel, der Bloch-Kugel. Der Energieerwartungswert

$$E = \frac{1}{2}(p^2 + q^2) - Tx + Dqz \tag{4.6}$$

ist ein Integral der Bewegungsgleichungen (4.4). (Im Gegensatz zum quantenmechanischen Hamiltonoperator (3.6) wurde hier die Nullpunktsenergie nicht subtrahiert, da diese bei einem klassischen Oszillator nicht existiert.)

4.2 Stationäre Zustände

Setzt man in den semiklassischen Bewegungsgleichungen (4.4) alle Zeitableitungen gleich 0, so erhält man die stationären Zustände des semiklassischen Systems:

$$p = 0 \tag{4.7a}$$

$$-q - Dz = 0 \tag{4.7b}$$
$$-2Dyq = 0 \tag{4.7c}$$
$$2Tz + 2Dxq = 0 \tag{4.7d}$$
$$-2Ty = 0. \tag{4.7e}$$

Aus den ersten beiden Gleichungen folgt $p = 0$ und $q = -Dz$, aus der letzten Gleichung $y = 0$. Damit ist auch die dritte Gleichung erfüllt. Die vierte Gleichung schließlich führt zu

$$(T - D^2x)z = 0. \tag{4.8}$$

Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. $z = 0$: Aufgrund der Normierungsbedingung (4.5) gilt dann $x = \pm 1$ und man erhält die beiden Lösungen

$$p_{1,2} = q_{1,2} = y_{1,2} = z_{1,2} = 0, x_{1,2} = \pm 1 \tag{4.9}$$

mit den Energieerwartungswerten

$$E_{1,2} = \mp T. \tag{4.10}$$

Diese beiden Zustände besitzen gerade bzw. ungerade Parität bezüglich des Reflexionsoperators R (siehe Gleichung 3.14) des Gesamtsystems.

2. $x = T/D^2$: Wegen (4.5) kann dieser Fall nur für $T/D^2 \leq 1$ eintreten und führt dann auf die beiden weiteren Lösungen

$$p_{3,4} = 0 \tag{4.11a}$$
$$q_{3,4} = \mp D\sqrt{1 - (T/D^2)^2} \tag{4.11b}$$
$$x_{3,4} = T/D^2 \tag{4.11c}$$
$$y_{3,4} = 0 \tag{4.11d}$$
$$z_{3,4} = \pm\sqrt{1 - (T/D^2)^2}. \tag{4.11e}$$

Die zugehörigen Energieerwartungswerte lauten

$$E_{3,4} = -D^2/2 - T^2/2D^2. \tag{4.12}$$

Diese beiden Zustände besitzen keine definierte Parität bezüglich R, vielmehr gehen sie durch Reflexion auseinander hervor. Falls sie existieren ($T/D^2 < 1$), ist ihre Energie stets kleiner als die der Zustände Nr. 1 und 2, sie stellen also zwei miteinander entartete Grundzustände dar. Für $T/D^2 > 1$ hingegen ist der gerade Zustand Nr. 1 mit der Energie $E_1 = -T$ der Grundzustand. An der kritischen Stelle $T/D^2 = 1$ spalten sich die Zustände 3 und 4 von Zustand 1 ab, es liegt also eine spontane Symmetriebrechung vor.

4.3 Antiadiabatische Näherung und nichtlineare Schrödingergleichung

Ist die Schwingungsfrequenz des Oszillators groß gegenüber dem Exzitontransfer T, gilt also $T \ll 1$, so ist die zeitliche Dynamik des Oszillators sehr viel schneller als die des Exzitons. In diesem Fall kann man in der Bewegungsgleichung (4.4b) des Oszillators die Größe $z(t)$ als einen langsam veränderlichen Parameter ansehen. Der Oszillator führt dann harmonische Schwingungen um die verschobene Ruhelage $-Dz(t)$ aus, die sich langsam mit der Zeit verändert. Die Amplitude der Schwingungen bleibt dabei unverändert (siehe z. B. [27, 49]).

Umgekehrt kann man in den Bewegungsgleichungen (4.4c) bis (4.4e) die Oszillatorauslenkung $q(t)$ durch ihren Zeitmittelwert $-Dz(t)$ ersetzen. Für das Exziton ergeben sich damit die Bewegungsgleichungen

$$\dot{x}(t) = 2D^2 y(t) z(t) \tag{4.13a}$$
$$\dot{y}(t) = 2\big(T - D^2 x(t)\big) z(t) \tag{4.13b}$$
$$\dot{z}(t) = -2T y(t), \tag{4.13c}$$

in denen der Oszillator nicht mehr explizit vorkommt. Interessanterweise ist die Dynamik des Exzitons hier von der Anfangsbedingung des Oszillators völlig unabhängig, obwohl die Wechselwirkung des Oszillators mit dem Oszillator die exzitonische Dynamik wesentlich beeinflußt. Insbesondere spielt es keine Rolle, ob der Oszillator in der freien oder der verschobenen Ruhelage beginnt.

Beschreibt man das Exziton durch die in Gleichung (4.2) eingeführten Wahrscheinlichkeitsamplituden $c_{l,r}(t)$ statt durch die Bloch-Variablen x, y und z, so gehen die Bewegungsgleichungen (4.13) über in

$$\dot{c}_l(t) = D^2 c_l - T c_r - 2D^2 |c_l|^2 c_l \tag{4.14a}$$
$$\dot{c}_r(t) = D^2 c_r - T c_l - 2D^2 |c_r|^2 c_r. \tag{4.14b}$$

Dieses Gleichungssystem und seine Erweiterungen auf größere Systeme, z. B. die translationsinvariante Kette, sind in der Literatur unter dem Namen „nichtlineare Schrödingergleichung“ (NLSG) oder „dynamic self trapping (DST) equation“ bekannt. In ihrer stationären (zeitunabhängigen) Form wurde die NLSG schon von Holstein [30] zur Bestimmung des Grundzustandes eines Elektrons in der translationsinvarianten Kette benutzt. Solitonlösungen der NLSG wurden von Davydov [36] zur Erklärung des biologischen Energietransports in Proteinen herangezogen. Eine Übersicht über die stationären und die zeitabhängigen Lösungen der NLSG für das Dimer, das Trimer und das Tetramer ist in der Arbeit von Eilbeck, Lomdahl und Scott [54] enthalten.

4.4 Lösungen der semiklassischen Bewegungsgleichungen

Im Falle des Dimers gelang Kenkre und Campbell [55] eine exakte analytische Lösung der nichtlinearen Schrödingergleichung (4.14) mit Hilfe elliptischer Funktionen. Für $D^2/T < 2$ lautet die Lösung für die Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz $z(t)$

$$z(t) = \mathrm{cn}(2Tt \mid k = D^2/2T). \tag{4.15}$$

(Die Symbole cn und dn bezeichnen zwei der drei Jacobischen elliptischen Funktionen in der Bezeichnungsweise von Gradshteyn und Ryzhik, siehe [56], S. 914.) Diese Lösung gleicht qualitativ der durchgezogenen Linie in Abb. 4.1 unten. Sie oszilliert periodisch zwischen den beiden Werten $+1$ und -1, das Exziton schwingt also zwischen den beiden Plätzen hin und her. Für $D^2/T > 2$ hingegen lautet die Lösung

$$z(t) = \mathrm{dn}(D^2 t \mid k = 2T/D^2); \tag{4.16}$$

in diesem Fall gilt $z(t) > 0$ für alle t wie bei der durchgezogenen Linie in Abb. 4.1 oben. Das Exziton hält sich also stets mit überwiegender Wahrscheinlichkeit am linken Platz auf. An der Stelle $D^2/T = 2$ tritt also ein Symmetriebruch im dynamischen Verhalten des Systems ein, im Unterschied zu dem Symmetriebruch des Grundzustandes, der schon bei $D^2/T = 1$ auftritt.

Dieses Resultat wird auch durch numerische Lösung der vollen semiklassischen Bewegungsgleichungen (4.4) für kleine T bestätigt. Abbildung 4.1 zeigt die semiklassische Evolution des Dimer-Oszillator-Systems für zwei verschiedene Werte des Parameters D^2/T, einmal oberhalb und einmal unterhalb des kritischen Wertes. Daneben ist auch jeweils die numerische Lösung der exakten quantenmechanischen Bewegungsgleichungen gezeigt. Die semiklassische Lösung zeigt die von der DST-Näherung vorausgesagte dynamische Symmetriebrechung, wobei der kritische Wert von D^2/T nicht exakt bei 2, sondern etwas darunter liegt. Die quantenmechanische Rechnung zeigt hingegen ein vollständiges Durchschwingen von $z(t)$ für alle Werte von D^2/T. Die dynamische Symmetriebrechung muß daher als ein *Artefakt der semiklassischen Näherung* angesehen werden. Auch in anderen Parameterregimen zeigt die semiklassische Näherung Abweichungen von der quantenmechanischen Dynamik. Dies wird weiter unten in den Kapiteln 6 und 7 im Vergleich mit den Ergebnissen gezeigt werden, die man mit Hilfe unitärer Transformationen erhält.

Nichtsdestoweniger beschreiben die Bewegungsgleichungen (4.4) ein dynamisches System, das auch für sich genommen interessant ist. So weist es verschiedene Phänomene auf, die auch allgemein aus der Dynamik nichtlinearer Systeme bekannt sind, wie spontane Symmetriebrechung und den Übergang von regulärem zu chaotischem Verhalten. Diese Phänomene wurden z. B. in den Arbeiten von Esser et al. [26, 57, 58] untersucht. Außerdem

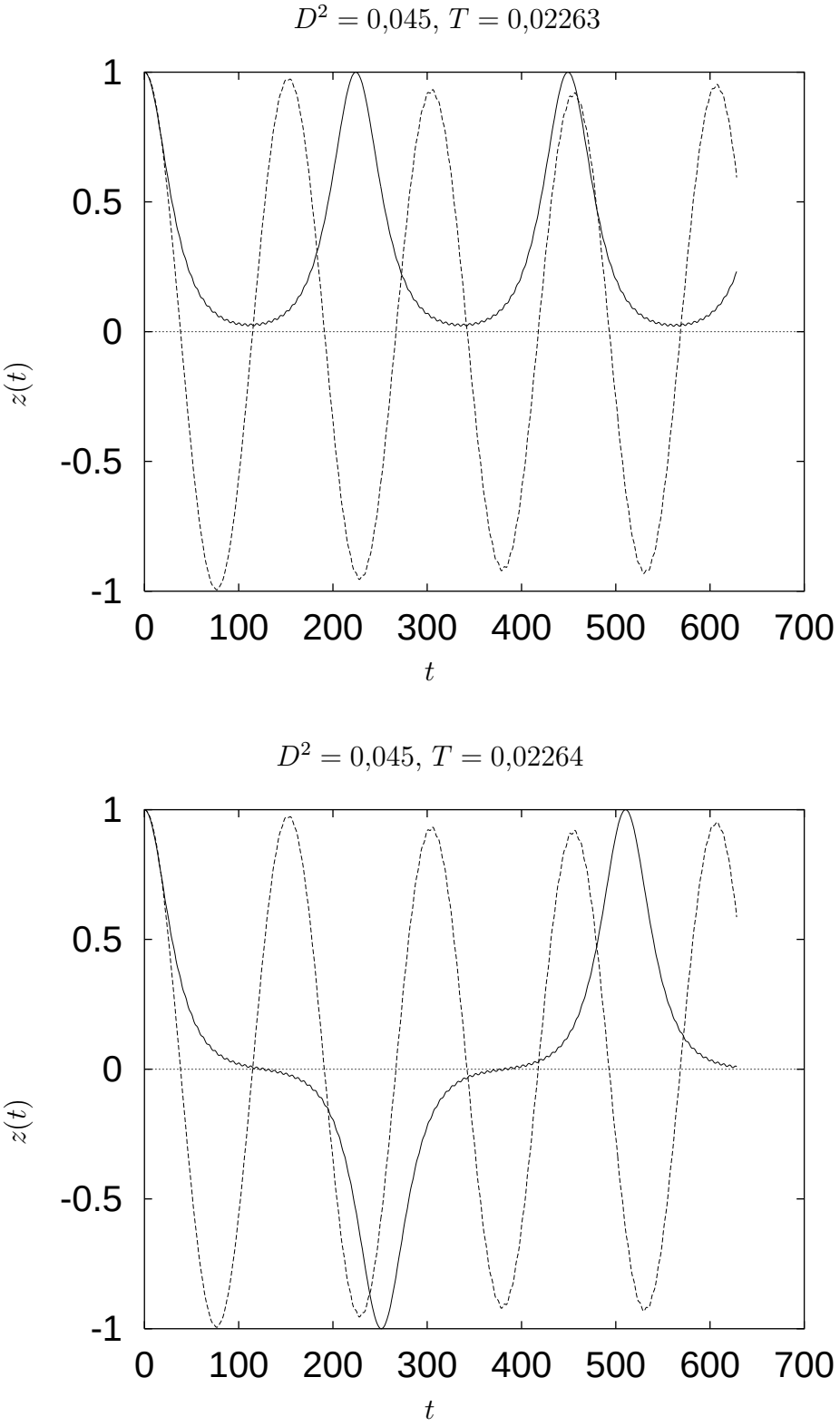

Abbildung 4.1: Die Differenz $z(t)$ der Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Plätze als Funktion der Zeit t oberhalb (oben) und unterhalb (unten) des kritischen Wertes von D^2/T (aus [27]). Die durchgezogene Linie stellt die semiklassische, die gestrichelte Linie die quantenmechanische Dynamik dar.
oben: $D^2 = 0{,}045$, $T = 0{,}02263$, $D^2/T = 1{,}9885$
unten: $D^2 = 0{,}045$, $T = 0{,}02264$, $D^2/T = 1{,}9876$

erlaubt es die semiklassische Näherung, in phänomenologischer Weise eine endliche Lebensdauer des Exzitons [59] oder eine Dissipation im oszillatorischen System [25, 49] einzuführen.

Zu dem letzteren Zweck kann man der Bewegungsgleichung des Oszillators einen Reibungsterm hinzufügen, der phänomenologisch die Dämpfung des einen Oszillators durch seine Kopplung an ein Bad weiterer Oszillatoren beschreibt. Die Gleichung (4.4b) nimmt dann die folgende Form an:

$$\dot{p}(t) = -q(t) - Dz(t) - \gamma p(t), \tag{4.17}$$

wobei γ ein positiver Dämpfungsparameter ist. Dieses Modell wurde ausführlich in der Diplomarbeit [49] sowie in einer Veröffentlichung [27] des Autors der vorliegenden Dissertation diskutiert; im folgenden soll eine Zusammenfassung der Resultate gegeben werden.

Durch die Dämpfung verliert das System im Laufe der Zeit an Energie, bis es in einem Energieminimum zur Ruhe kommt. Dies führt dazu, daß die kritischen Werte $D^2/T = 1$ und $D^2/T = 2$ beide im dynamischen Verhalten erkennbar werden. Dies zeigt sich in Abb. 4.2, in der bei festem D der Transfer T und damit auch D^2/T variiert wird. In dem Schaubild links oben ist $D^2/T < 1$ und daher der Grundzustand symmetrisch. Dementsprechend erkennt man in der zeitlichen Entwicklung des Systems, daß die Oszillationen von $z(t)$ allmählich abnehmen, bis das System den Grundzustand mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf beiden Plätzen erreicht hat.

In den beiden rechten Schaubildern von Abb. 4.2 gilt $1 < D^2/T < 2$, der Grundzustand ist also symmetriegebrochen und entartet. Jedoch reicht die Energie – wie im reibungsfreien System – zunächst aus, um die Energiebarrierre zwischen den beiden Energieminima zu überwinden. Infolge des Energieverlustes durch den Reibungsterm wird aber schließlich das Exziton in der Umgebung eines der beiden Energieminima eingefangen. In welchem der beiden Minima es zur Ruhe kommt, hängt davon ab, auf welcher Seite der Barriere es sich zur Zeit des Einfangs gerade befindet; dies ist stark von den Systemparametern abhängig. In Abb. 4.2 rechts ist je ein Beispiel für beide Fälle dargestellt.

Das linke untere Schaubild von Abb. 4.2 zeigt den Fall $D^2/T > 2$. Hier ist das Exziton wie bei fehlender Reibung von Anfang an eingefangen und hält sich für alle Zeiten t mit überwiegender Wahrscheinlichkeit am linken Platz auf.

Erhöht man D und T, so verliert die antiadiabatische Näherung ihre Gültigkeit, und man ist auf numerische Rechnungen angewiesen. Für $D^2 = 0{,}5$ ist das Verhalten qualitativ dasselbe wie im antiadiabatischen Fall, nur daß der obere kritische Wert von D^2/T jetzt statt bei 2 zwischen 2,5 und 5 liegt (siehe [49]). Eine weitere Erhöhung von D ($D^2 = 4{,}5$) führt zu einem neuen Effekt: Zwar bleibt die Bifurkation des Grundzustands an der kritischen Stelle $D^2/T = 1$ erhalten (diese ist ja von der antiadiabatischen Näherung unabhängig), jedoch relaxiert das System auch für $D^2/T > 1$ zunächst in den symmetrischen Zustand und geht erst später in den symmetriegebrochen Grundzustand über. Diese Verhältnisse sind in Abb. 4.3 dargestellt.

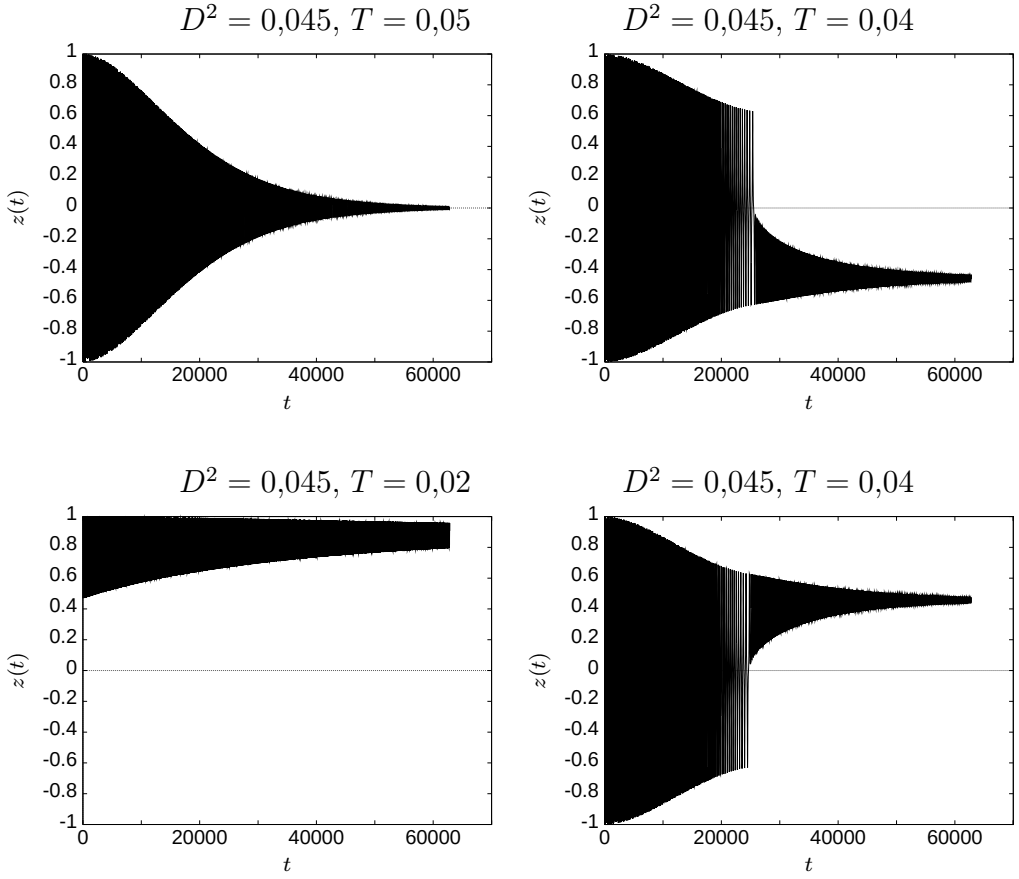

Abbildung 4.2: Die Differenz $z(t)$ der Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Plätze als Funktion der Zeit t in der semiklassischen Näherung im antiadiabatischen Grenzfall mit Reibung für $D^2/T < 1$ (links oben), $1 < D^2/T < 2$ (rechts) und $D^2/T > 2$ (links unten). Für $1 < D^2/T < 2$ hängt der Endzustand empfindlich von den Systemparametern ab (aus [49]).
Parameterwerte:
links oben: $D^2 = 0{,}045$, $T = 0{,}05$, $D^2/T = 0{,}9$, $\gamma = 0{,}02$
rechts oben: $D^2 = 0{,}045$, $T = 0{,}04$, $D^2/T = 1{,}125$, $\gamma = 0{,}02$
rechts unten: $D^2 = 0{,}045$, $T = 0{,}04$, $D^2/T = 1{,}125$, $\gamma = 0{,}0207$
links unten: $D^2 = 0{,}045$, $T = 0{,}02$, $D^2/T = 2{,}25$, $\gamma = 0{,}02$

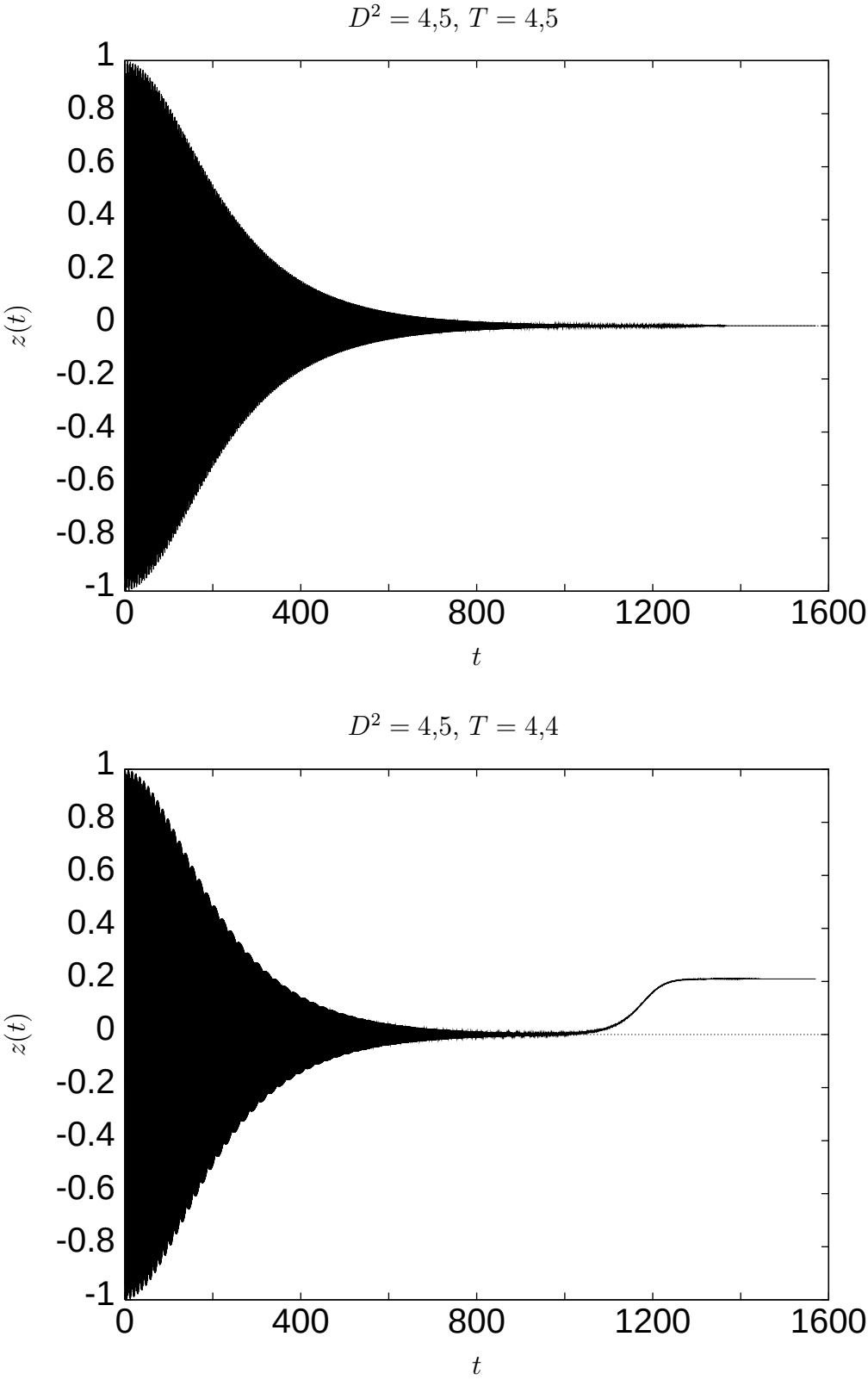

Abbildung 4.3: Die Differenz $z(t)$ der Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Plätze als Funktion der Zeit t in der semiklassischen Näherung für großes D mit Reibung für $D^2/T \leq 1$ (oben) und $D^2/T > 1$ (unten) (aus [49]). Parameterwerte:
oben: $D^2 = 4{,}5,\ T = 4{,}5,\ D^2/T = 1,\ \gamma = 1$
unten: $D^2 = 4{,}5,\ T = 4{,}4,\ D^2/T = 1,\ \gamma = 1{,}02$

Kapitel 5

Die Methode der unitären Transformationen

5.1 Diagonalisierung des Hamiltonoperators durch unitäre Transformationen

Mit Hilfe unitärer Transformationen ist es möglich, die Eigenschaften des Hamiltonoperators so zu verändern, daß das Problem unter günstigen Umständen einfacher zu behandeln ist als vorher. Insbesondere kann der Hamiltonoperator im Prinzip durch eine geeignet konstruierte unitäre Transformation exakt bezüglich einer gegebenen Basis diagonalisiert werden. Hintergründe und Einzelheiten der unitären Transformationen sind in dem Buch von Wagner [60] beschrieben.

Ein unitärer Operator $\hat{U}$, $\hat{U}^\dagger \hat{U} = 1$, definiert eine Transformation der Operatoren und der Zustandsvektoren:

$$T : A := \tilde{A} = \hat{U}^\dagger A \hat{U}, \qquad T : |\Psi\rangle := |\tilde{\Psi}\rangle = \hat{U}^\dagger |\Psi\rangle \tag{5.1}$$

mit der Umkehrung

$$A = \hat{U} \tilde{A} \hat{U}^\dagger, \qquad |\Psi\rangle = \hat{U} |\tilde{\Psi}\rangle. \tag{5.2}$$

Ist nun $|\Psi\rangle$ ein Eigenvektor von A zum Eigenwert λ, so ist $|\tilde{\Psi}\rangle$ ein Eigenvektor von $\tilde{A}$ zum selben Eigenwert λ. Gelingt es daher, zu einem Hamiltonoperator H eine Transformation zu finden, so daß der transformierte Hamiltonoperator $\tilde{H} = \hat{U}^\dagger H \hat{U}$ bezüglich einer gegebenen Orthonormalbasis $|\tilde{\psi}_n\rangle$ diagonal ist, so sind die Zustände $\hat{U}|\tilde{\psi}_n\rangle = |\psi_n\rangle$ die Eigenzustände von H.

Im Falle des Dimer-Oszillator-Modells sind die Eigenzustände des originalen Hamiltonoperators paritätsgeordnet. Damit dies auch für die transformierten Eigenzustände gilt, muß der unitäre Operator die Produktform

$$\hat{U} = \hat{U}^{(+1)} \hat{U}^{(-1)} \tag{5.3}$$

aufweisen. Dabei wirkt jeder der Faktoren $\hat{U}^{(p)}$ nur auf Zustände der einen Parität, läßt jedoch die der anderen Parität unverändert. Dies bedeutet, daß

$\hat{U}^{(p)}$ von der Form

$$\hat{U}^{(p)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|l\rangle + p|r\rangle R_Q\big)U^{(p)}\frac{1}{\sqrt{2}}\big(\langle l| + p\langle r|R_Q\big) \tag{5.4}$$

ist, mit unitären Operatoren $U^{(\pm 1)}$, die nur im Zustandsraum des Oszillators wirken. Für den Operator $\hat{U}$ ergibt sich damit der Ausdruck

$$\begin{aligned}\hat{U} = \frac{1}{2}\big\{&\big(|l\rangle\langle l| + |r\rangle\langle r|\big)\big(U^{(+1)} + U^{(-1)}\big)\\ &+ \big(|l\rangle\langle r| + |r\rangle\langle l|\big)R_Q\big(U^{(+1)} - U^{(-1)}\big)\big\}.\end{aligned} \tag{5.5}$$

Wendet man $\hat{U}$ auf Zustandsvektoren der Wigner-Form (3.17), so erhält man

$$\hat{U}|\psi_n^{(p)}\rangle = \hat{U}^{(+1)}\hat{U}^{(-1)}|\psi_n^{(p)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|l\rangle + p|r\rangle R_Q\big)U^{(p)}|\phi_n^{(p)}\rangle \tag{5.6}$$

Daher entspricht jede Transformation der Form (5.3) zwei getrennten Transformationen im FG-Bild.

Die in den beiden folgenden Kapiteln verfolgte Idee ist es nun, eine Transformation zu finden, die den Hamiltonoperator $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ näherungsweise in der Basis der Oszillatorzustände diagonalisiert. Der Anfangszustand $|\Phi^{(p)}(0)\rangle$ (siehe 3.25) muß dann ebenfalls transformiert werden:

$$|\tilde{\Phi}^{(p)}(0)\rangle = U^{(p)\dagger}|\Phi^{(p)}(0)\rangle, \tag{5.7}$$

und die zeitliche Entwicklung $|\tilde{\Phi}^{(p)}(t)\rangle$ ist durch die Projektion von $|\tilde{\Phi}^{(p)}(0)\rangle$ auf die genäherten Eigenzustände $|n\rangle \approx |\tilde{\phi}_n^{(p)}\rangle$ gegeben:

$$\begin{aligned}|\tilde{\Phi}^{(p)}(t)\rangle &= \sum_n |\tilde{\phi}_n^{(p)}\rangle\langle\tilde{\phi}_n^{(p)}|\tilde{\Phi}^{(p)}(0)\rangle e^{-iE_n^{(p)}t}\\ &\approx \sum_n |n\rangle\langle n|\tilde{\Phi}^{(p)}(0)\rangle e^{-iE_n^{(p)}t}.\end{aligned} \tag{5.8}$$

Auf diese Weise kann die Quantendynamik des Systems ohne exakte Diagonalisierung des Hamiltonoperators bestimmt werden wenn die Transformation geeignet gewählt wird.

In dieser Dissertation werden zwei Transformationen näher behandelt: die Spiegel-Verschiebungs-Transformation (Kapitel 6) und die Verschiebungs-Anticrossing-Transformation (Kapitel 7). Andere in der Literatur verwendete Transformationen sind zum Beispiel die einfache Verschiebungstransformation, die ein Spezialfall der Spiegel-Verschiebungs-Transformation ist, und die Antisqueezing-Verschiebungs-Transformation, die in Anhang A behandelt wird.

5.2 Unitäre Transformationen und Störungstheorie. Die Fröhlich-Bedingung

Jeder unitäre Operator U kann in der Form $U = e^S$ geschrieben werden, wobei S ein antihermitescher Operator ist ($S^\dagger = -S$). Umgekehrt ist jeder

Operator dieser Form unitär. Ist nun S gegeben, so kann man die Transformation eines beliebigen Operators A durch eine Kommutatorentwicklung darstellen:

$$\tilde{A} = T : A = e^{-S} A e^{S} = A + \frac{1}{1!}[A, S] + \frac{1}{2!}[[A, S], S] + \dots \tag{5.9}$$

Diese Reihenentwicklung ermöglicht es, die Schrödingersche Störungstheorie durch unitäre Transformationen darzustellen. Wendet man nämlich die Transformation T auf einen Hamiltonoperator der Form $H = H_0 + W$ an, wobei die Eigenzustände $|\phi_n^{(0)}\rangle$ von H_0 bekannt sind und W im Vergleich zu H_0 eine kleine Störung ist, so erhält man

$$\begin{aligned} \tilde{H} = H_0 &+ \frac{1}{1!}[H_0, S] + \frac{1}{2!}[[H_0, S], S] + \dots \\ &+ W + \frac{1}{1!}[W, S] + \dots \end{aligned} \tag{5.10}$$

Wenn der Operator W nichtdiagonal ist, das heißt, wenn die Diagonalelemente $\langle \phi_n^{(0)} | W | \phi_n^{(0)} \rangle$ verschwinden, dann existiert ein Operator S, der von der gleichen Größenordnung wie W ist und die sog. Fröhlich-Bedingung

$$[H_0, S] = -W, \tag{5.11}$$

erfüllt. In diesem Falle ergibt sich

$$\tilde{H} = H_0 + \frac{1}{2}[W, S] + \dots, \tag{5.12}$$

die Störung ist nur noch von der Größenordnung $O(W^2)$. Die Bedingung der Nichtdiagonalität von W bedeutet keine Einschränkung, da man die Diagonalelemente von W immer auf H_0 „überwälzen“ kann.

Nachdem man so die Störung in erster Ordnung beseitigt hat, stimmen die Eigenfunktionen von $\tilde{H}$ bis einschließlich zur ersten Ordnung mit denen von H_0 überein. Die Eigenfunktionen von H ergeben sich in erster Ordnung als

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = U|\phi_n^{(0)}\rangle = e^{S}|\phi_n^{(0)}\rangle. \tag{5.13}$$

Die Eigenwerte von H_0 sind identisch mit denen von $\tilde{H}$; letztere stimmen wiederum bis einschließlich zweiter Ordnung mit den Diagonalelementen $\langle \phi_n^{(0)} | \tilde{H} | \phi_n^{(0)} \rangle$ von $\tilde{H}$ überein, da die Nichtdiagonalelemente von $\tilde{H}$ in erster Ordnung verschwinden. Die aus der unitären Transformation gewonnenen Eigenwerte des Hamiltonoperators besitzen also dieselbe Genauigkeit wie bei der Störungstheorie 2. Ordnung; für die Eigenzustände entspricht die Genauigkeit der unitären Transformation den Ergebnissen der Störungstheorie 1. Ordnung.

Kapitel 6

Die Spiegel-Verschiebungs-Transformation

6.1 Definition

Die Gestalt der numerisch berechneten Eigenfunktionen (verschobene Oszillatorfunktion + abgeschwächtes Spiegelbild) legt es nahe, die Eigenzustände näherungsweise aus den ungestörten Oszillatorzuständen durch Hintereinanderausführung von zwei unitären Transformationen zu erzeugen. Die erste ist eine unitäre Verschiebungstransformation, gegeben durch $U_d(\delta) = e^{S_d(\delta)} = e^{i\delta P}$, $\delta \in \mathbb{R}$. Diese Transformation verschiebt alle Oszillatorwellenfunktionen um den Betrag δ nach links, wie in Abb. 6.1 für den Grundzustand illustriert. Die zweite Transformation U_r wird so gewählt, daß sie der Wellenfunktion ein abgeschwächtes Spiegelbild überlagert, wie in Abb. 6.2 dargestellt. Der na-

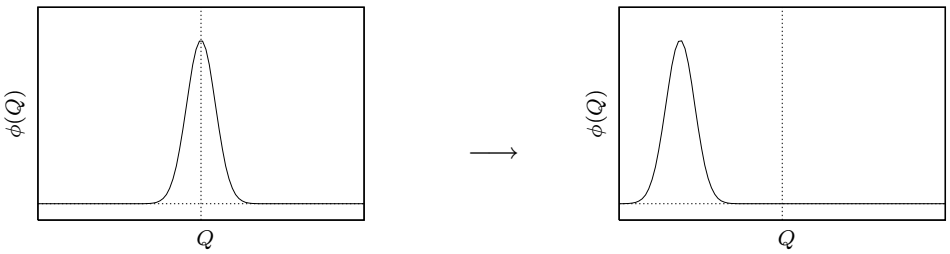

Abbildung 6.1: Die Verschiebungstransformation

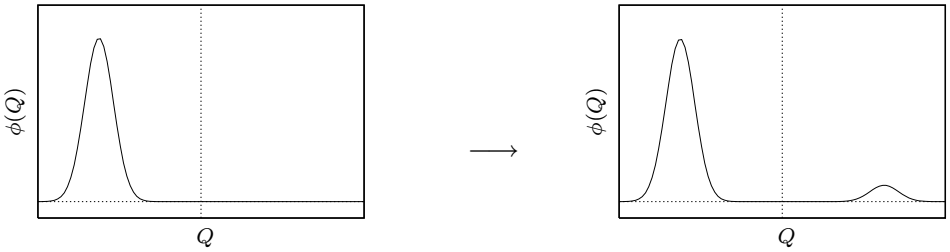

Abbildung 6.2: Die Spiegeltransformation ($\beta > 0$)

heliegende Ansatz $\exp(\beta R_Q)$ führt zu einem nichtunitären Operator. Diesem Mangel kann abgeholfen werden, indem man den Exponenten noch mit einer ungeraden Potenz von Q multipliziert, also $U_r = \exp(\beta Q^{2m+1} R_q)$ setzt. Ist die Verschiebung δ größer als die Breite der Wellenfunktion, so kann Q^{2m-1} näherungsweise als Konstante betrachtet werden, und man gelangt wieder zum ursprünglichen Ansatz $\exp(\beta R_Q)$. Eine Beschreibung dieser Klasse von unitären Reflexionstransformationen befindet sich in [61]. Im folgenden wird die Transformation $U_r(\beta) = e^{S_r(\beta)} = e^{\beta Q R_Q}$ betrachtet, die man für $m = 0$ erhält.

Insgesamt haben wir damit die folgende Transformation für die Zustandsvektoren:

$$|\phi_n^{(p)}\rangle = U_{rd}(\beta,\delta)|\tilde{\phi}_n^{(p)}\rangle = U_r U_d |\tilde{\phi}_n^{(p)}\rangle \approx U_r U_d |n\rangle = e^{\beta Q R_Q} e^{i\delta P}|n\rangle. \tag{6.1}$$

Dem entspricht für den Hamiltonoperator die Transformation

$$\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)} = T : H_{\mathrm{FG}}^{(p)} = U_d^\dagger U_r^\dagger H_{\mathrm{FG}}^{(p)} U_r U_d; \tag{6.2}$$

hier wird also zuerst die Spiegelung und dann die Verschiebung ausgeführt (daher der Name „Spiegel-Verschiebungs(SV)-Transformation“). Die Transformationsparameter β und δ sind im allgemeinen für die beiden Paritäten verschieden.

6.2 Ausführung der Transformation

Um den transformierten Hamiltonoperator $\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ zu bestimmen, betrachtet man zunächst, welche Wirkung die beiden Teiltransformationen U_d und U_r, aus denen sich $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ zusammensetzt, jeweils für sich auf die elementaren Oszillatoroperatoren P, Q und R_Q haben, und setzt dann beide Transformationen zur Gesamttransformation U_{rd} zusammen.

6.2.1 Die Spiegeltransformation

Die fundamentalen Kommutatoren der Spiegeltransformation ($S_r = \beta Q R_Q$) lauten

$$[Q, S_r] = 2\beta Q^2 R_Q, \tag{6.3a}$$
$$[P, S_r] = -i\beta R_Q + 2\beta^2 Q P R_Q, \tag{6.3b}$$
$$[R_Q, S_r] = -2\beta Q. \tag{6.3c}$$

Die Berechnung der transformierten Operatoren $T_r : P$, $T_r : Q$ und $T_r : R_Q$ mit Hilfe der Kommutatorentwicklung (5.9) ist aufwendig. Stattdessen nutzen wir die Tatsache, daß die Exponentialreihe für e^{S_r} exakt aufsummiert werden kann:

$$\begin{aligned} U_r(\beta) = e^{S_r(\beta)} &= 1 + \frac{1}{1!}\beta Q R_Q + \frac{1}{2!}\beta^2 (Q R_Q)^2 + \frac{1}{3!}\beta^3 (Q R_Q)^3 + \dots \\ &= \cos(\beta Q) + \sin(\beta Q) R_Q. \end{aligned} \tag{6.4}$$

Die Anwendung dieser Transformation auf die elementaren Operatoren des Oszillators ergibt

$$\begin{aligned}
T_r : Q &= e^{-\beta Q R_Q} Q e^{\beta Q R_Q} \\
&= \big(\cos(\beta Q) - \sin(\beta Q) R_Q\big) Q \big(\cos(\beta Q) + \sin(\beta Q) R_Q\big) \\
&= \cos(2\beta Q) Q + \sin(2\beta Q) Q R_Q = e^{-2\beta Q R_Q} Q \qquad (6.5a) \\
T_r : P &= e^{-\beta Q R_Q} P e^{\beta Q R_Q} \\
&= \big(\cos(\beta Q) - \sin(\beta Q) R_Q\big) P \big(\cos(\beta Q) + \sin(\beta Q) R_Q\big) \\
&= \cos(2\beta Q) P + \sin(2\beta Q) P R_Q - i\beta \cos(2\beta Q) R_Q + i\beta \sin(2\beta Q) \\
&= e^{-2\beta Q R_Q} (P - i\beta R_Q) \qquad (6.5b) \\
T_r : R_Q &= e^{-\beta Q R_Q} R_Q e^{\beta Q R_Q} \\
&= \big(\cos(\beta Q) - \sin(\beta Q) R_Q\big) R_Q \big(\cos(\beta Q) + \sin(\beta Q) R_Q\big) \\
&= \cos(2\beta Q) R_Q - \sin(2\beta Q) = e^{-2\beta Q R_Q} R_Q. \qquad (6.5c)
\end{aligned}$$

Bei der Herleitung von (6.5b) wurde von der Beziehung $[P, f(Q)] = -i\frac{d}{dQ} f(Q)$ für beliebige Funktionen $f(Q)$ Gebrauch gemacht.

6.2.2 Die Verschiebungstransformation

Für die Verschiebungstransformation hat man die folgenden Kommutatoren ($S_d = i\delta P$)

$$\begin{aligned}
[P, S_d] &= [[P, S_d], S_d] = \cdots = 0 \qquad (6.6a) \\
[Q, S_d] &= -\delta, [[Q, S_d], S_d] = \cdots = 0 \qquad (6.6b) \\
[R_Q, S_d] &= -2i\delta P R_Q, [[R_Q, S_d], S_d] = (-2i\delta P)^2 R_Q, \ldots \qquad (6.6c)
\end{aligned}$$

Aus Formel (5.9) ergibt sich dann für die Transformation der elementaren Operatoren

$$\begin{aligned}
T_d : P &= P \qquad (6.7a) \\
T_d : Q &= Q - \delta \qquad (6.7b) \\
T_d : R_Q &= e^{-2i\delta P} R_Q. \qquad (6.7c)
\end{aligned}$$

In der Literatur wird die Verschiebungstransformation häufig allein angewandt. Diese Transformation wird in Kapitel 8 genauer diskutiert.

6.2.3 Die Gesamttransformation

Der mit der Gesamttransformation transformierte Hamiltonoperator $\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ ergibt sich nun aus $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ durch sukzessive Anwendung der beiden Einzeltransformationen:

$$\begin{aligned}
T_r : H_{\mathrm{FG}}^{(p)} = &\frac{1}{2}\big(P^2 + Q^2 - 1 + \beta^2\big) - i\beta P R_Q \\
&+ D\cos(2\beta Q) Q + D\sin(2\beta Q) Q R_Q
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&- pT\cos(2\beta Q)R_Q + pT\sin(2\beta Q) && (6.8)\\
\tilde{H}^{(p)}_{\mathrm{FG}} &= T_d : T_r : H^{(p)}_{\mathrm{FG}}\\
&= \frac{1}{2}\big(P^2 + Q^2 - 1 + \beta^2 + \delta^2\big) - \delta Q - i\beta e^{-2i\delta P} P R_Q\\
&\quad + D\cos\big(2\beta(Q-\delta)\big)(Q-\delta) + D\sin\big(2\beta(Q-\delta)\big)(Q-\delta)e^{-2i\delta P}R_Q\\
&\quad - pT\cos\big(2\beta(Q-\delta)\big)e^{-2i\delta P}R_Q + pT\sin\big(2\beta(Q-\delta)\big). && (6.9)
\end{aligned}
$$

Statt als Produkt $U_{rd}(\beta,\delta) = U_r(\beta)U_d(\delta)$ läßt sich U_{rd} – wie jeder unitäre Operator – auch in Exponentialform darstellen:

$$
U_{rd}(\beta,\delta) = e^{S_{rd}(\beta,\delta)}, \qquad S^\dagger_{rd}(\beta,\delta) = -S_{rd}(\beta,\delta). \tag{6.10}
$$

Der Operator $S_{rd}(\beta,\delta)$ kann nicht in geschlossener Form als Funktion von β und δ dargestellt werden, besitzt jedoch für kleine β und δ eine Reihenentwicklung:

$$
S_{rd}(\beta,\delta) = S_r(\beta) + S_d(\delta) + \frac{1}{2}[S_r(\beta), S_d(\delta)] + \dots \tag{6.11}
$$

Vernachlässigt man hier alle Glieder zweiter und höherer Ordnung in β und δ, betrachtet man also den Operator $\exp(\beta Q R_Q + i\delta P)$, so erhält man eine Transformation, die der Fröhlich-Transformation in der Theorie der Supraleitung entspricht. In dieser Näherung ist das Produkt $U_r U_d$ von der Reihenfolge der Faktoren unabhängig. Berücksichtigt man jedoch auch die höheren Terme, so gilt $U_r U_d \neq U_d U_r$, genauer

$$
U_r(\beta)U_d(\delta) = U_d(\delta)U_r(\beta)\exp\big([S_r(\beta), S_d(\delta)] + \dots\big). \tag{6.12}
$$

Für kleine Parameterwerte ist also die SV-Transformation zur Fröhlich-Transformation äquivalent; jedoch hat die SV-Transformation den Vorteil, daß sie sich in geschlossener Form darstellen läßt, während die Fröhlich-Transformation nicht geschlossen darstellbar ist, sondern sich nur als Reihenentwicklung angeben läßt.

Für numerische Rechnungen sind die Matrixelemente von $\tilde{H}^{(p)}_{\mathrm{FG}}$ bezüglich der Basis der Operatorzustände $|n\rangle$ von Bedeutung. Diese lassen sich mit Hilfe der verallgemeinerten Laguerre-Polynome in geschlossener Form darstellen. Die Rechnung ist im Anhang C ausgeführt. Das Ergebnis lautet

$$
\begin{aligned}
\langle m|\tilde{H}^{(p)}_{\mathrm{FG}}|n\rangle &= \big(m + \frac{1}{2}(\beta^2+\delta^2)\big)\delta_{m,n} - \frac{\delta}{\sqrt{2}}\big(\sqrt{m}\delta_{m-1,n} + \sqrt{n}\delta_{m+1,n}\big)\\
&\quad + (-1)^n\frac{\beta}{\sqrt{2}}e^{-\delta^2}\Bigg\{\sqrt{\frac{m!}{n!}}(-\sqrt{2}\delta)^{n-m+1}L_m^{(n-m+1)}(2\delta^2)\\
&\qquad - \sqrt{\frac{n!}{m!}}(\sqrt{2}\delta)^{m-n+1}L_n^{(m-n+1)}(2\delta^2)\Bigg\}\\
&\quad + De^{-\beta^2}\Re\Bigg\{e^{-2i\beta\delta}\Bigg[\sqrt{\frac{m!}{2n!}}(\sqrt{2}i\beta)^{n-m+1}L_m^{(n-m+1)}(2\beta^2)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\qquad\qquad + \sqrt{\frac{n!}{2m!}}(\sqrt{2}i\beta)^{m-n+1}L_{n-1}^{(m-n+1)}(2\beta^2) \\
&\qquad\qquad - \delta\sqrt{\frac{m!}{n!}}(\sqrt{2}i\beta)^{n-m}L_m^{(n-m)}(2\beta^2)\Big]\Big\} \\
&+ pTe^{-\beta^2}\Im\Big\{e^{-2i\beta\delta}\sqrt{\frac{m!}{n!}}(\sqrt{2}i\beta)^{n-m}L_m^{(n-m)}(2\beta^2)\Big\} \\
&- (-1)^n pTe^{-(\beta^2+\delta^2)} \\
&\quad \times \Re\Big\{\sqrt{\frac{m!}{n!}}\big(-\sqrt{2}(\delta - i\beta)\big)^{n-m}L_m^{(n-m)}\big(2(\beta^2+\delta^2)\big)\Big\} \\
&+ (-1)^n De^{-(\beta^2+\delta^2)} \\
&\quad \times \Im\Big\{\sqrt{\frac{m!}{2n!}}\big(-\sqrt{2}(\delta - i\beta)\big)^{n-m+1}L_m^{(n-m+1)}\big(2(\beta^2+\delta^2)\big) \\
&\qquad + \sqrt{\frac{n!}{2m!}}\big(\sqrt{2}(\delta + i\beta)\big)^{m-n+1}L_{n-1}^{(m-n+1)}\big(2(\beta^2+\delta^2)\big) \\
&\qquad + \delta\sqrt{\frac{m!}{n!}}\big(-\sqrt{2}(\delta - i\beta)\big)^{n-m}L_m^{(n-m)}\big(2(\beta^2+\delta^2)\big)\Big\}.
\end{aligned}
\tag{6.13}
$$

Für $m = n$ erhält man den Energieerwartungswert von $\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ im Zustand $|m\rangle$:

$$
\begin{aligned}
E_m^{(p)}(\beta,\delta) = \langle m|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}|m\rangle &= m + \frac{1}{2}(\beta^2+\delta^2) \\
&- (-1)^m\beta\delta e^{-\delta^2}\big[L_m^{(1)}(2\delta^2) + L_{m-1}^{(1)}(2\delta^2)\big] \\
&+ D\beta e^{-\beta^2}\sin(2\beta\delta)\big[L_m^{(1)}(2\beta^2) + L_{m-1}^{(1)}(2\beta^2)\big] \\
&- D\delta e^{-\beta^2}\cos(2\beta\delta)L_m^{(0)}(2\beta^2) \\
&- pTe^{-\beta^2}\sin(2\beta\delta)L_m^{(0)}(2\beta^2) \\
&- (-1)^m pTe^{-(\beta^2+\delta^2)}L_m^{(0)}\big(2(\beta^2+\delta^2)\big) \\
&+ (-1)^m D\beta e^{-(\beta^2+\delta^2)}\big[L_m^{(1)}\big(2(\beta^2+\delta^2)\big) + L_{m-1}^{(1)}\big(2(\beta^2+\delta^2)\big)\big].
\end{aligned}
\tag{6.14}
$$

Zur Berechnung der Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz $z(t)$ benötigt man noch die Skalarprodukte

$$
\begin{aligned}
\langle\phi_n^{(p)}|\Phi(0)\rangle &= \langle n|U_d(\delta^{(p)})^\dagger U_r(\beta^{(p)})^\dagger|0\rangle \\
&= \langle n|\exp(-i\delta^{(p)}P)\exp(-\beta^{(p)}QR_Q)|0\rangle
\end{aligned}
\tag{6.15}
$$

und

$$
\begin{aligned}
\langle\phi_m^{(+1)}|\phi_n^{(-1)}\rangle &= \langle m|U_d(\delta^{(+1)})^\dagger U_r(\beta^{(+1)})^\dagger U_r(\beta^{(-1)})U_d(\delta^{(-1)})|n\rangle \\
&= \langle m|\exp(-i\delta^{(+1)}P)\exp\big((\beta^{(-1)}-\beta^{(+1)})QR_Q\big) \\
&\quad \times \exp(i\delta^{(-1)}P)|n\rangle
\end{aligned}
\tag{6.16}
$$

(siehe Abschnitt 3.3). Beide haben die allgemeine Form

$$\langle m|e^{i\delta_1 P}e^{\beta Q R_Q}e^{i\delta_2 P}|n\rangle. \tag{6.17}$$

Diese Matrixelemente lassen sich – wie die von $H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ – in geschlossener Form darstellen, was in Anhang D ausgeführt ist. Das Ergebnis lautet

$$\begin{aligned}
&\langle m|e^{i\delta_1 P}e^{\beta Q R_Q}e^{i\delta_2 P}|n\rangle = \\
&\qquad \sqrt{\frac{m!}{n!}}\,\Re\Bigg\{e^{i(\delta_1-\delta_2)\beta/2}e^{-[(\delta_1+\delta_2)^2+\beta^2]/2}\left(\frac{-\delta_1-\delta_2+i\beta}{\sqrt{2}}\right)^{n-m} \\
&\qquad\qquad\qquad \times L_m^{(n-m)}\big(-[(\delta_1+\delta_2)^2+\beta^2]\big)\Bigg\} \\
&\quad + \sqrt{\frac{m!}{n!}}(-1)^n\Im\Bigg\{e^{i(\delta_1+\delta_2)\beta/2}e^{-[(\delta_1-\delta_2)^2+\beta^2]/2}\left(\frac{-\delta_1+\delta_2+i\beta}{\sqrt{2}}\right)^{n-m} \\
&\qquad\qquad\qquad \times L_m^{(n-m)}\big(-[(\delta_1-\delta_2)^2+\beta^2]\big)\Bigg\}.
\end{aligned} \tag{6.18}$$

6.3 Der Fall kleiner Kopplung ($D \ll 1$, Transfer T beliebig)

Für $D = 0$ ist der Hamiltonoperator diagonal, da die Eigenfunktionen von $P^2 + Q^2$ zugleich solche von R_Q sind. Daher nehmen hier die Transformationsparameter die Werte $\beta = \delta = 0$ an, für die die Transformation $U_{rd}(\beta, \delta)$ in die Identität übergeht. Für kleine Werte von D wird man erwarten, daß auch β und δ klein bleiben und man $\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ nach D, β und δ entwickeln kann. Die Entwicklung bis zu den linearen Gliedern ergibt

$$\begin{aligned}
\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)} &= \frac{1}{2}(P^2 + Q^2 - 2\delta Q - 2i\beta P R_Q) \\
&\quad + DQ - pTR_Q + 2i\delta pTPR_Q + 2pT\beta Q \\
&\quad + O(\delta^2) + O(\beta^2) + O(\beta\delta) + O(\delta D) + O(\beta D) + O(\delta^2)T + O(\beta^2)T \\
&= \frac{1}{2}(P^2 + Q^2) + (D - \delta + 2pT\beta)\,Q + i\,(2\delta pT - \beta)\,PR_Q - pTR_Q \\
&\quad + O(\delta^2) + O(\beta^2) + O(\beta\delta) + O(\delta D) + O(\beta D) + O(\delta^2)T + O(\beta^2)T.
\end{aligned} \tag{6.19}$$

Für

$$\beta = \frac{2pTD}{1-4T^2}, \qquad \delta = \frac{D}{1-4T^2} \tag{6.20}$$

verschwinden die linearen Terme. Für diese Wahl von β und δ erfüllt die Transformation die Fröhlich-Bedingung

$$[H_1, S_{rd}(\beta,\delta)] \approx [H_1, S_r(\beta) + S_d(\delta)] = -W_1, \tag{6.21}$$

wenn man $H_1 = \frac{1}{2}(P^2 + Q^2 - 1) - pTR_Q$ als ungestörten Hamiltonoperator und den Kopplungsterm $W_1 = DQ$ als Störung betrachtet.

Der Diagonalteil von $\tilde{H}^{(p)}_{\mathrm{FG}}$ ist dann korrekt bis einschließlich zweiter Ordnung in D; die Diagonalelemente entsprechen also den störungstheoretischen Energieeigenwerten zweiter Ordnung in D:

$$E_n^{(p)} = n - (-1)^n pT + \left((-1)^n(2n+1)pT - \frac{1}{2}\right)\frac{D^2}{1-4T^2} + O(D^4). \quad (6.22)$$

Dies gilt für alle Zustände (nicht nur den Grundzustand) und für alle Werte von T, außer in der Nähe der Stelle $T = \frac{1}{2}$, wo sich der Oszillator in Resonanz mit der Energiedifferenz $2T$ der Eigenzustände des freien Exzitons befindet.

6.4 Der Fall großen Transfers und endlicher Kopplung ($T \gg 1$, $D^2 \ll T$)

Aus Gleichung (6.22) ist zu erkennen, daß für großen Transfer ($T \gg 1$) die Bedingung $D \ll 1$ durch die schwächere Bedingung $D^2 \ll T$ ersetzt werden kann; die Parameter β und δ sind dann immer noch klein und nehmen näherungsweise die Werte

$$\beta = -\frac{D}{2pT}, \qquad \delta = -\frac{D}{4T^2} \quad (6.23)$$

an. Die Energieeigenwerte, bis einschließlich Ordnung D^2/T, lauten

$$\begin{aligned} E_n^{(p)} = n - (-1)^n pT - \frac{(-1)^n(n+1/2)D^2}{2pT} \\ + \big(1 - (4n+2)D\big)\frac{D^2}{8T^2} + O\big(D(D/T)^3\big) \end{aligned} \quad (6.24)$$

(siehe [62]).

6.5 Der Fall kleinen Transfers ($T \ll 1$, Kopplung D beliebig)

Der Fall kleinen Transfers ($T \ll 1$) wurde in der Arbeit von Wagner [61] behandelt. Das dort angewandte Verfahren ist äquivalent dazu, in der Spiegel-Verschiebungs-Transformation $\delta = D$ zu setzen und nur β zu variieren. Unter diesen Bedingungen ist die Grundzustandsenergie minimal für

$$\delta = D, \qquad \beta = \frac{2pTD}{4D^4 + 6D^2 + 1}; \quad (6.25)$$

in den Grenzfällen $D \ll 1$ und $D \gg 1$ wird für diese Parameterwerte auch die Nichtdiagonalität des Hamiltonoperators stark reduziert. Das bis zur zweiten Ordnung in T exakte analytische Resultat wurde durch Störungstheorie von

Wagner [61] und auf andere Art und Weise von Rapp [63] gefunden. Für den Grundzustand ist es von der Form

$$E_0^{(p)} = -\frac{1}{2}D^2 - e^{-D^2}pT - e^{-2D^2}\big(\mathrm{Ei}(2D^2) - \gamma - \ln(2D^2)\big)T^2 + O(T^3), \tag{6.26}$$

wobei $\gamma = 0{,}577215\ldots$ die Euler-Mascheroni-Konstante (siehe [56], S. xxx) und

$$\mathrm{Ei}(z) = \gamma + \ln z + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n\,n!} \tag{6.27}$$

die Exponentialintegralfunktion ([56], S. 935) bezeichnet. Für die angeregten Zustände können die Energiewerte störungstheoretisch auf ähnliche Weise bestimmt werden.

Es soll nun gezeigt werden, daß die SV-Transformation in der Lage ist, dieses analytische Ergebnis sowohl für kleine ($D \ll 1$) als auch für große ($D \gg 1$) Kopplungen zu reproduzieren, wenn die Parameter in der Form (6.25) gewählt werden.

Für kleine Kopplung ($D \ll 1$ und $T \ll 1$) geht (6.25) über in $\beta = 2pTD + O(T^3)$, was mit Gleichung (6.20) konsistent ist. Entwickelt man die störungstheoretische Grundzustandsenergie (6.26) nach D, so erhält man

$$E_0^{(p)} = -\frac{1}{2}D^2 - (1 - D^2)pT - 2D^2T^2 + O(T^3) + O(T^4). \tag{6.28}$$

Dies stimmt bis zur zweiten Ordnung in D und T einschließlich mit dem Ergebnis aus (6.22) überein.

Für große Kopplung ($D \gg 1$, $T \ll 1$) geht (6.25) über in $\beta = \frac{1}{2}pT/D^3$. Der Ausdruck (6.14) für die Grundzustandsenergie ergibt dann

$$E_0^{(p)} = -\frac{1}{2}D^2 - e^{-D^2}pT - \frac{T^2}{2D^2} + O(T^2/D^4) + O(T^3). \tag{6.29}$$

Das gleiche Ergebnis erhält man aus (6.26) mit Hilfe der asymptotischen Darstellung des Exponentialintegrals

$$\mathrm{Ei}(z) = \frac{e^z}{z}\big(1 + O(z^{-1})\big). \tag{6.30}$$

Ein wesentliches Merkmal des Ausdrucks (6.29) für die Grundzustandsenergie im Fall $D \gg 1$ ist, daß der Debye-Waller-Faktor e^{-D^2}, der im linearen Glied in T auftritt, im quadratischen Term fehlt. Diese Debye-Waller-Eigenartigkeit (Debye-Waller peculiarity) wurde erstmals in der Arbeit von Wagner [61] beschrieben. Sie bewirkt, daß für hinreichend große Kopplung D das T^2-Glied in (6.29) größer ist als das lineare Glied. Aus diesem Grund ist es inkonsistent, in der störungstheoretischen Entwicklung der Eigenenergien nur das lineare Glied mitzunehmen.

6.6 Der allgemeine Fall (D und T beliebig)

Im allgemeinen Fall ist es das Ziel, die Parameter β und δ so zu wählen, daß der transformierte Hamiltonoperator (6.9) möglichst diagonal wird. Im Prinzip könnte man β und δ durch numerische Optimierung bestimmen, etwa indem man die Grundzustandsenergie (Ausdruck (6.14) für $m = 0$) minimiert. Da wir hier jedoch durch eine einheitliche Wahl von β und δ alle Zustände näherungsweise diagonalisieren wollen, wird im folgenden eine andere Strategie verfolgt: Wir betrachten die beiden Ausdrücke (6.20) und (6.25), die in den Grenzfällen $T \to \infty$ bzw. $T \to 0$ gültig sind, und wählen den ersten für Werte von T oberhalb, den zweiten unterhalb eines kritischen Wertes T_c. Für ein gegebenes D ist die exakte Lage von T_c als der T-Wert definiert, bei dem die Parameter β und δ ihr Vorzeichen wechseln, wenn im jeweiligen Paritätsunterraum die Grundzustandsenergie minimiert wird. Für kleine D-Werte ($D < \frac{1}{2}$) gilt $T_c \approx \frac{1}{2}$, für größere D-Werte ($D > 1$) wächst T_c an ($D = 0{,}5$: $T_c \approx 0{,}7$; $D = 1$: $T_c \approx 1{,}0$; $D = 2$: $T_c \approx 2{,}5$; $D = 4$: $T_c \approx 8$). Da in dem Übergangsbereich mittleren Transfers jedoch beide Ausdrücke qualitativ ähnliche Ergebnisse liefern, ist der exakte Wert von T_c nicht entscheidend, so daß es genügt, einen einfachen analytischen Ansatz für T_c als Funktion von D anzunehmen. Außerdem wird aus rechnerischen Gründen der abrupte Vorzeichenwechsel von β und δ an der Stelle T_c durch einen glatten Übergang ersetzt.

Dadurch haben wir für β und δ die Ausdrücke

$$\begin{aligned}\beta = pTD\Bigg\{&\frac{1-4T^2}{\epsilon^2+(1-4T^2)^2}\big[1+\tanh\big(\alpha(T-T_c)\big)\big]\\ &+\frac{1}{4D^4+6D^2+1}\big[1-\tanh\big(\alpha(T-T_c)\big)\big]\Bigg\} \qquad (6.31)\\ \delta = \frac{D}{2}\Bigg\{&\frac{1-4T^2}{\epsilon^2+(1-4T^2)^2}\big[1+\tanh\big(\alpha(T-T_c)\big)\big]\\ &+\big[1-\tanh\big(\alpha(T-T_c)\big)\big]\Bigg\} \qquad (6.32)\\ \alpha = \frac{20}{D};\qquad \epsilon = 0{,}1;\qquad T_c = \frac{1}{2}(D^2+1). \qquad (6.33)\end{aligned}$$

Diese Werte von β und δ sind in Abb. 6.3 für $D = 1$ dargestellt. Für andere Werte von D ist das Verhalten von β und δ qualitativ ähnlich.

Abb. 6.4 bis 6.8 zeigen die Genauigkeit der mit der SV-Transformation gewonnenen Energieeigenwerte, im Vergleich mit den exakten numerischen Werten, als Funktion von T für $D = 0{,}25$ (Abb. 6.4), $D = 0{,}5$ (Abb. 6.5), $D = 1$ (Abb. 6.6), $D = 2$ (Abb. 6.7) und $D = 4$ (Abb. 6.8). In der Nähe der kritischen Stelle T_c treten größere Abweichungen auf; dagegen nähern sich in ausreichendem Abstand sowohl oberhalb als auch unterhalb von T_c die Werte aus der unitären Transformation den exakten Werten für alle Quantenzahlen an.

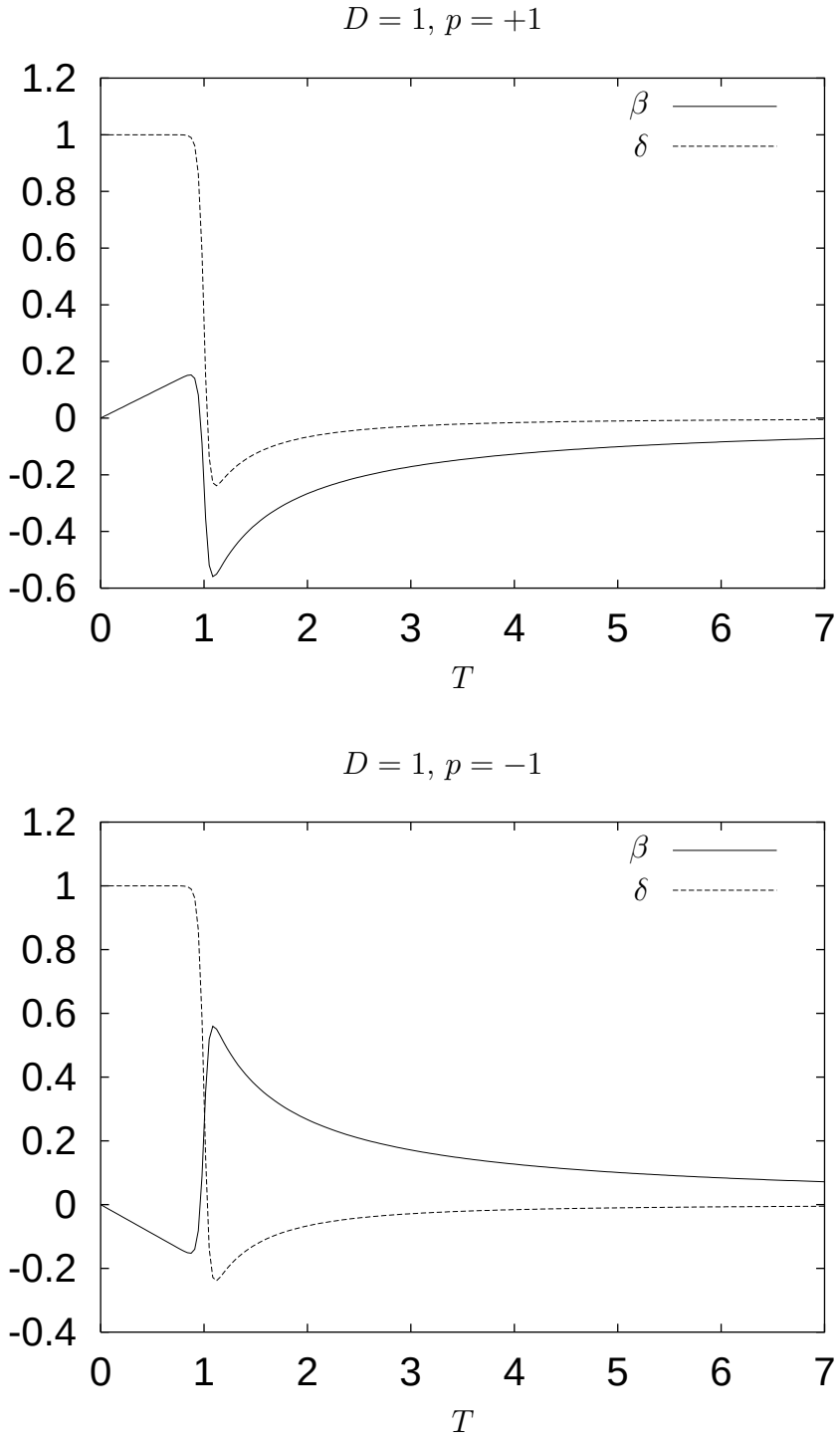

Abbildung 6.3: Die Parameter β und δ der SV-Transformation als Funktion von T für $D = 1$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten).

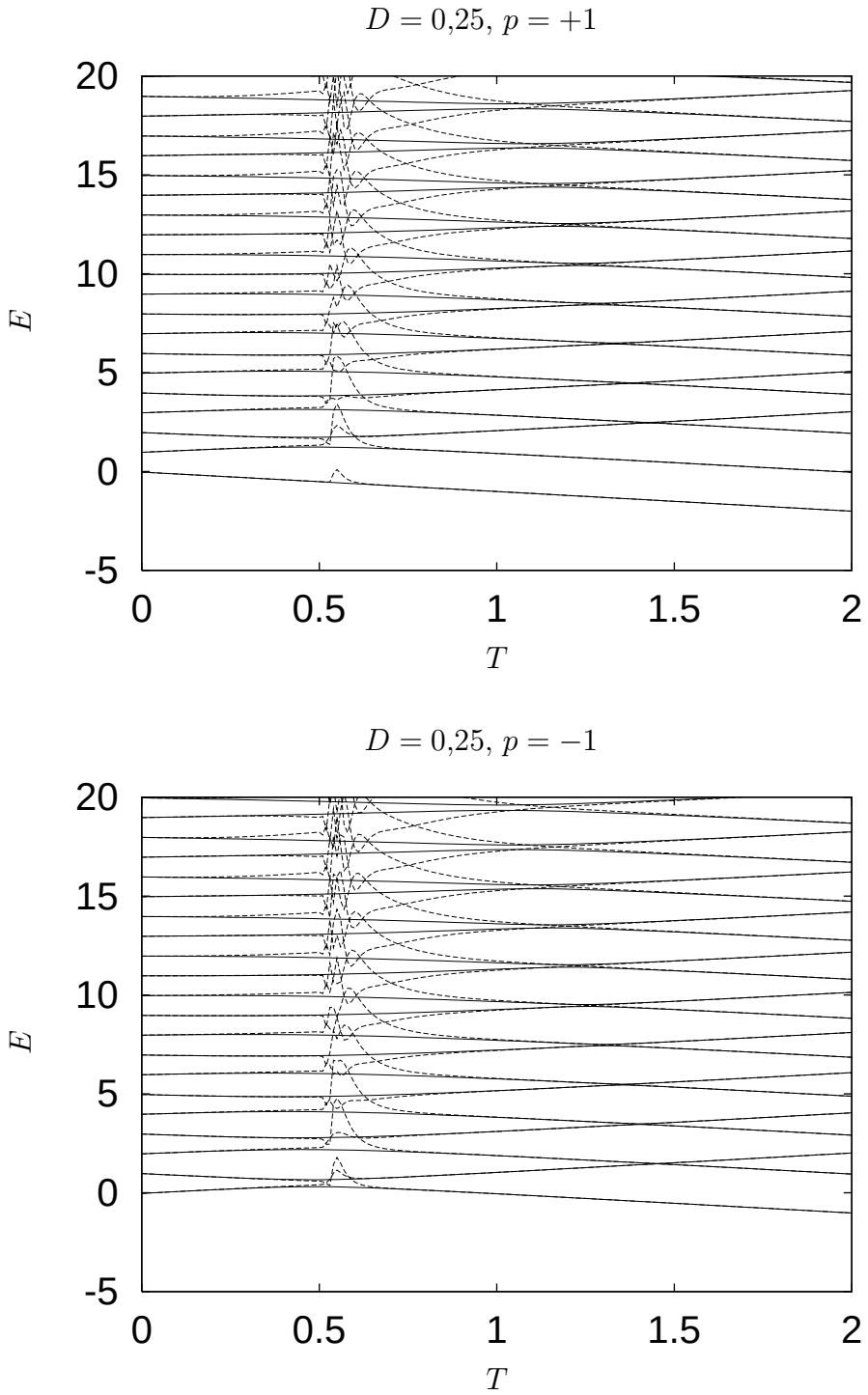

Abbildung 6.4: Vergleich der exakten numerischen Energieeigenwerte (durchgezogene Linien) mit den aus der SV-Transformation gewonnenen Näherungswerten (gestrichelte Linien) als Funktion von T für $D = 0{,}25$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten).

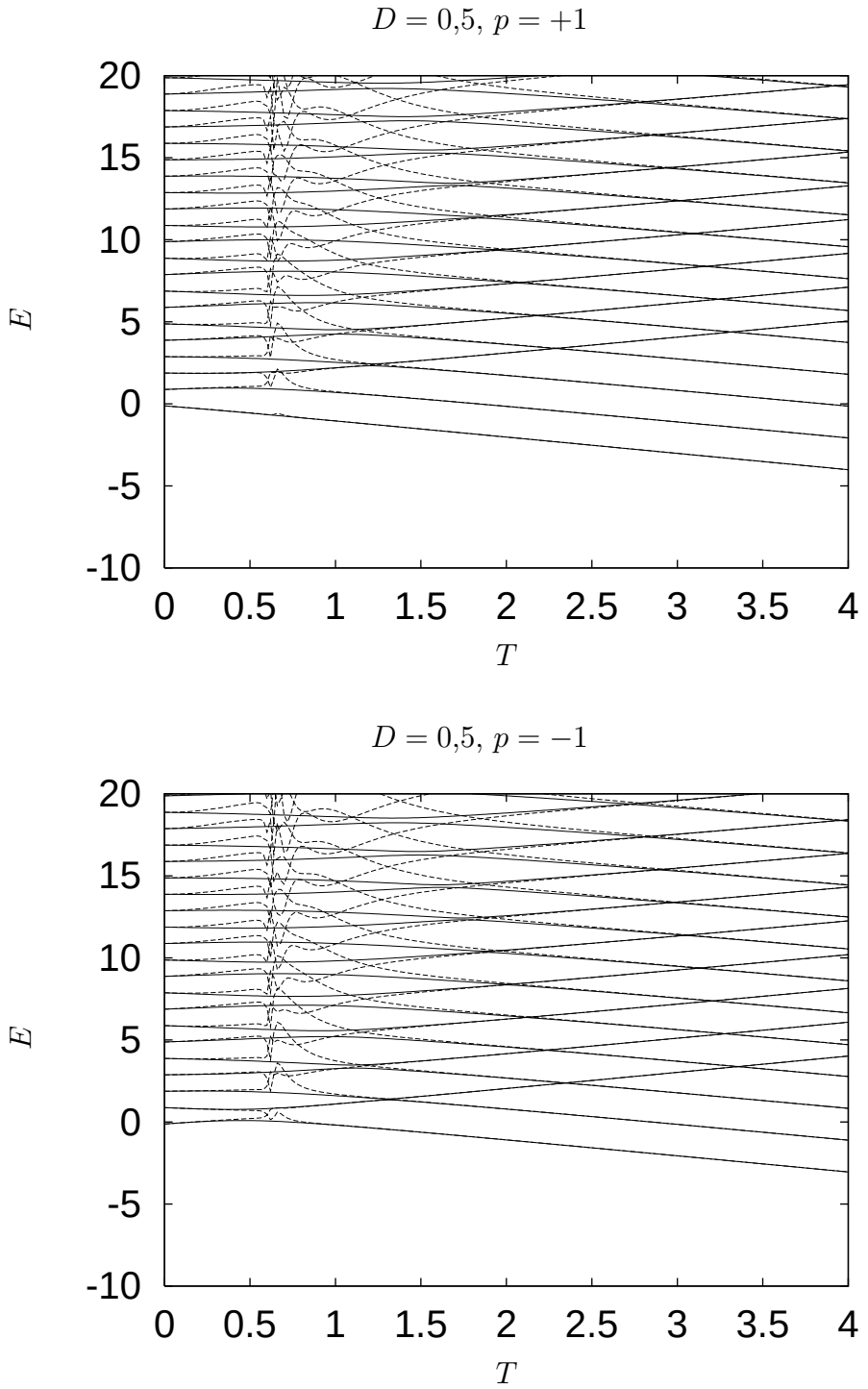

Abbildung 6.5: Vergleich der exakten numerischen Energieeigenwerte (durchgezogene Linien) mit den aus der SV-Transformation gewonnenen Näherungswerten (gestrichelte Linien) als Funktion von T für $D = 0{,}5$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten).

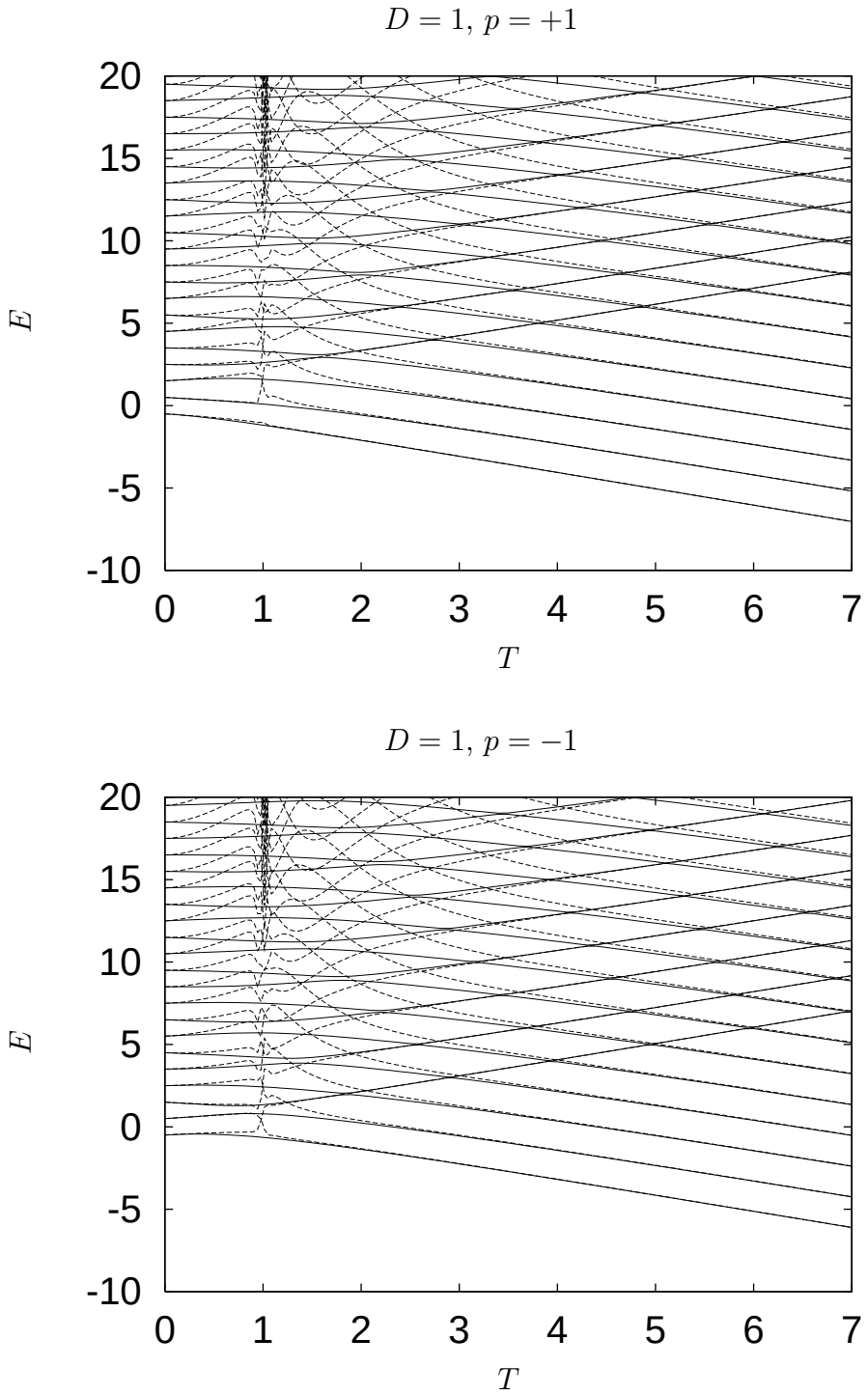

Abbildung 6.6: Vergleich der exakten numerischen Energieeigenwerte (durchgezogene Linien) mit den aus der SV-Transformation gewonnenen Näherungswerten (gestrichelte Linien) als Funktion von T für $D = 1$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten).

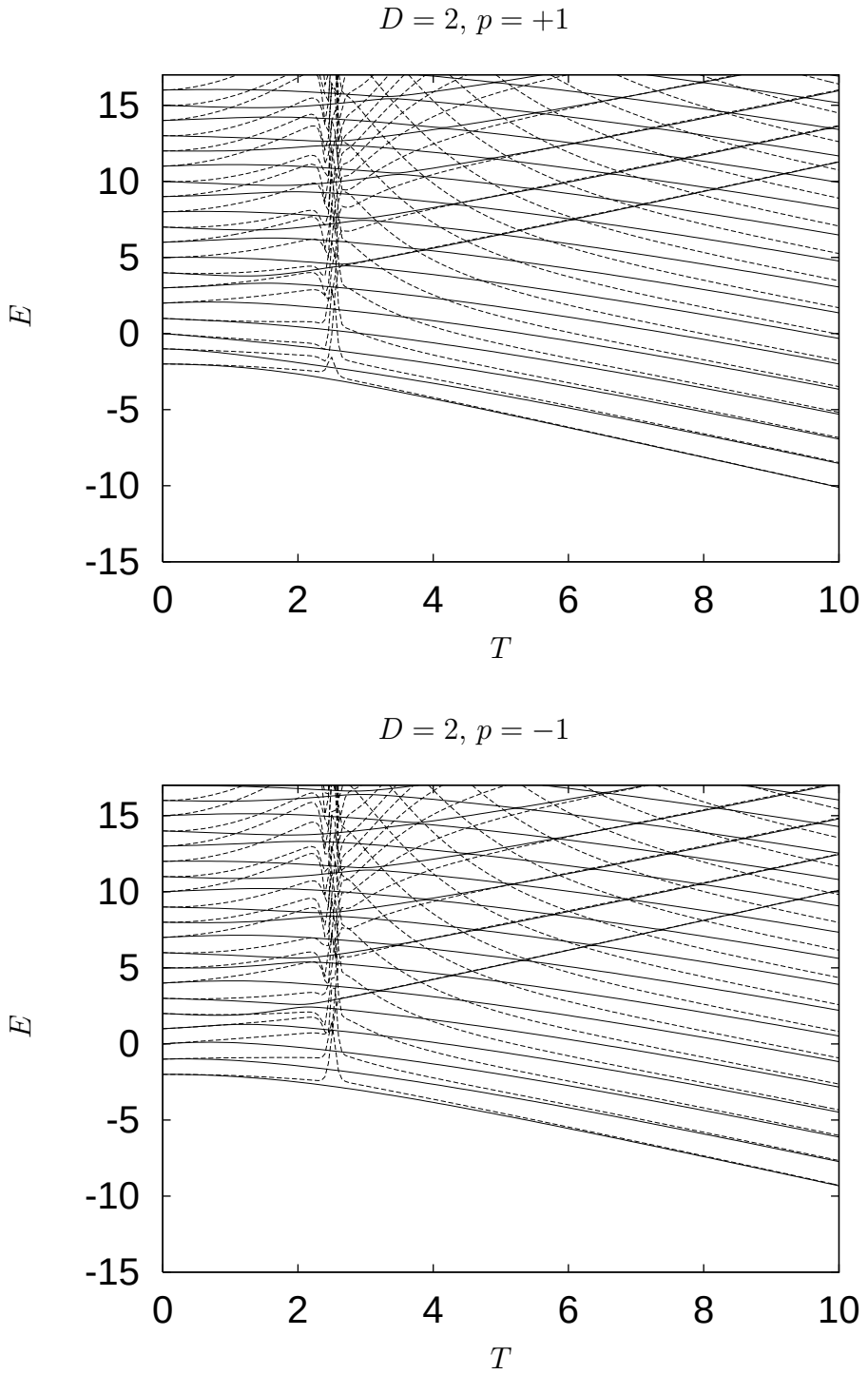

Abbildung 6.7: Vergleich der exakten numerischen Energieeigenwerte (durchgezogene Linien) mit den aus der SV-Transformation gewonnenen Näherungswerten (gestrichelte Linien) als Funktion von T für $D = 2$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten).

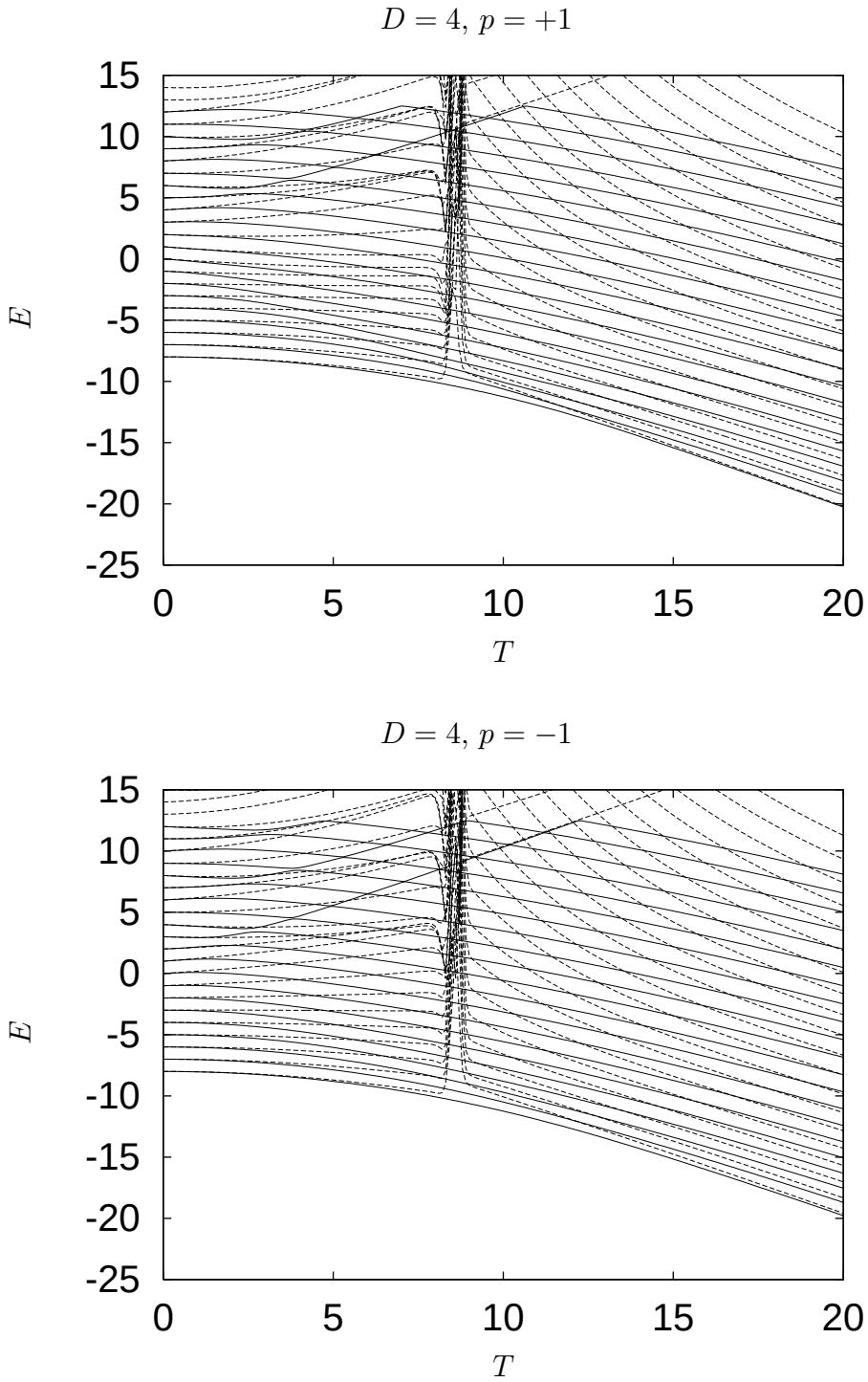

Abbildung 6.8: Vergleich der exakten numerischen Energieeigenwerte (durchgezogene Linien) mit den aus der SV-Transformation gewonnenen Näherungswerten (gestrichelte Linien) als Funktion von T für $D = 4$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten).

6.7 Numerische Ergebnisse für die zeitliche Entwicklung

6.7.1 Der Bereich schwacher Kopplung

Im Bereich schwacher Kopplung ($D = 0{,}5$) ergibt der Vergleich der exakten Eigenenergien mit den genäherten Werten aus der SV-Transformation (Abb. 6.5), daß der SV-Ansatz das analytische Verhalten sowohl für kleinen als auch für großen Transfer T korrekt wiedergibt. Für mittleres T bleibt die Qualität der Diagonalisierung zufriedenstellend, ausgenommen in der Umgebung der kritischen Stelle $T_c = 0{,}7$. Dementsprechend sind auch die Resultate für zeitliche Entwicklung bei der SV-Transformation außerhalb des kritischen Bereichs quantitativ nahezu korrekt, und zwar für Werte des Transfers T sowohl unterhalb (Abb. 6.9 oben und 6.10 oben) als auch oberhalb (Abb. 6.12 oben) des kritischen Wertes $T_c \approx 0{,}7$. Die semiklassische Näherung hingegen zeigt für hinreichend kleinen Transfer ($T = 0{,}1$, siehe Abb. 6.9 unten) ein qualitativ falsches Verhalten: Das Exziton bleibt zu allen Zeiten mit überwiegender Wahrscheinlichkeit am linken Platz (Selbsteinfang). Für größere Werte von T ($T > 0{,}15$) nähert sich die semiklassische Lösung dem exakten Ergebnis an, bleibt jedoch ungenauer als die SV-Lösung. Dies erkennt man, wenn man in Abb. 6.10 und 6.12 jeweils das untere mit dem oberen Schaubild vergleicht. Lediglich an der kritischen Stelle $T = T_c = 0{,}7$ selbst gibt die SV-Transformation ein völlig falsches Bild; hier ist die semiklassische Näherung besser (Abb. 6.11).

6.7.2 Der Bereich mittlerer Kopplung

Im Bereich mittlerer Kopplung ($D = 1$) ergibt der Vergleich der Energieniveaus der SV-Transformation mit den exakten Werten (Abb. 6.6) ein ähnliches Bild wie bei schwacher Kopplung: sowohl für kleine als auch für große T-Werte werden die Energiewerte richtig wiedergegeben; der Übergangsbereich um die kritische Stelle $T_c \approx 1{,}0$ ist allerdings größer geworden. Auch für die zeitliche Entwicklung erhält man ähnliche Verhältnisse wie bei schwacher Kopplung: Während die SV-Transformation das korrekte Verhalten sowohl unterhalb (Abb. 6.13 oben) als auch oberhalb (Abb. 6.15 oben) des kritischen Transfers T_c reproduziert, ergibt die semiklassische Näherung unterhalb von T_c unbefriedigende Ergebnisse (Abb. 6.13 unten); oberhalb von T_c sind die Ergebnisse besser (Abb. 6.15 unten), aber immer noch nicht so gut wie bei der SV-Transformation. Für den Wert $T = 1$, der im kritischen Bereich um T_c liegt, sind die Abweichungen von der exakten Lösung bei der SV-Transformation und der semiklassische Näherung etwa gleich groß (Abb. 6.14).

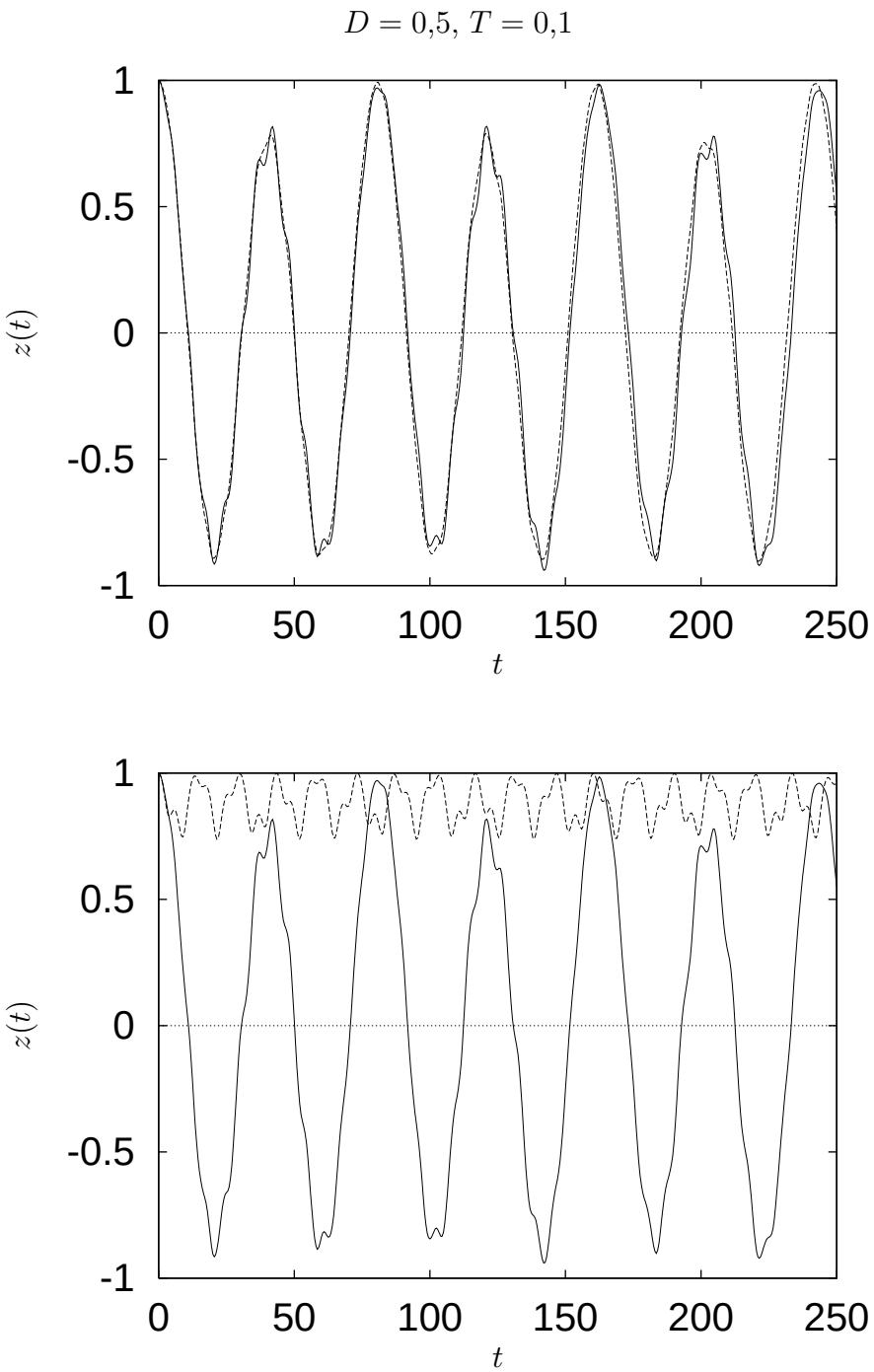

Abbildung 6.9: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der semiklassischen Näherung (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 0{,}5$, Transfer $T = 0{,}1$, $D^2/T = 2{,}5$

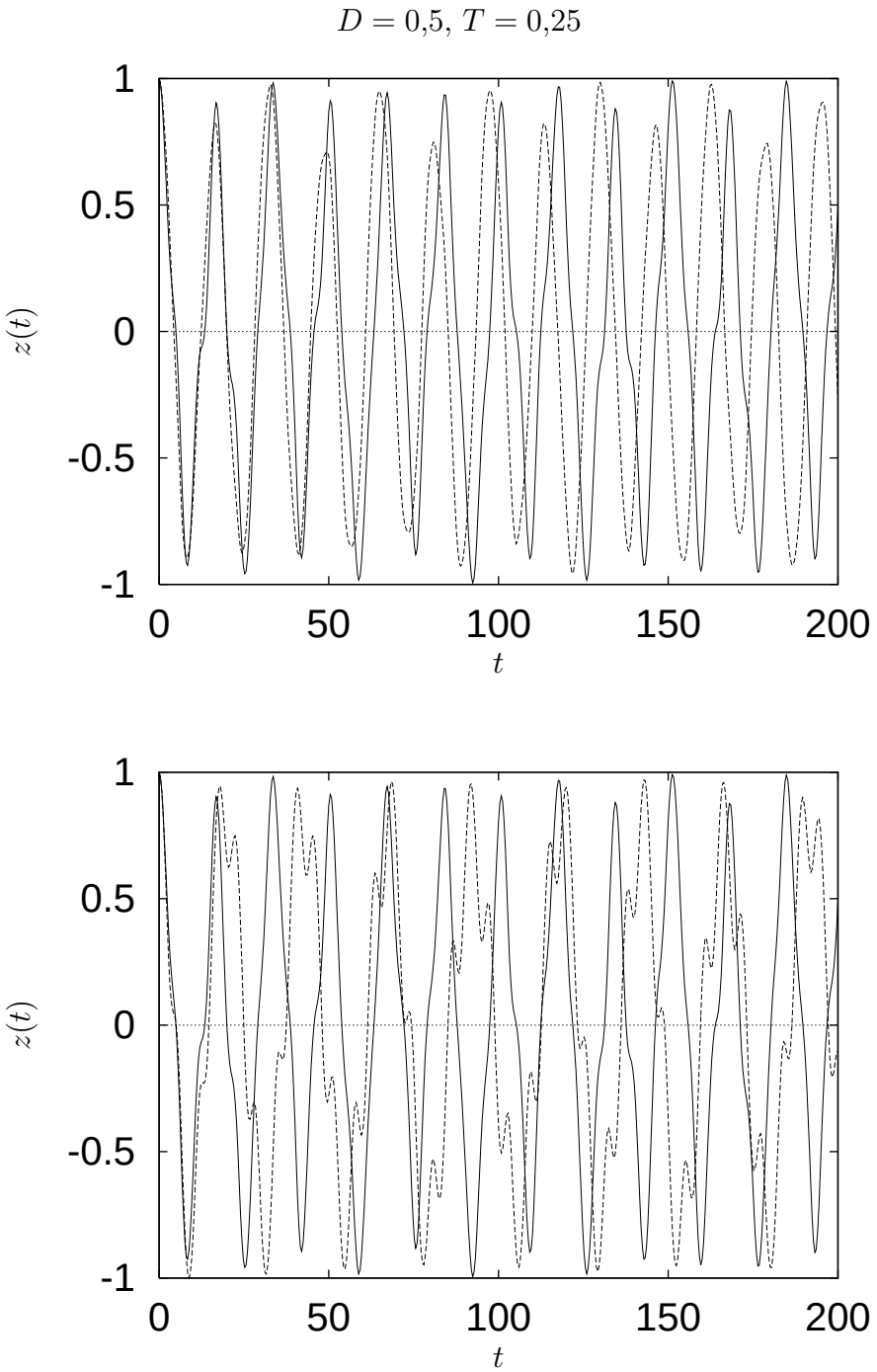

Abbildung 6.10: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der semiklassischen Näherung (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 0{,}5$, Transfer $T = 0{,}25$, $D^2/T = 1$

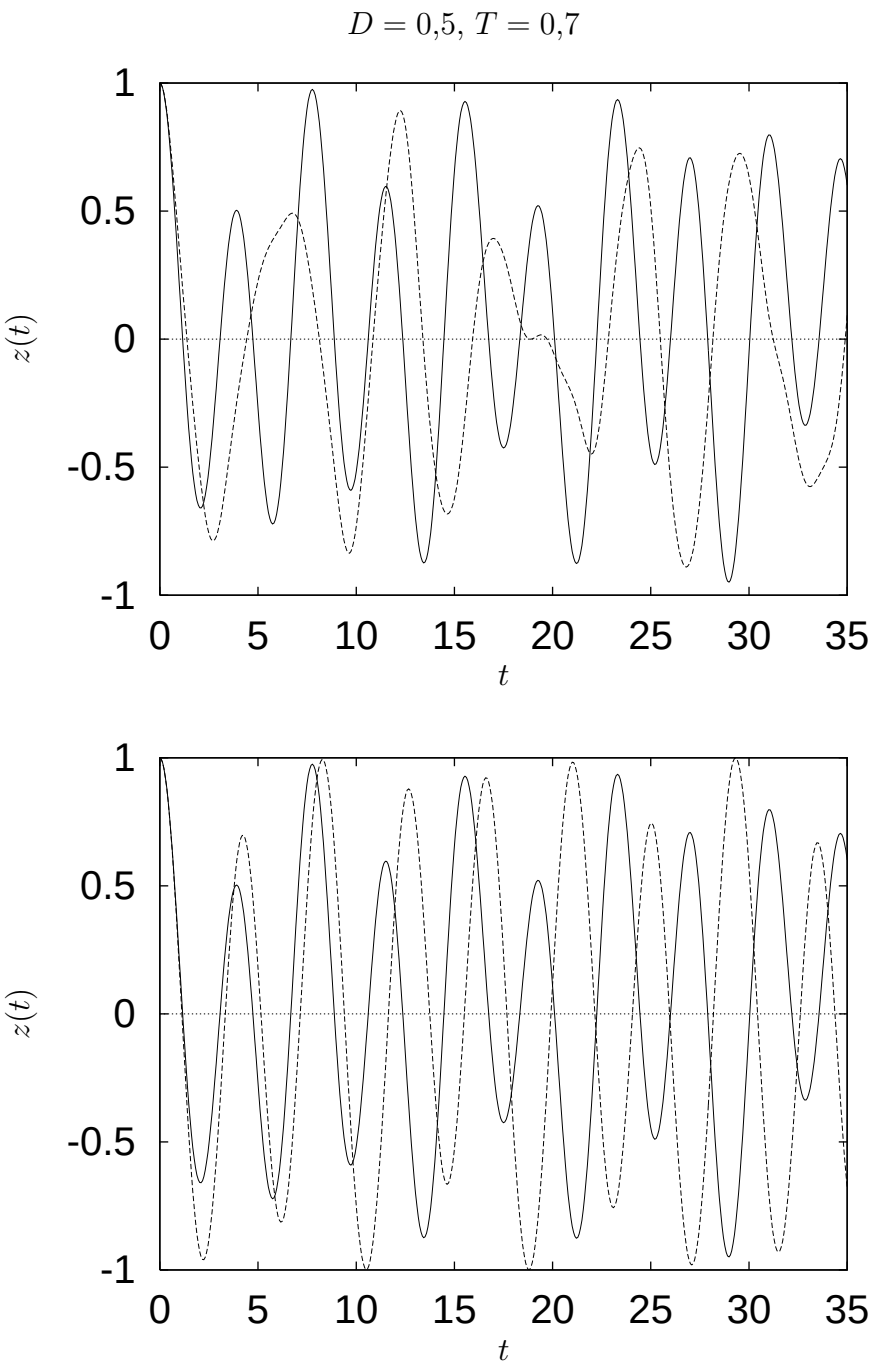

Abbildung 6.11: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der semiklassischen Näherung (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 0{,}5$, Transfer $T = 0{,}7$, $D^2/T = 0{,}36$
(T im Bereich des kritischen Wertes)

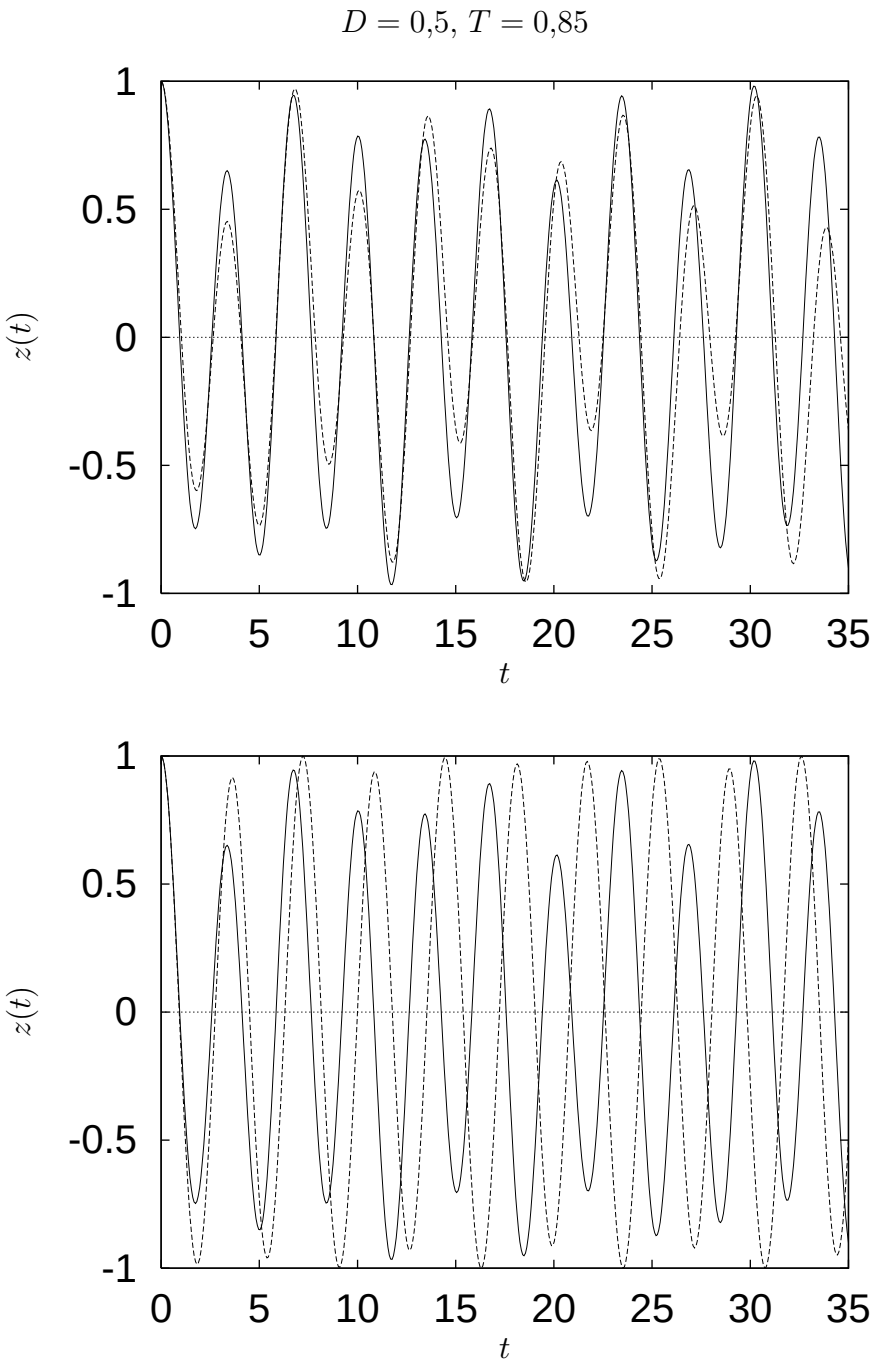

Abbildung 6.12: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der semiklassischen Näherung (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 0{,}5$, Transfer $T = 0{,}85$, $D^2/T = 0{,}294$

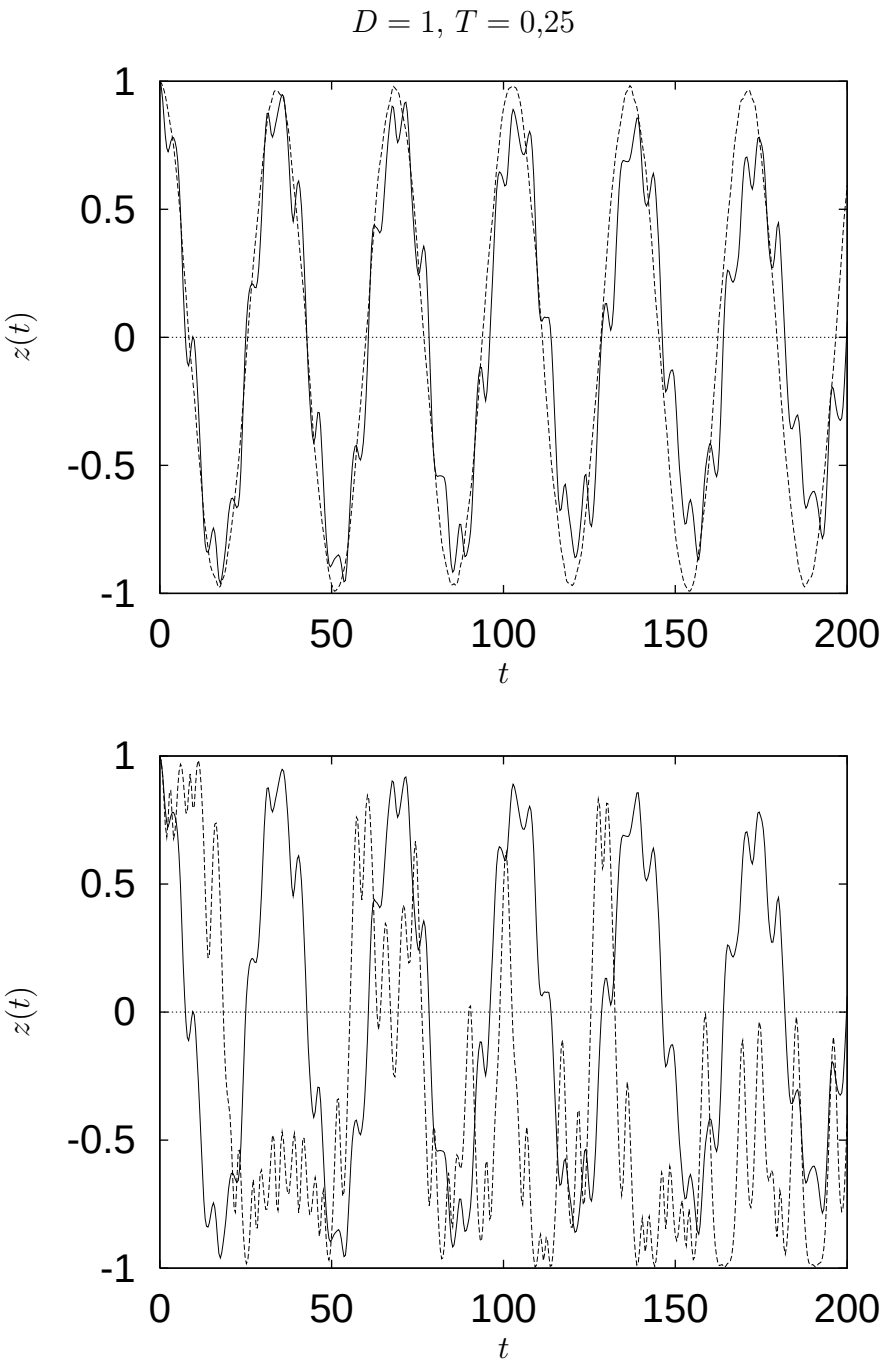

Abbildung 6.13: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der semiklassischen Näherung (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 1$, Transfer $T = 0{,}25$, $D^2/T = 4$

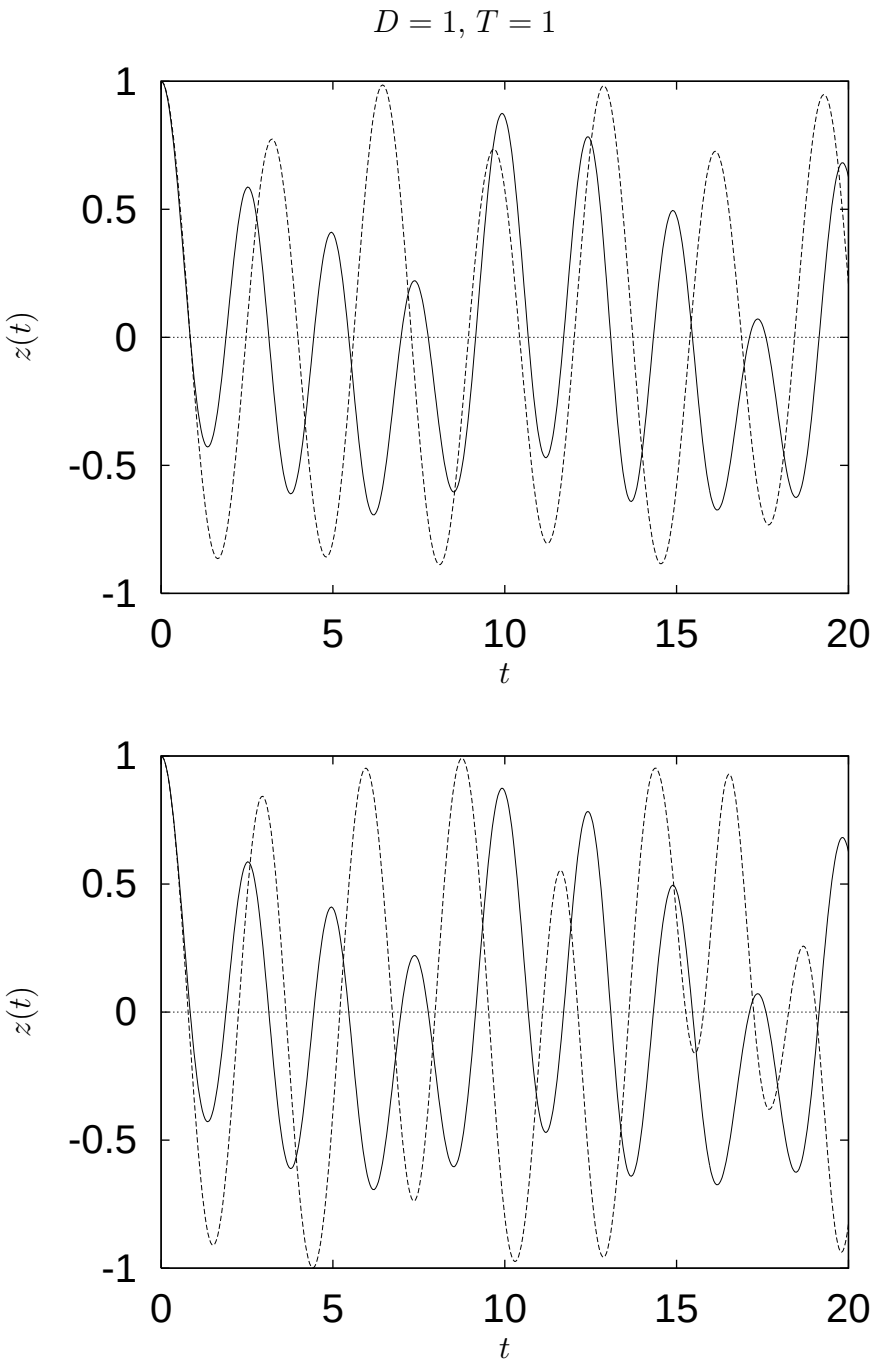

Abbildung 6.14: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der semiklassischen Näherung (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 1$, Transfer $T = 1$, $D^2/T = 1$

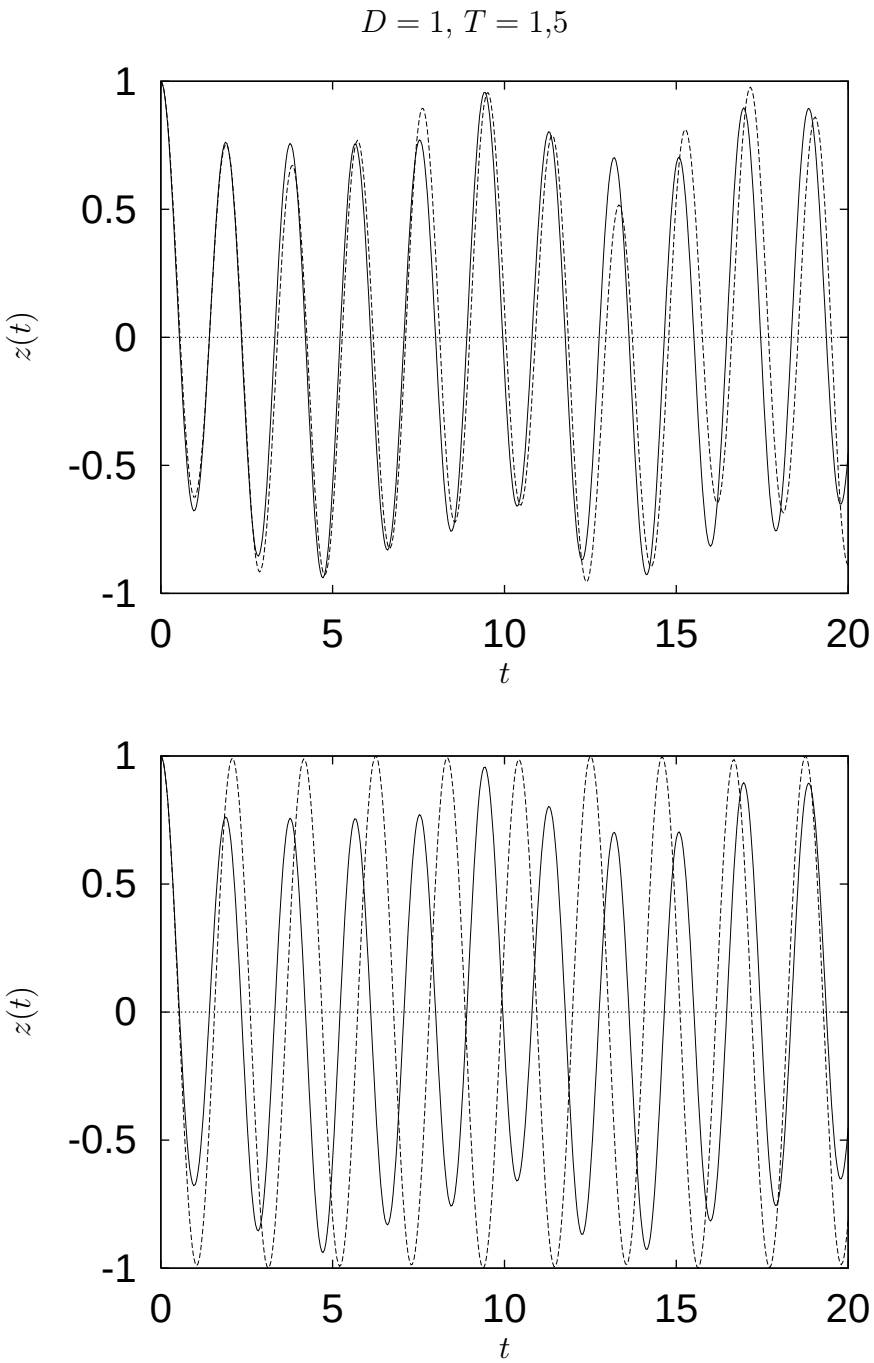

Abbildung 6.15: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der semiklassischen Näherung (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 1$, Transfer $T = 1{,}5$, $D^2/T = 0{,}667$

6.7.3 Der Bereich starker Kopplung

Im Bereich starker Kopplung ($D = 2$) ergibt die SV-Transformation zufriedenstellende Ergebnisse für den kleinen Transferwert $T = 0{,}25$ (Abb. 6.16 oben). Für den größeren, aber immer noch unter dem kritischen Wert $T_c \approx 2{,}5$ liegenden Transfer $T = 1$ gibt das SV-Resultat, wie man aus Abb. 6.17 oben erkennt, das Verhalten für lange Zeiträume (niedrige Frequenzen) qualitativ korrekt wieder, nicht aber die Fluktuationen auf kurzen Zeitskalen. Das semiklassische Ergebnis ist in beiden Fällen qualitativ falsch (Abb. 6.16 unten und 6.17 unten). An der kritischen Stelle $T = 2{,}5$ (Abb. 6.18) ergeben sowohl die SV-Transformation als auch die semiklassische Näherung ungenaue Ergebnisse. Für $T = 4$, oberhalb des kritischen Bereichs bei T_c, ist das semiklassische Ergebnis qualitativ korrekt, aber das Ergebnis der SV-Transformation ist erneut besser (Abb. 6.19).

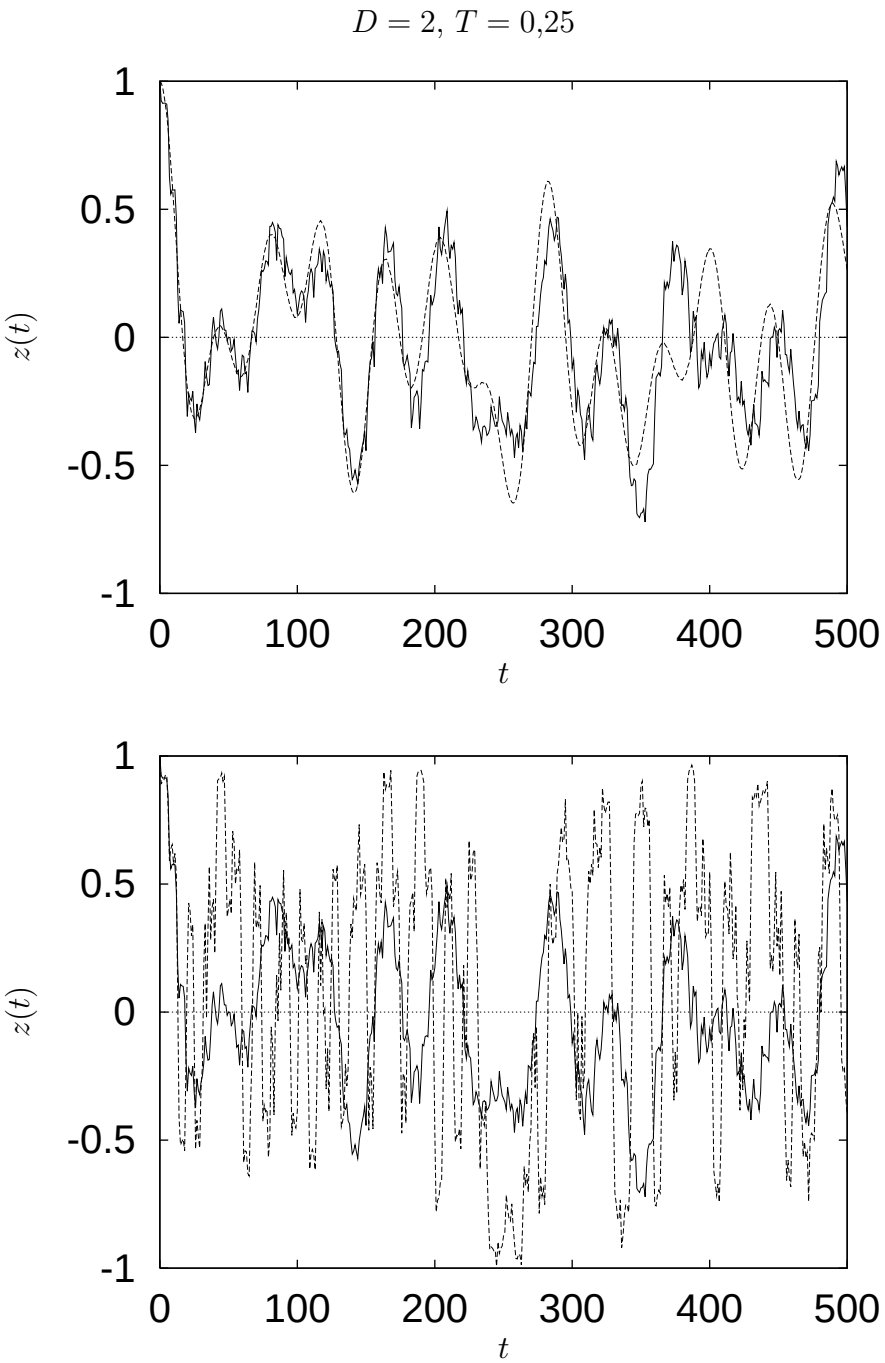

Abbildung 6.16: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der semiklassischen Näherung (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 2$, Transfer $T = 0{,}25$, $D^2/T = 16$

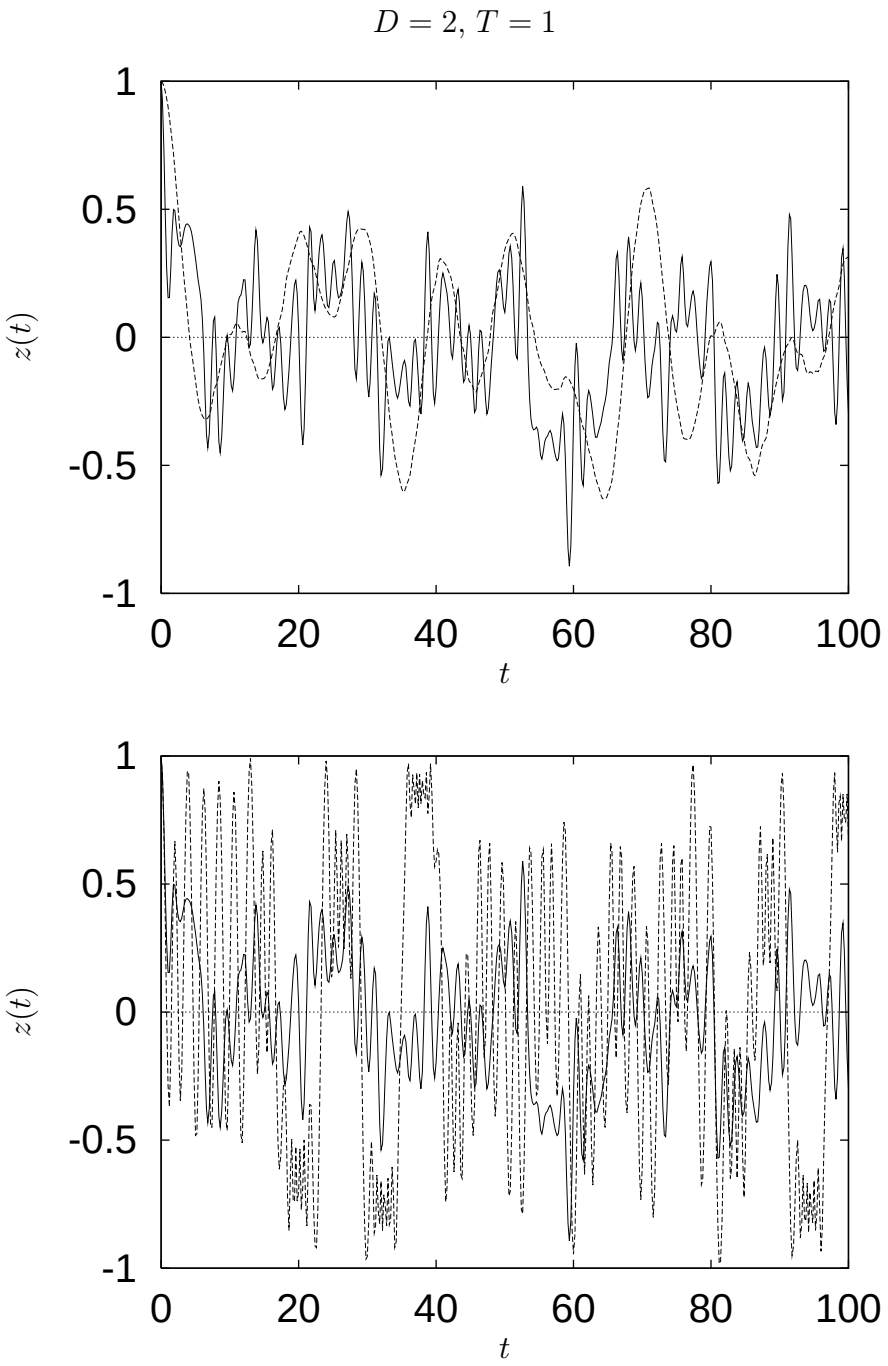

Abbildung 6.17: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der semiklassischen Näherung (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 2$, Transfer $T = 1$, $D^2/T = 4$

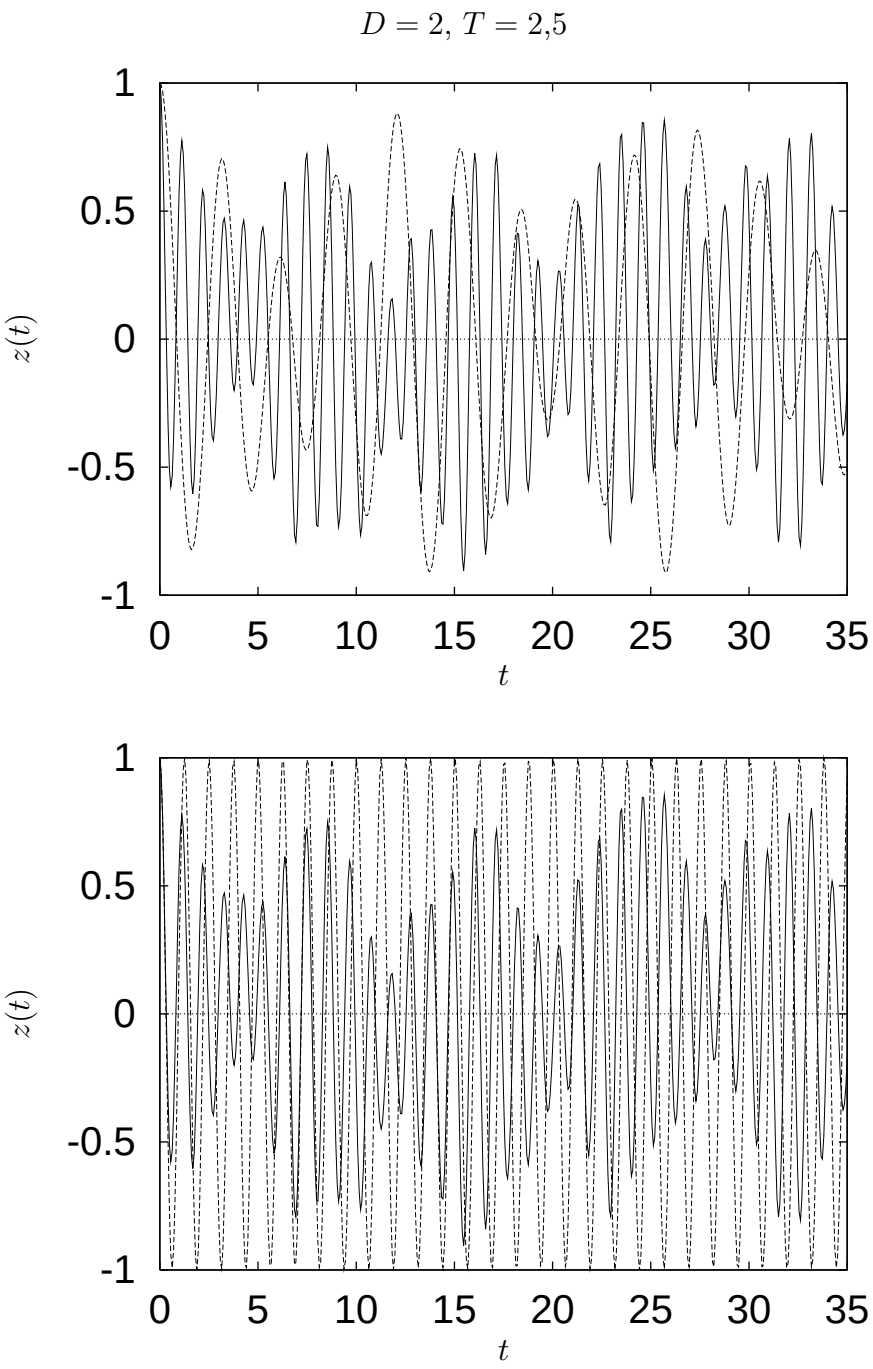

Abbildung 6.18: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der semiklassischen Näherung (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 2$, Transfer $T = 2{,}5$, $D^2/T = 1,6$
(T im Bereich des kritischen Wertes)

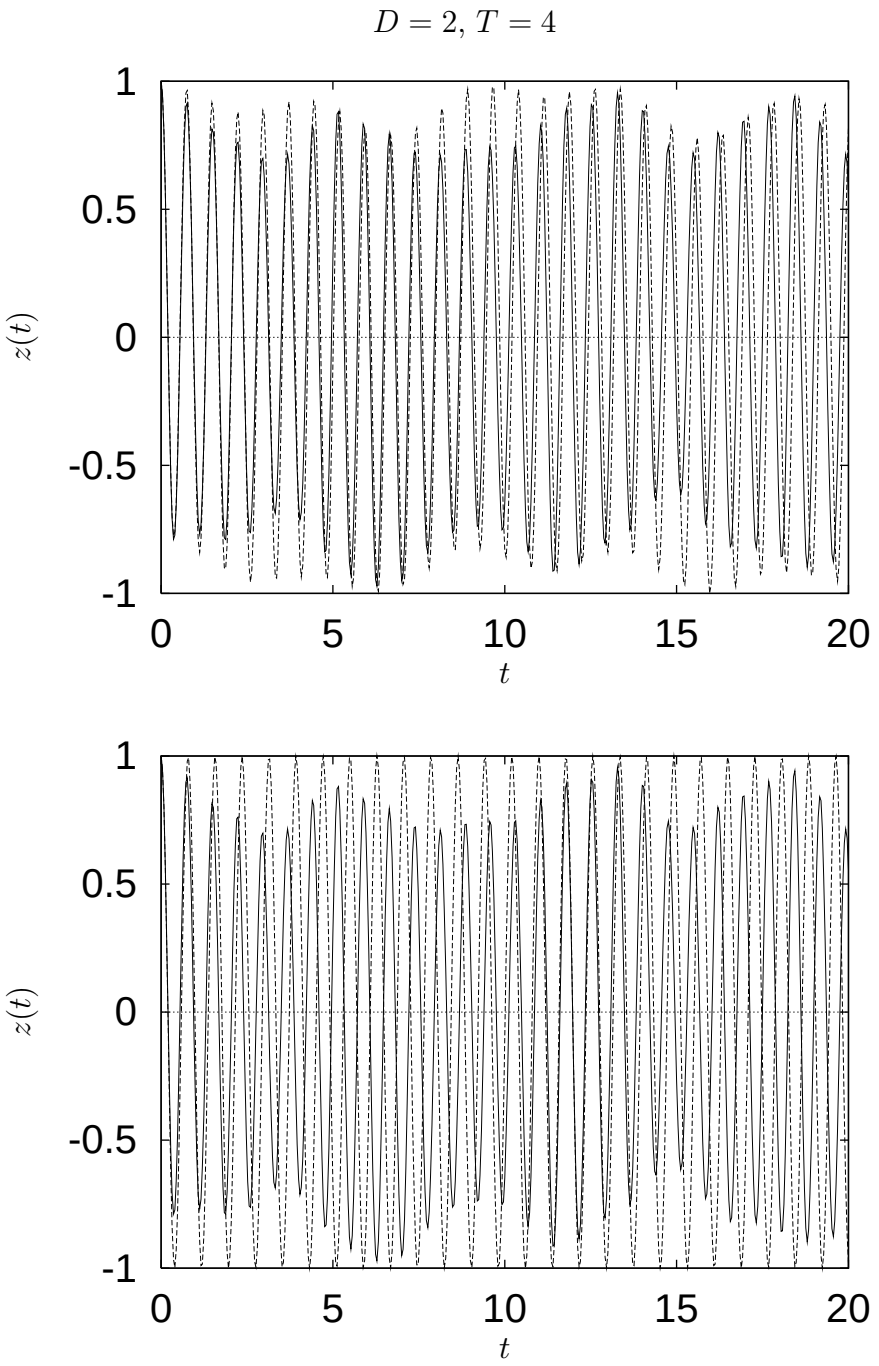

Abbildung 6.19: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der semiklassischen Näherung (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 2$, Transfer $T = 4$, $D^2/T = 1$

Kapitel 7

Die Verschiebungs-Anticrossing-Transformation

7.1 Motivation

Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, ist die Spiegel-Verschiebungs-Transformation für kleine Kopplung D in der Lage, den Hamiltonoperator H_{FG} mit großer Genauigkeit zu diagonalisieren, außer in der Nähe der kritischen Stelle $T_c = 0{,}5$. Den Grund für das Versagen der SV-Transformation in diesem kritischen Bereich erkennt man, wenn man den Verlauf der exakten Eigenenergien für $D = 0$ betrachtet (Abb. 3.2): An der Stelle $T = 0{,}5$ überkreuzen sich die Energien benachbarter Zustände mit gerader und ungerader Oszillatorquantenzahl n; es sind also je zwei Zustände miteinander entartet. Schaltet man nun eine kleine Kopplung D ein, so wird diese Entartung aufgehoben; die Zustände weichen einander aus (avoided crossing). Dies ist in Abb. 3.2 deutlich zu erkennen. Infolgedessen ist auch die Zuordnung zwischen den Oszillatoreigenzuständen $|n\rangle$ und den genäherten Eigenzuständen $|\phi_n^{(p)}\rangle$ von H_{FG} in den beiden Grenzfällen $T \to 0$ und $T \to \infty$ unterschiedlich. Im Unterraum ungerader Parität ($p = -1$) etwa überführt U_{rd} für $T \to 0$ den Oszillatoreigenzustand $|1\rangle$ in den ersten angeregten Zustand $|\phi_1^{(-1)}\rangle$ von H_{FG}, für $T \to \infty$ aber in den Grundzustand $|\phi_0^{(-1)}\rangle$. Läßt man nun T stetig von 0 bist ∞ wachsen, so muß sich die Zuordnung an einer Stelle abrupt ändern. Dies ist der Grund für den Sprung der Transformationsparameter β und δ an der kritischen Stelle T_c. In dem Übergangsbereich müssen die aus der Transformation gewonnenen Energien die durch das Anticrossing entstandene Lücke zwischen den exakten Werten überkreuzen und können daher nicht mehr mit den exakten Werten übereinstimmen.

Um diesen Mangel zu beheben, benötigt man eine Transformation S_a mit den folgenden Eigenschaften:

- Für $T \to 0$ geht S_a in die Identität über.
- Für $T \to \infty$ vertauscht S_a benachbarte Zustände miteinander, und zwar für gerade Parität $|1\rangle$. mit $|2\rangle$, $|3\rangle$ mit $|4\rangle$ usw., für ungerade Parität aber $|0\rangle$ mit $|1\rangle$, $|2\rangle$ mit $|3\rangle$ usw.

- In dem kritischen Bereich um $T_c = 0{,}5$ schließt S_a diese beiden Grenzfälle stetig aneinander an.

Transformationen, die diese Bedingungen erfüllen, sollen hier als Anticrossing-Transformationen bezeichnet werden, weil sie das Anticrossing-Verhalten der Energieeigenwerte beschreiben. In den folgenden beiden Abschnitten werden zwei derartige Transformationen beschrieben.

Die Anticrossing-Transformation ist *nach* der Verschiebungstransformation auszuführen, die das System für $T = 0$ exakt diagonalisiert. Die Gesamttransformation für die Oszillatorzustände lautet also

$$|\tilde{\phi}\rangle = T : |\phi\rangle = U^\dagger |\phi\rangle \approx |n\rangle, \tag{7.1}$$

bzw.

$$\begin{aligned} |\phi_n^{(p)}\rangle &= U_{da}(\alpha,\delta)|\tilde{\phi}_n^{(p)}\rangle = U_d U_a |\tilde{\phi}_n^{(p)}\rangle \approx U_d U_a |n\rangle \\ &= \exp(i\delta P)\exp\big(\alpha[b(1+pR_Q) - b^\dagger(1-pR_Q)]\big)|n\rangle, \end{aligned} \tag{7.2}$$

oder für den Hamiltonoperator

$$\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)} = T : H_{\mathrm{FG}}^{(p)} = U_a^\dagger U_d^\dagger H_{\mathrm{FG}}^{(p)} U_d U_a. \tag{7.3}$$

Hier wird auf den Hamiltonoperator zuerst die Verschiebungs- und dann die Anticrossing-Transformation angewandt. Daher soll U_{da} im folgenden als Verschiebungs-Anticrossing-(VA-)Transformation bezeichnet werden.

7.2 Die spezielle Anticrossing-Transformation

7.2.1 Definition

Die einfachste Transformation, die die obigen Bedingungen erfüllt, ist gegeben durch $U_a(\alpha) = e^{S_a(\alpha)}$ mit dem Exponenten

$$S_a(\alpha) = \alpha[b(1+pR_Q) - b^\dagger(1-pR_Q)]. \tag{7.4}$$

Diese Transformation wurde von Wagner vorgeschlagen. Für kleine Werte der Transformationsparameter α und δ gleicht diese Transformation der Spiegel-Verschiebungs-Transformation. Drückt man nämlich in (7.4) den Erzeugungs- und Vernichtungsoperator $b^\dagger$ und b durch den Orts- und Impulsoperator Q und P aus, so erhält man

$$S_a(\alpha) = i\sqrt{2}\alpha P + \sqrt{2}\alpha p Q R_Q. \tag{7.5}$$

Berücksichtigt man nur die linearen Glieder in α und δ, so nimmt die Gesamttransformation die Form

$$U_{da} = \exp\big(i(\delta + \sqrt{2}\alpha)P + \sqrt{2}\alpha p Q R_Q\big) \tag{7.6}$$

an, ist also wie die SV-Transformation zur Fröhlich-Transformation äquivalent (vgl. Unterabschnitt 6.2.3). Zwischen den Parametern der SV- und der VA-Transformation besteht (für kleine Parameterwerte) folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \delta_{rd} &= \delta_{da} + \sqrt{2}\alpha_{da} & \delta_{da} &= \delta_{rd} - p\beta_{rd} \\ \beta_{rd} &= \sqrt{2}p\alpha_{da} & \alpha_{da} &= \frac{p\beta_{rd}}{\sqrt{2}} \end{aligned} \tag{7.7}$$

Setzt man für β_{rd} und δ_{rd} die Werte aus Gleichung (6.20) ein, so erkennt man, daß die VA-Transformation die Fröhlich-Bedingung für

$$\delta_{da} = \frac{D}{1+2T}, \qquad \alpha_{da} = \frac{\sqrt{2}TD}{1-4T^2} \tag{7.8}$$

erfüllt. Auch mit der VA-Transformation kann daher, wie mit der SV-Transformation, im Grenzfall kleiner Kopplung oder großen Transfers der Hamiltonoperator für alle Zustände näherungsweise diagonalisiert werden.

7.2.2 Ausführung der Transformation

Wendet man S_a auf die Oszillatorzustände $|n\rangle$ an, so erhält man für gerade Parität ($p = +1$)

$$S_a|2n\rangle = 2\alpha\sqrt{2n}|2n-1\rangle \tag{7.9a}$$

$$S_a|2n-1\rangle = -2\alpha\sqrt{2n}|2n\rangle, \tag{7.9b}$$

für ungerade Parität ($p = -1$) hingegen

$$S_a|2n\rangle = -2\alpha\sqrt{2n+1}|2n+1\rangle \tag{7.9c}$$

$$S_a|2n+1\rangle = 2\alpha\sqrt{2n+1}|2n\rangle. \tag{7.9d}$$

Da S_a nur je zwei Zustände miteinander verbindet, kann man die Exponentiation $U_a = e^{S_a}$ exakt ausführen. Für gerade Parität erhält man

$$U_a|2n\rangle = \cos\lambda_n|2n\rangle + \sin\lambda_n|2n-1\rangle \tag{7.10a}$$

$$U_a|2n-1\rangle = \cos\lambda_n|2n-1\rangle - \sin\lambda_n|2n\rangle \tag{7.10b}$$

mit

$$\lambda_n = 2\alpha\sqrt{2n}. \tag{7.10c}$$

Für ungerade Parität gilt

$$U_a|2n\rangle = \cos\lambda_n|2n\rangle - \sin\lambda_n|2n+1\rangle \tag{7.10d}$$

$$U_a|2n+1\rangle = \cos\lambda_n|2n+1\rangle + \sin\lambda_n|2n\rangle \tag{7.10e}$$

mit

$$\lambda_n = 2\alpha\sqrt{2n+1}. \tag{7.10f}$$

U_a bewirkt also eine Rotation in dem von den beiden Basisvektoren $|2n\rangle$ und $|2n \mp 1\rangle$ aufgespannten Unterraum um den Winkel λ_n. Setzt man S_a in der Form (7.4) an, so wächst λ_n mit der Wurzel von n an. Gibt man diese Einschränkung auf, so kommt man auf die verallgemeinerte Anticrossing-Transformation, die im nächsten Abschnitt beschrieben ist.

7.2.3 Numerische Berechnung der Transformationsparameter

Wie in Abschnitt 7.1 beschrieben, wird die Anticrossing-Transformation $U_a(\alpha)$ mit der Verschiebungs-Transformation $U_d(\delta)$ kombiniert, um den Hamiltonoperator näherungsweise zu diagonalisieren. Die Transformationsparameter δ und α (und damit auch die λ_n) werden mit Hilfe der folgenden Optimierungsprozedur bestimmt: Für gegebenes δ wird α so gewählt, daß der Hamiltonoperator in dem untersten der zweidimensionalen Unterräume, in denen U_a wirkt, diagonalisiert wird, d. h., daß das nichtdiagonale Matrixelement

$$\langle 1|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2\rangle \tag{7.11a}$$

(für gerade Parität), bzw.

$$\langle 0|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|1\rangle \tag{7.11b}$$

(für ungerade Parität) verschwindet. Setzt man für diese Matrixelemente die Ausdrücke aus Anhang E ein, so kommt man auf die Bestimmungsgleichungen

$$\begin{aligned} \tan 2\lambda_1^{(+1)} &= \frac{2(D-\delta^{(+1)}) + 4T\delta^{(+1)}e^{-\delta^{(+1)^2}}L_1^{(1)}(2\delta^{(+1)^2})}{1 - Te^{-\delta^{(+1)^2}}[L_1^{(0)}(2\delta^{(+1)^2}) - L_2^{(0)}(2\delta^{(+1)^2})]}, \\ \alpha^{(+1)} &= \frac{\lambda_1^{(+1)}}{2\sqrt{2}} \end{aligned} \tag{7.12a}$$

für $p = +1$ und

$$\begin{aligned} \tan 2\lambda_0^{(-1)} &= \frac{\sqrt{2}(D-\delta^{(-1)}) + 4\sqrt{2}T\delta^{(-1)}e^{-\delta^{(-1)^2}}L_1^{(0)}(2\delta^{(-1)^2})}{1 - Te^{-\delta^{(-1)^2}}[L_0^{(0)}(2\delta^{(-1)^2}) - L_1^{(0)}(2\delta^{(-1)^2})]}, \\ \alpha^{(-1)} &= \frac{\lambda_1^{(-1)}}{2\sqrt{2}} \end{aligned} \tag{7.12b}$$

für $p = -1$. Durch diese Forderung sind der Anticrossing-Parameter α und damit gemäß (7.10c) bzw. (7.10f) auch die Rotationswinkel λ_n bei gegebenem Verschiebungsparameter δ eindeutig bestimmt. Anschließend wird

δ so bestimmt, daß die Grundzustandsenergie minimal wird. Bei gerader Parität wird der Grundzustand von der Anticrossing-Transformation nicht berührt, die Grundzustandsenergie daher nur von dem Verschiebungsparameter δ abhängig. Folglich ist das Ergebnis der Optimierung in diesem Fall dasselbe, wie wenn man zuerst nur den Parameter δ optimiert und dann den zugehörigen Wert von α bestimmt. Bei ungerader Parität ist hingegen die Grundzustandsenergie sowohl von δ als auch von α abhängig; man muß daher beide Parameter gemeinsam optimieren.

Berechnet man die optimierten Werte der Transformationsparameter auf diese Weise für $D = 0{,}25$ als Funktion des Transfers T, so erhält man die Ergebnisse, die in Abb. 7.1 und 7.2 dargestellt sind.

Abb. 7.1 zeigt den Verschiebungsparameter δ für gerade und ungerade Parität als Funktion von T. Zum Vergleich ist neben dem numerisch optimierten Wert auch der sich aus der Fröhlich-Bedingung ergebende analytische Wert (7.8) angegeben. Man beachte, daß der letztere nicht von der Parität abhängt. Wie man sieht, ergibt sich bei gerader Parität eine nahezu exakte Übereinstimmung der beiden Werte, während bei ungerader Parität im Bereich kleiner T-Werte kleinere Abweichungen zwischen dem numerischen und dem aus der Fröhlich-Bedingung gewonnenen Wert auftreten.

In Abb. 7.2 ist für beide Paritäten der jeweils unterste λ-Wert (das ist λ_1 für gerade und λ_0 für ungerade Parität) in Einheiten von π als Funktion von T dargestellt. Auch hier ist zum Vergleich neben dem optimierten Wert der analytische Wert aus der Fröhlich-Bedingung gezeigt. Diesen erhält man aus dem Wert (7.8) für den Transformationsparameter α gemäß den Gleichungen (7.10c) und (7.10f). Bei dem Vergleich ist jedoch zu beachten, daß die Rotationswinkel λ_n durch die Diagonalisierungsbedingung (7.11) nur bis auf ganze Vielfache von $\pi/2$ bestimmt sind. Addiert man nämlich $\pi/2$ zu λ_n, so werden nur die beiden entsprechenden Basiszustände $|2n\rangle$ und $|2n\mp1\rangle$ miteinander vertauscht, was an der Diagonalisierung nichts ändert. Während nun die optimierten Werte von λ_n stetig von 0 (für $T = 0$) bis $\pi/2$ (für $T \to \infty$) wachsen, weist der analytische Ausdruck für α (und damit auch für die λ_n) an der Stelle $T = 0{,}5$ einen Pol auf und nimmt sowohl für $T = 0$ als auch für $T \to \infty$ den Wert 0 an. In Abb. 7.2 wurde daher für T-Werte oberhalb der Stelle $T = 0{,}5$, an der der analytische Ausdruck eine Singularität aufweist, der letztere um $\pi/2$ erhöht, so daß auch für $T \to \infty$ beide Werte gegen $\pi/2$ gehen.

Wie der Blick auf Abb. 7.2 zeigt, stimmen sowohl im Bereich kleiner als auch großer T-Werte für beide Paritäten die numerischen mit den analytischen Werten der Rotationswinkel $\lambda_{0,1}$ überein. Lediglich in der Umgebung der Stelle $T = 0{,}5$ ergeben sich auf Grund der unphysikalischen Singularität des analytischen Ausdrucks (7.8) größere Abweichungen.

Für den größeren Kopplungsparameter $D = 1$ zeigt sich ein ähnliches Bild (Abb. 7.3 und 7.4): Insbesondere für $T \to \infty$ findet man bei beiden Transformationsparametern eine nahezu exakte Übereinstimmung zwischen dem numerischen und dem analytischen Wert. Bei kleineren T-Werten ist die Übereinstimmung im Falle des Verschiebungsparameters δ immer noch

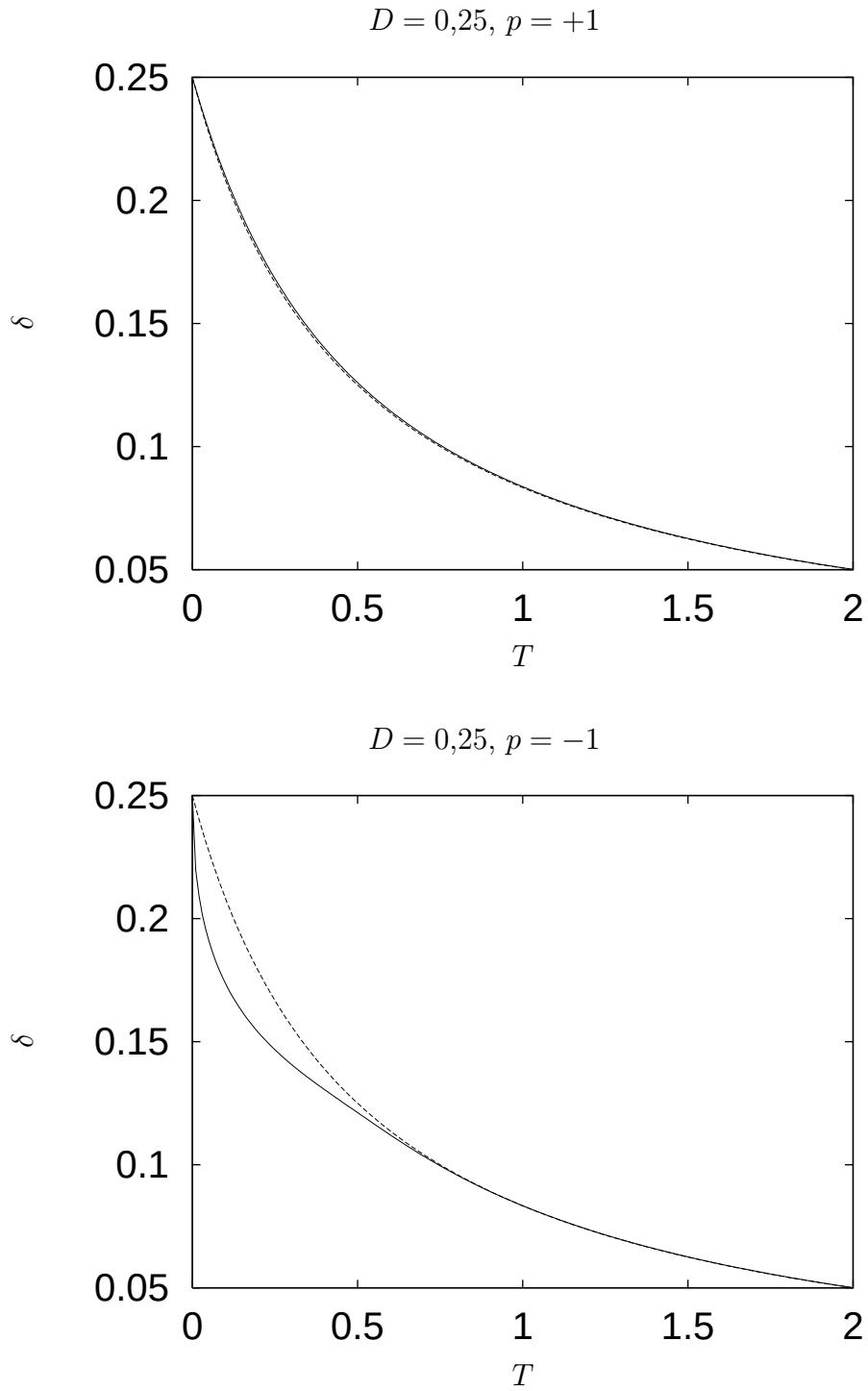

Abbildung 7.1: Der Verschiebungsparameter δ der AV-Transformation als Funktion von T für $D = 0{,}25$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten).
Durchgezogene Linie: numerisch optimierter Wert
Gestrichelte Linie: analytischer Wert aus der Fröhlich-Bedingung

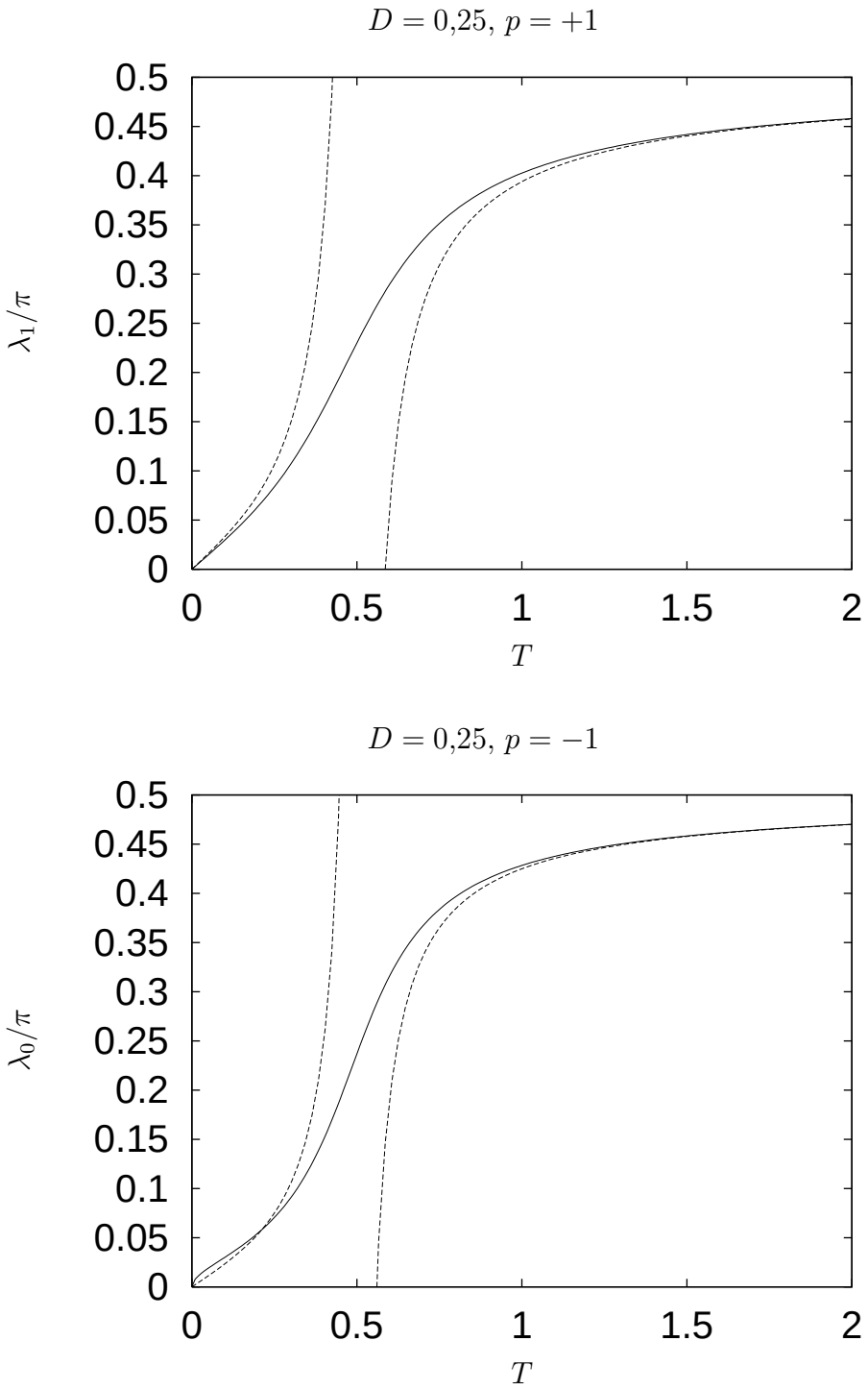

Abbildung 7.2: Die Rotationswinkel λ_1 bzw. λ_0 der AV-Transformation als Funktion von T für $D = 0{,}25$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten).
Durchgezogene Linie: numerisch optimierter Wert
Gestrichelte Linie: analytischer Wert aus der Fröhlich-Bedingung

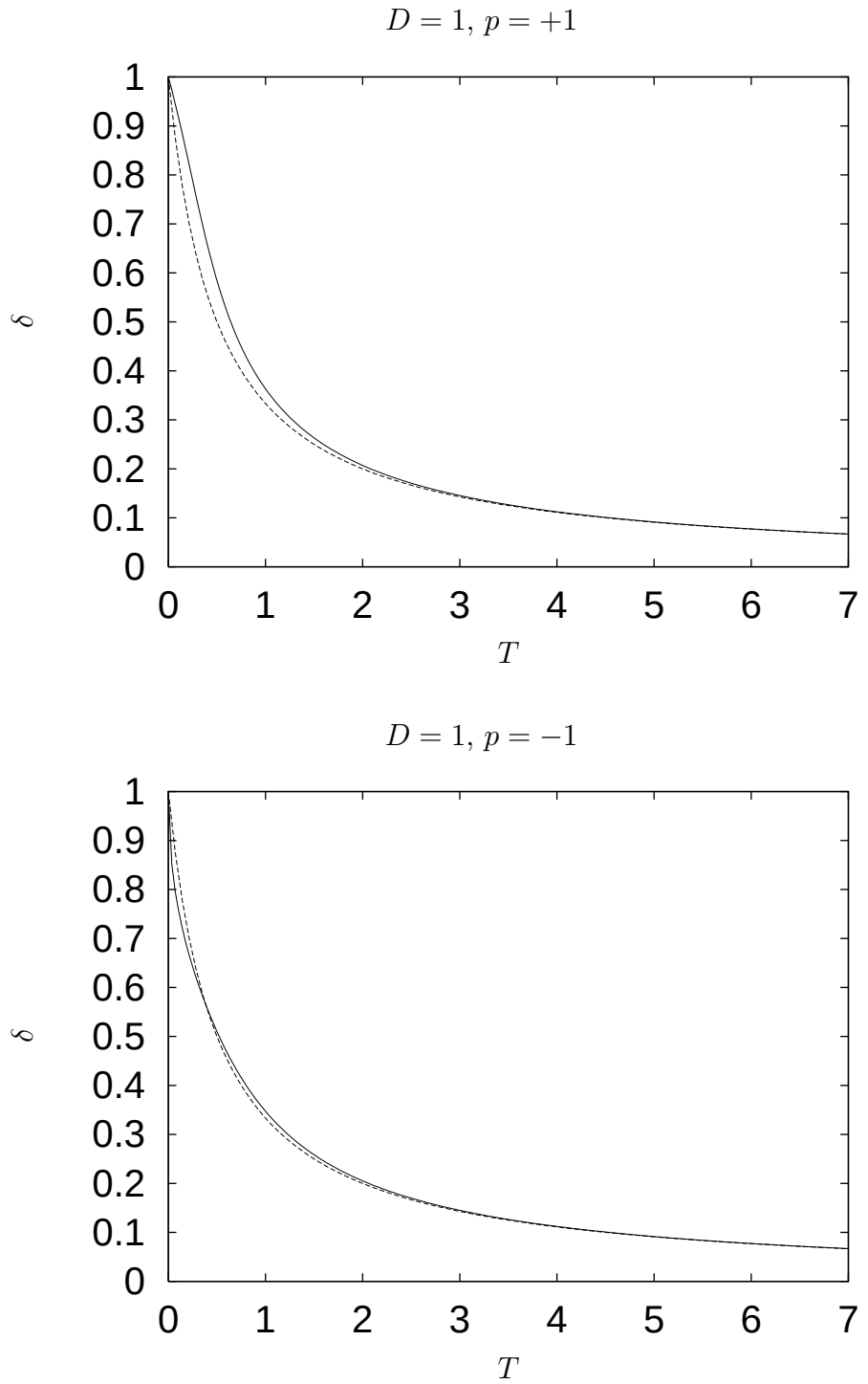

Abbildung 7.3: Der Verschiebungsparameter δ der AV-Transformation als Funktion von T für $D = 1$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten).
Durchgezogene Linie: numerisch optimierter Wert
Gestrichelte Linie: analytischer Wert aus der Fröhlich-Bedingung

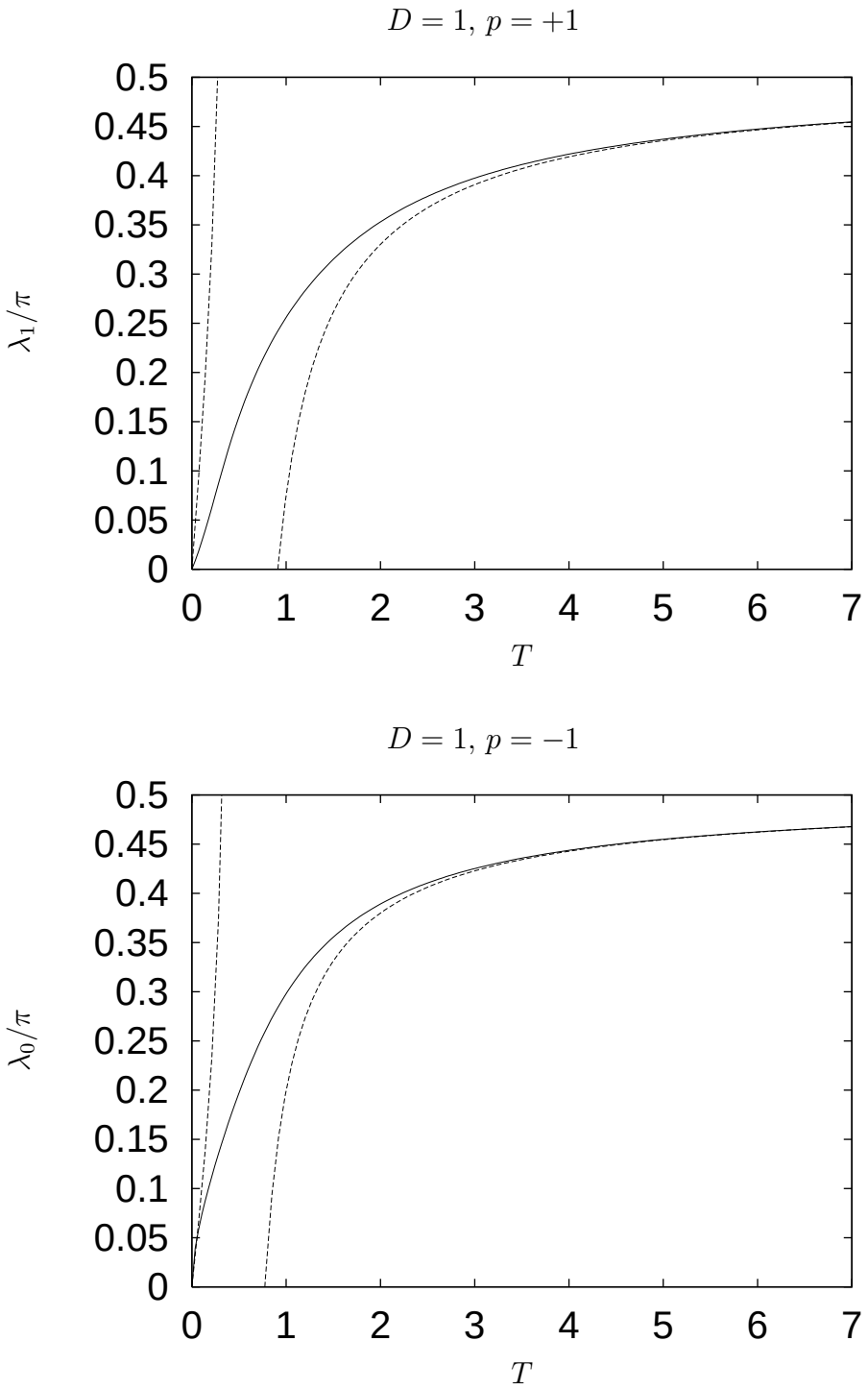

Abbildung 7.4: Die Rotationswinkel λ_1 bzw. λ_0 der AV-Transformation als Funktion von T für $D = 1$ und gerade Parität (unten) bzw. ungerade Parität (oben).
Durchgezogene Linie: numerisch optimierter Wert
Gestrichelte Linie: analytischer Wert aus der Fröhlich-Bedingung

gut, während der analytische Ausdruck für die Rotationswinkel wieder eine unphysikalische Singularität an der Stelle $T = 0{,}5$ hat. Für sehr kleine Werte von T stimmen auch bei den Rotationswinkeln $\lambda_{0,1}$ die numerischen mit den analytischen Werten wieder überein.

7.3 Die verallgemeinerte Anticrossing-Transformation

Setzt man die Anticrossing-Transformation in der Form (7.4) an, so sind die Rotationswinkel λ_n alle durch einen Parameter α bestimmt. Da U_a die von $|2n\rangle$ und $|2n \mp 1\rangle$ aufgespannten Unterräume in sich selbst überführt, kann man jedoch die λ_n auch als unabhängige Größen wählen, ohne daß die Transformation nichtunitär wird. Will man die sich dabei ergebende verallgemeinerte Anticrossing-Transformation in Exponentialform darstellen, so muß man (7.4) durch den Ansatz

$$S_a = b(1 + pR_Q)\alpha(b^\dagger b) - \alpha(b^\dagger b)(1 + pR_Q)b^\dagger \tag{7.13}$$

ersetzen, wobei jetzt α keine Konstante mehr ist, sondern eine reellwertige, analytische Funktion einer Variablen x, die sich in der Form

$$\alpha(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \tag{7.14}$$

mit reellen Koeffizienten c_n darstellen läßt. Da $b^\dagger b$ nur die Werte $n = 0, 1, 2, \ldots$ annimmt, sind auch von der Funktion $\alpha(x)$ nur die Werte an den Stellen $x = 0, 1, 2, \ldots$ relevant. Aus diesem Grunde werden die Entwicklungskoeffizienten c_n gar nicht benötigt; man kann vielmehr die Funktionswerte $\alpha(n)$ selbst als Parameter ansehen. Dann ist $\alpha(b^\dagger b)$ gegeben als

$$\alpha(b^\dagger b) = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \alpha(n) \langle n|. \tag{7.15}$$

(Nebenbei sei bemerkt, daß für beliebige Wahl der Funktionswerte $\alpha(n)$ eine Potenzreihe (7.14) existiert, so daß $\alpha(n)$ für $n = 0, 1, 2, \ldots$ die vorgegebenen Werte annimmt, siehe z. B. [64]. Die Koeffizienten c_n können allerdings i. a. nicht explizit angegeben werden, werden aber für die Rechnung auch nicht benötigt.)

Statt der Gleichungen (7.9) gilt hier für gerade Parität ($p = +1$)

$$S_a|2n\rangle = 2\alpha(2n)\sqrt{2n}|2n-1\rangle \tag{7.16a}$$

$$S_a|2n-1\rangle = -2\alpha(2n)\sqrt{2n}|2n\rangle \tag{7.16b}$$

und für ungerade Parität ($p = -1$)

$$S_a|2n\rangle = -2\alpha(2n+1)\sqrt{2n+1}|2n+1\rangle \tag{7.16c}$$

$$S_a|2n+1\rangle = 2\alpha(2n+1)\sqrt{2n+1}|2n\rangle. \tag{7.16d}$$

Für $p = +1$ spielen also nur die Funktionswerten $\alpha(x)$ an geradzahligen Stellen $x = 2n$, für $p = -1$ an ungeradzahligen Stellen $x = 2n+1$ eine Rolle.

Die Gleichungen (7.10a) bis (7.10f) gelten dann auch für die verallgemeinerte Anticrossing-Transformation, nur daß in (7.10c) und (7.10f) die Konstante α durch $\alpha(2n)$ (für gerade Parität) bzw. $\alpha(2n+1)$ (für ungerade Parität) ersetzt werden muß, wodurch der Zusammenhang zwischen der Funktion $\alpha(n)$ und den Rotationswinkeln λ_n festgelegt ist, nämlich für gerade Parität

$$\alpha(2n) = \frac{\lambda_n}{2\sqrt{2n}} \tag{7.17a}$$

und für ungerade Parität.

$$\alpha(2n+1) = \frac{\lambda_n}{2\sqrt{2n+1}}. \tag{7.17b}$$

Bisher haben wir die Zahlenwerte von $\alpha(n)$ noch nicht konkretisiert. Wir können sie nunmehr so festlegen, daß sie (7.17) erfüllen, wobei wir noch die Freiheit haben, die λ_n unabhängig voneinander zu wählen. Bei der Verschiebungs- und der Spiegeltransformation hingegen muß der Parameter δ bzw. β für alle Zustände gleich gewählt werden, da die Transformation sonst nicht mehr unitär ist.

Wie die spezielle, so wird auch die verallgemeinerte Anticrossing-Transformation mit der Verschiebungs-Transformation kombiniert, damit der transformierte Hamiltonoperator $\tilde{H}^{(p)}_{\mathrm{FG}}$ näherungsweise diagonalisiert wird. Um die Matrixelemente

$$\langle m|\tilde{H}^{(p)}_{\mathrm{FG}}|n\rangle = \langle m|U_a^{(p)\dagger}U_d^{(p)\dagger}H^{(p)}_{\mathrm{FG}}U_d^{(p)}U_a^{(p)}|n\rangle \tag{7.18}$$

von $\tilde{H}^{(p)}_{\mathrm{FG}}$ zu bestimmen, führt man diese mit Hilfe der Formeln (7.10a) bis (7.10e) auf die Matrixelemente von $T_d : H^{(p)}_{\mathrm{FG}} = U_d^{(p)\dagger}H^{(p)}_{\mathrm{FG}}U_d^{(p)}$ zurück. Auf entsprechende Weise bestimmt man auch die Skalarprodukte $\langle\phi_n^{(p)}|\Phi(0)\rangle = \langle n|U_a^{(p)\dagger}U_d^{(p)\dagger}|0\rangle$ und $\langle\phi_m^{(+1)}|\phi_n^{(-1)}\rangle = \langle m|U_a^{(+1)\dagger}U_d^{(-1)\dagger}U_d^{(+1)}U_a^{(+1)}|n\rangle$. Die sich dabei ergebenden Formeln sind im Anhang E angegeben.

Da die Rotationswinkel λ_n in den einzelnen zweidimensionalen Unterräumen, in denen U_a wirkt, jetzt unabhängig voneinander gewählt werden, kann bei gegebenem Verschiebungsparameter δ jetzt $\tilde{H}^{(p)}_{\mathrm{FG}}$ in jedem dieser Unterräume diagonalisiert werden, so daß für gerade Parität

$$\langle 2n-1|\tilde{H}^{(+1)}_{\mathrm{FG}}|2n\rangle = 0 \tag{7.19a}$$

und für ungerade Parität

$$\langle 2n+1|\tilde{H}^{(-1)}_{\mathrm{FG}}|2n\rangle = 0 \tag{7.19b}$$

gilt. Zusammen mit den Ausdrücken aus Anhang E führt dies auf die Bestimmungsgleichungen

$$\tan 2\lambda_n^{(+1)} = \frac{2(D-\delta^{(+1)})\sqrt{n} + 4/\sqrt{n}T\delta^{(+1)}e^{-\delta^{(+1)^2}}L_{2n-1}^{(1)}(2\delta^{(+1)^2})}{1 - Te^{-\delta^{(+1)^2}}[L_{2n-1}^{(0)}(2\delta^{(+1)^2}) - L_{2n}^{(0)}(2\delta^{(+1)^2})]} \tag{7.20a}$$

für $p = +1$ und

$$\tan 2\lambda_n^{(-1)} = \frac{\begin{array}{c}\sqrt{2}(D-\delta^{(-1)})\sqrt{2n+1} \\ + 4\sqrt{2}/\sqrt{2n+1}T\delta^{(-1)}e^{-\delta^{(-1)^2}}L_{2n}^{(0)}(2\delta^{(-1)^2})\end{array}}{1 - Te^{-\delta^{(-1)^2}}[L_{2n}^{(0)}(2\delta^{(-1)^2}) - L_{2n}^{(0)}(2\delta^{(-1)^2})]} \tag{7.20b}$$

für $p = -1$. Die sich aus diesen λ_n-Werten gemäß Formel (7.17) ergebenden Werte von $\alpha(n)$ sind in Abb. 7.5 für die Kopplung $D = 0{,}25$ und die beiden Transferwerte $T = 0{,}1$ und $T = 1$ dargestellt. Bei der speziellen Verschiebungs-Anticrossing-Transformation wäre α von n unabhängig. Die optimierten α-Werte der verallgemeinerten Verschiebungs-Anticrossing-Transformation hingegen sind keineswegs konstant, sondern nehmen mit zunehmendem n ab. Daraus kann man bereits erkennen, daß die spezielle Transformation, die den Rotationswinkel nur für den Grundzustand optimiert, bei den höheren Zuständen ungenaue Ergebnisse liefert. Dies wird sich später bei der Betrachtung der Eigenenergien bestätigen.

Der Verschiebungsparameter δ, der für alle Zustände gleich gewählt werden muß, wird wie bei der speziellen Verschiebungs-Anticrossing-Transformation bestimmt. Aus diesem Grunde erhält man bei der verallgemeinerten Verschiebungs-Anticrossing-Transformation für δ wie auch für den jeweils untersten λ-Wert (λ_1 für gerade und λ_0 für ungerade Parität) dieselben Resultate wie bei der speziellen Verschiebungs-Anticrossing-Transformation.

7.4 Berechnung der Eigenenergien

7.4.1 Eigenenergien der unteren Zustände

Wir benutzen nun die beiden Verschiebungs-Anticrossing-Transformationen mit den nach dem obengenannten Verfahren bestimmten Transformationsparametern, um die Energieeigenwerte zu berechnen. Die besten Ergebnisse sind für den kleinsten Kopplungsparameter $D = 0{,}25$ zu erwarten. Dies wird durch Abb. 7.6 bis 7.8 bestätigt, in der die mit Hilfe der VA-Transformationen berechneten Energiewerte als Funktionen von T mit den exakten numerischen Werten verglichen sind. Abb. 7.6 zeigt die Ergebnisse für die spezielle VA-Transformation aus Abschnitt 7.2, bei der der Anticrossing-Parameter α für alle Quantenzahlen n gleich ist und der Rotationswinkel λ_n proportional zu $\sqrt{n}$ wächst. Daneben ist zum Vergleich noch das Ergebnis dargestellt, das man erhält, wenn man alle λ_n gleich (unabhängig von n) wählt und nur den untersten λ-Wert λ_1 bzw. λ_0 optimiert (Abb. 7.7). In diesen beiden Fällen –

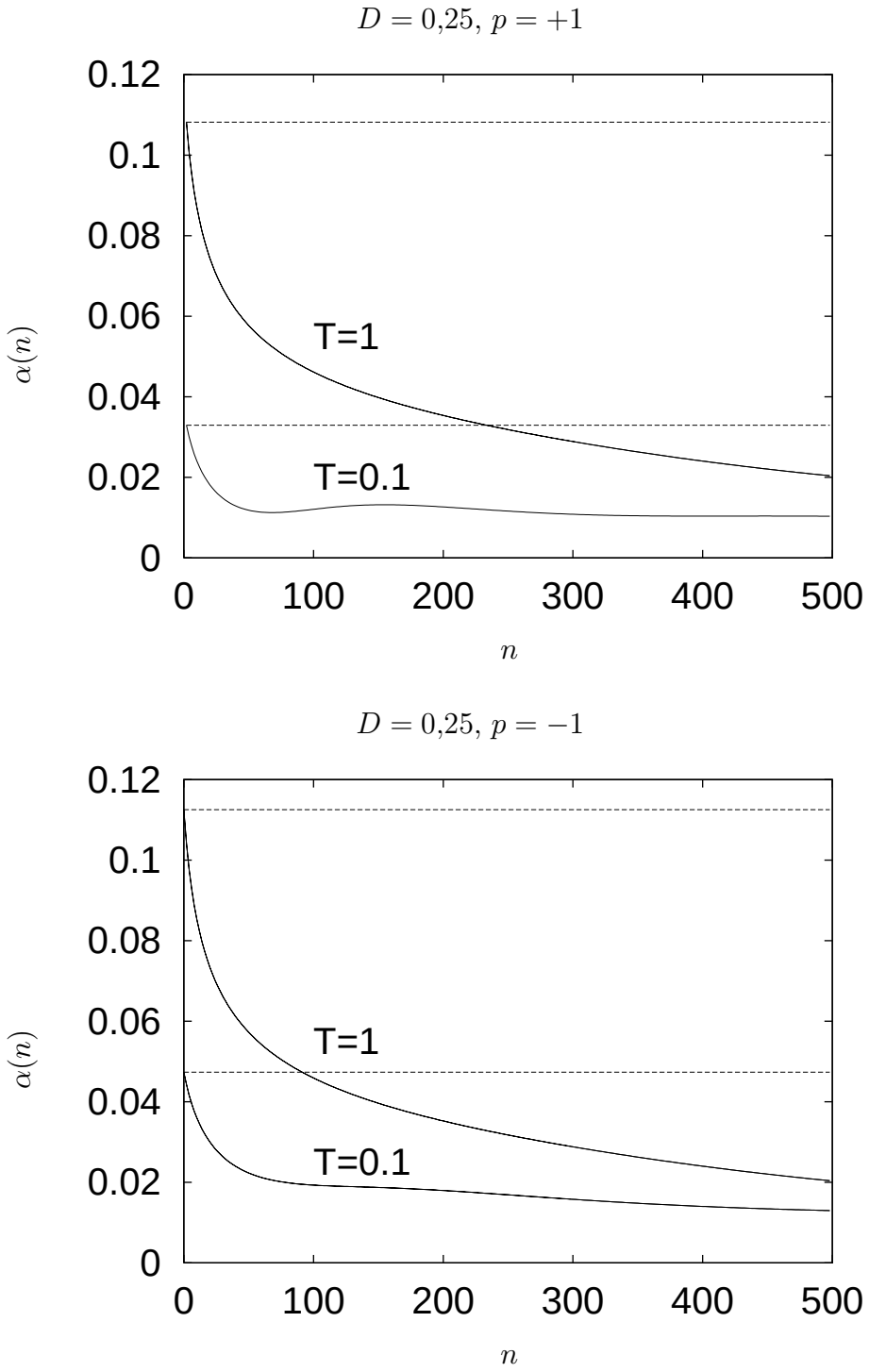

Abbildung 7.5: Abhängigkeit des Anticrossing-Parameters α von der Quantenzahl n für die Kopplung $D = 0{,}25$ und die beiden Transferwerte $T = 0{,}1$ und $T = 1$ sowie gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten).
Durchgezogene Linie: für jedes n einzeln optimierter Wert (verallgemeinerte Verschiebungs-Anticrossing-Transformation)
Gestrichelte Linie: nur für den tiefsten Zustand optimierter Wert (spezielle Verschiebungs-Anticrossing-Transformation)

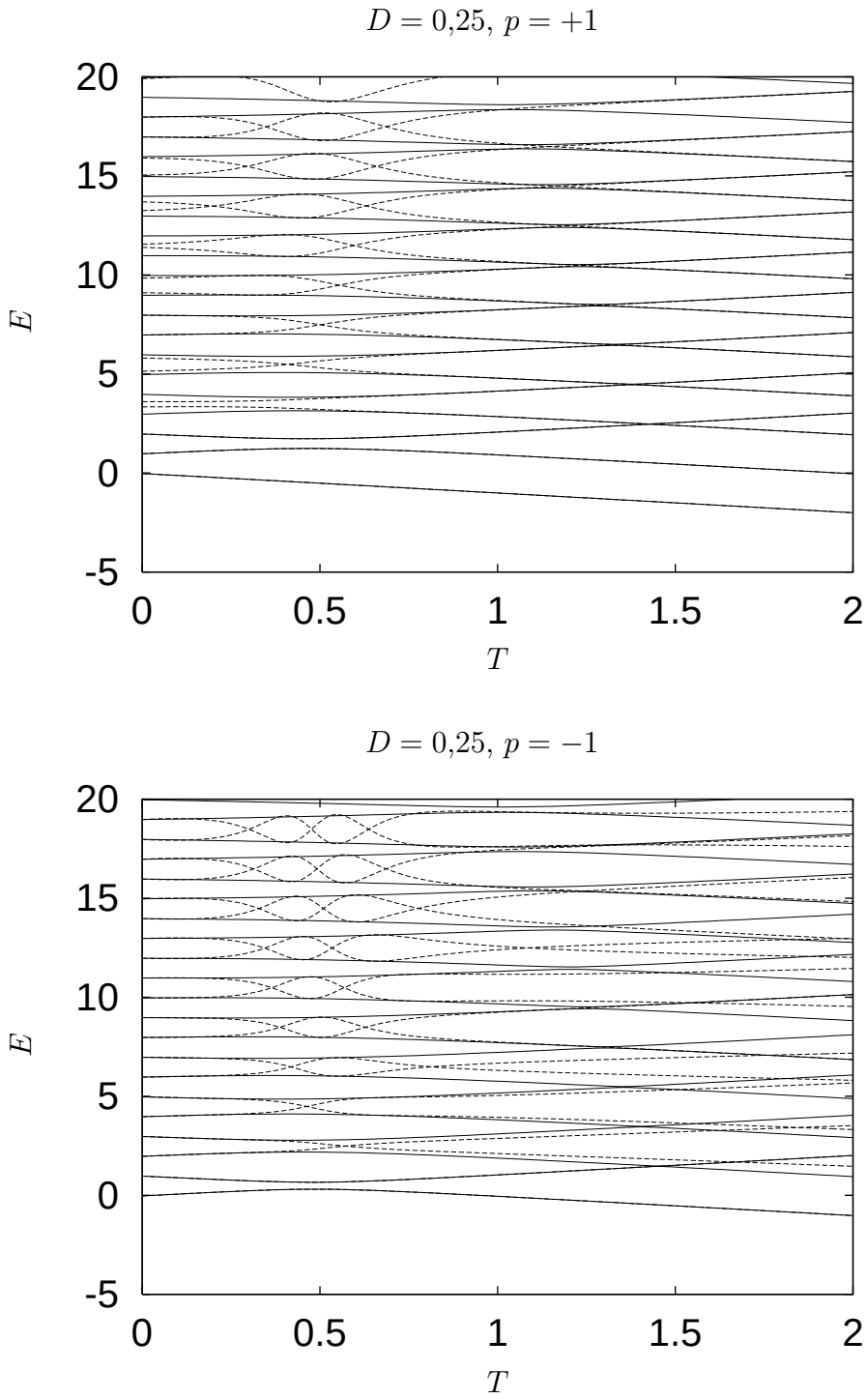

Abbildung 7.6: Eigenenergien der untersten Zustände des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von T für $D = 0{,}25$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten). Die durchgezogenen Linien stellen die exakten numerischen Ergebnisse, die gestrichelten Linien die Näherungswerte dar, die sich aus der speziellen VA-Transformation ergeben ($\alpha(n) = \alpha(0)$, $\lambda_n \propto \sqrt{n}$)

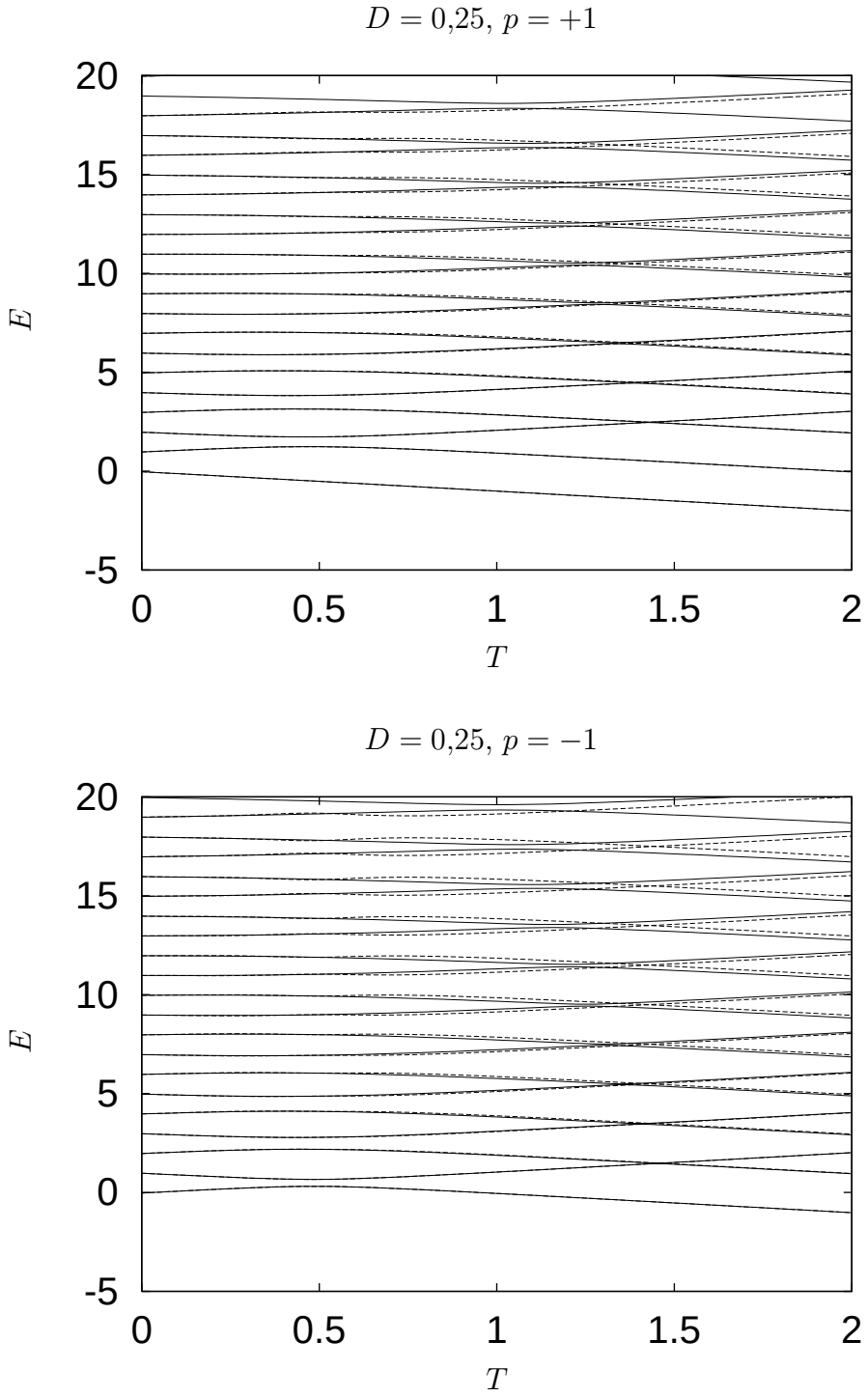

Abbildung 7.7: Eigenenergien der untersten Zustände des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von T für $D = 0{,}25$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten). Die durchgezogenen Linien stellen die exakten numerischen Ergebnisse, die gestrichelten Linien die Näherungswerte dar, die sich aus der VA-Transformation mit konstantem Rotationswinkel ergeben (λ_n unabhängig von n)

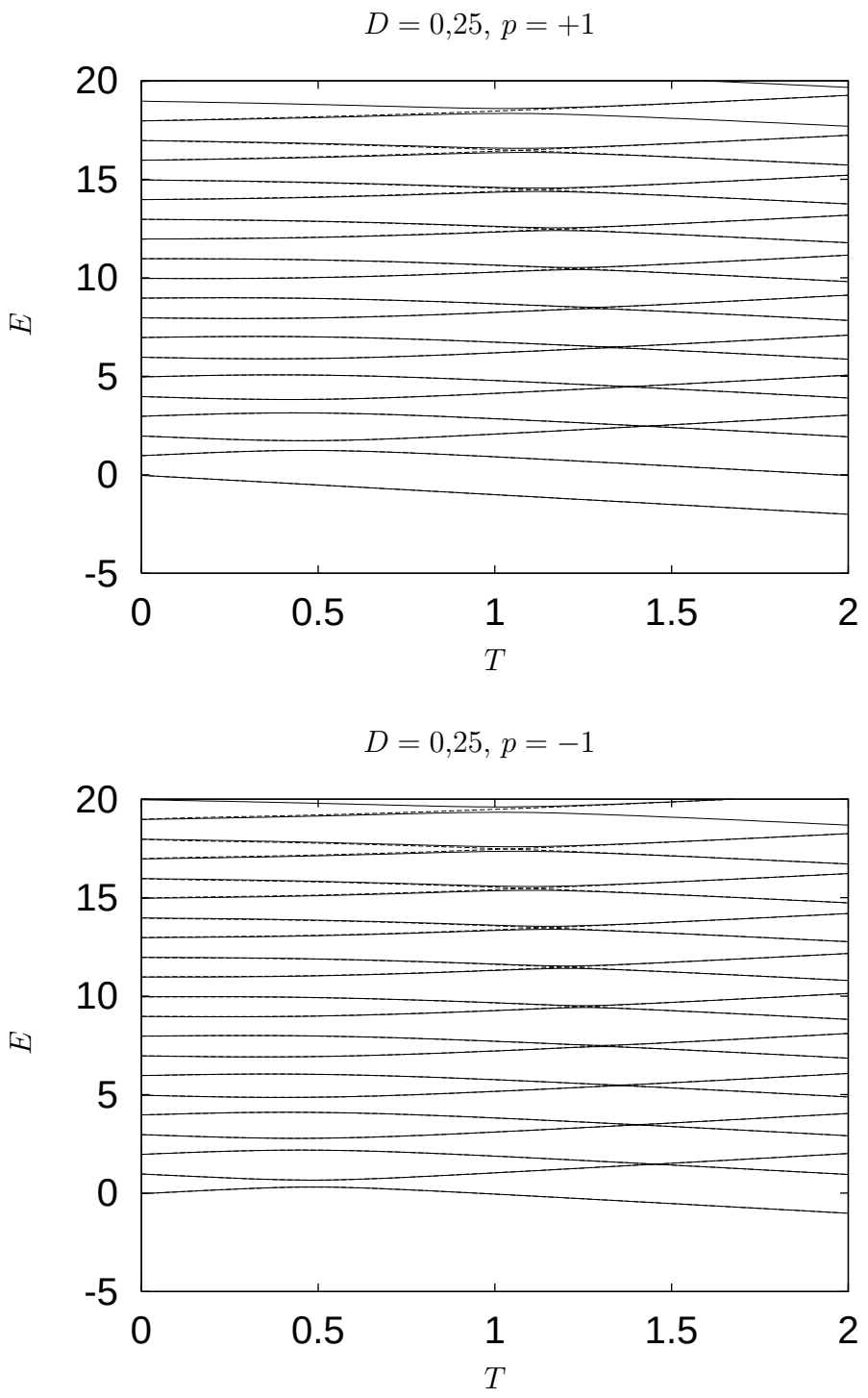

Abbildung 7.8: Eigenenergien der untersten Zustände des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von T für $D = 0{,}25$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten). Die durchgezogenen Linien stellen die exakten numerischen Ergebnisse, die gestrichelten Linien die Näherungswerte dar, die sich aus der verallgemeinerten VA-Transformation ergeben (Rotationswinkel unabhängig voneinander aus der Diagonalisierungsbedingung (7.19) bestimmt)

besonders in Abb. 7.6, in geringerem Maße aber auch in Abb. 7.7 – ergeben sich für hohe Quantenzahlen n größere Abweichungen zwischen den Eigenenergien aus der Transformation und der numerischen Diagonalisierung.

Verwendet man hingegen die verallgemeinerte VA-Transformation aus Abschnitt 7.3, so erhält man das in Abb. 7.8 dargestellte Ergebnis. Man erkennt, daß hier im gesamten Bereich des Transfers T und für alle Quantenzahlen n eine quantitative, nahezu exakte Übereinstimmung vorliegt. Insbesondere beschreibt die Verschiebungs-Anticrossing-Transformation, im Gegensatz zu der Spiegel-Verschiebungs-Transformation aus dem vorigen Kapitel, das Verhalten der Eigenenergien auch in der Nähe der kritischen Stelle $T_c = 0{,}5$ korrekt.

Die Freiheit bei der Wahl der λ_n ist also ein wesentlicher Faktor für die gute Übereinstimmung bei allen Quantenzahlen. Aus diesem Grund soll im folgenden für die übrigen, größeren Werte der Kopplung D nur das Ergebnis der verallgemeinerten Transformation diskutiert werden.

Für größere Werte der Kopplung D ist die Genauigkeit der VA-Transformation nicht mehr so gut, wie man aus Abb. 7.9 (für $D = 0{,}5$), Abb. 7.10 (für $D = 1$), Abb. 7.11 (für $D = 1{,}75$) Abb. 7.12 (für $D = 2$) und Abb. 7.13 (für $D = 4$) sieht. Die Ursache dafür ist am deutlichsten für $D = 1$ zu erkennen: Die Anticrossing-Transformation berücksichtigt für gerade Parität nur die Abstoßung zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$, $|3\rangle$ und $|4\rangle$, ... , für ungerade Parität zwischen $|0\rangle$ und $|1\rangle$, $|2\rangle$ und $|3\rangle$, ... Für $D = 0{,}25$ ist die Abstoßung an den übrigen Kreuzungsstellen nur gering, so daß die Energiewerte auch an den Kreuzungsstellen mit großer Genauigkeit wiedergegeben werden. Bei größeren Werte von D hingegen ist z. B. für gerade Parität auch die Abstoßung zwischen $|2\rangle$ und $|3\rangle$, $|4\rangle$ und $|5\rangle$, ... von Bedeutung. Da diese Niveaukreuzungen von unserer Anticrossing-Transformation nicht aufgelöst werden können, treten hier größere Abweichungen von den exakten Energiewerten auf. Am größten sind die Abweichungen für den Kopplungswert $D = 4$, der jedoch unrealistisch groß ist.

Wie bei der SV-Transformation sind die Abweichungen bei der VA-Transformation jedoch auf einen Bereich in der Umgebung der kritischen Stelle T_c beschränkt, der mit zunehmendem D immer größer wird. Oberhalb und unterhalb des kritischen Bereichs nähern sich auch hier für alle Quantenzahlen n die aus der Transformation gewonnenen Energieeigenwerte den numerisch exakten Werten an.

7.4.2 Eigenenergien hochangeregter Zustände

Im vorigen Unterabschnitt wurde die Qualität der verallgemeinerten Verschiebungs-Anticrossing-Transformation für die untersten ca. 20 Zustände gezeigt. Um einen Eindruck davon zu geben, wie sich die Transformation bei höheren Quantenzahlen verhält, sind in Abb. 7.14 (für $D = 0{,}25$) und in Abb. 7.15 (für $D = 1$) die Eigenenergien im Bereich $n \approx 100 \ldots 125$ dargestellt. Qualitativ sehen die Bilder ähnlich aus, wie bei niedrigen Quantenzahlen; jedoch ist der Bereich bei kleinen T-Werten, bei denen deutliche Abweichungen zwischen den exakten und den mit der Transformation berechneten

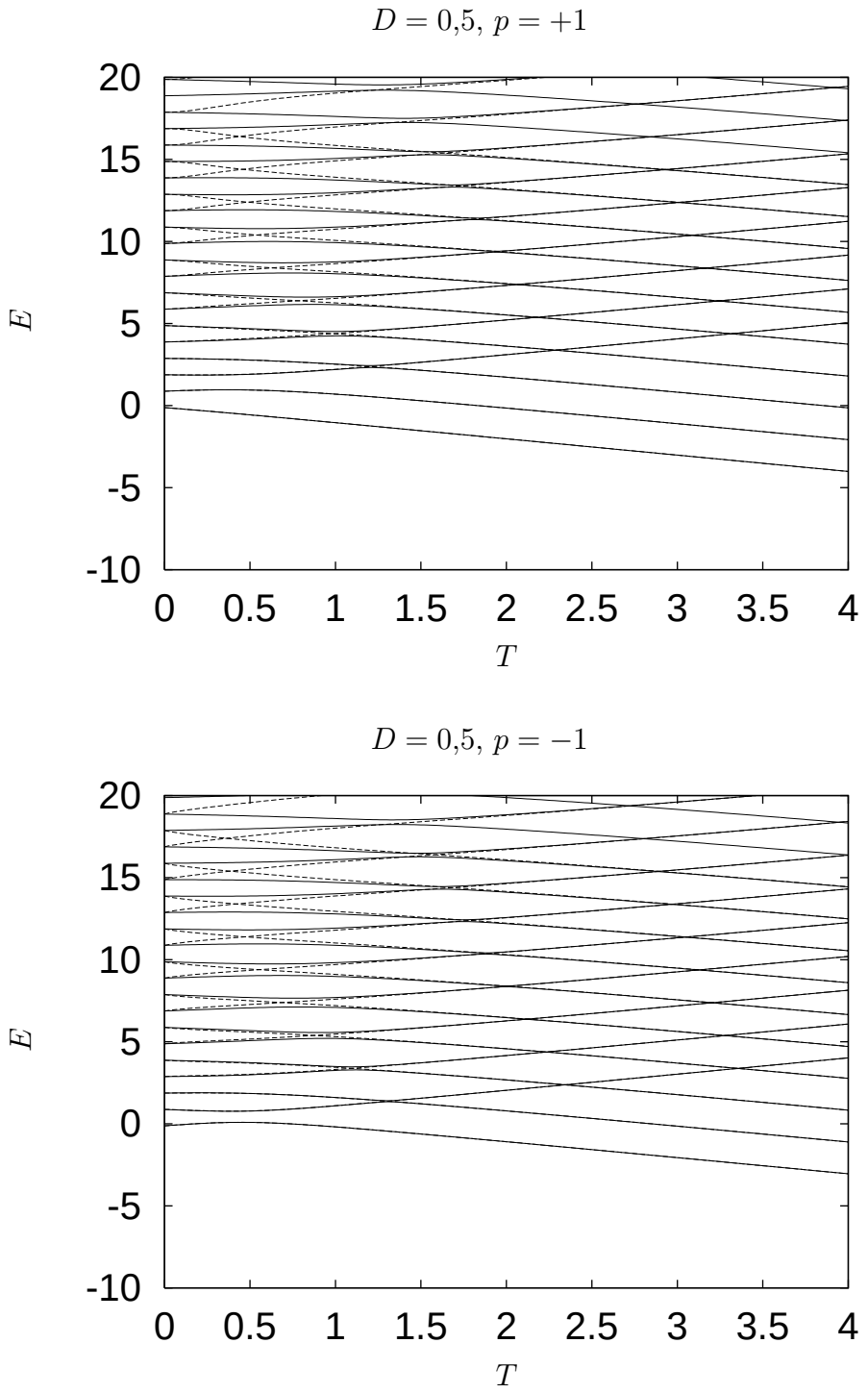

Abbildung 7.9: Eigenenergien der untersten Zustände des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von T für $D = 0{,}5$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten). Die durchgezogenen Linien stellen die exakten numerischen Ergebnisse, die gestrichelten Linien die Näherungswerte dar, die sich aus der verallgemeinerten VA-Transformation ergeben.

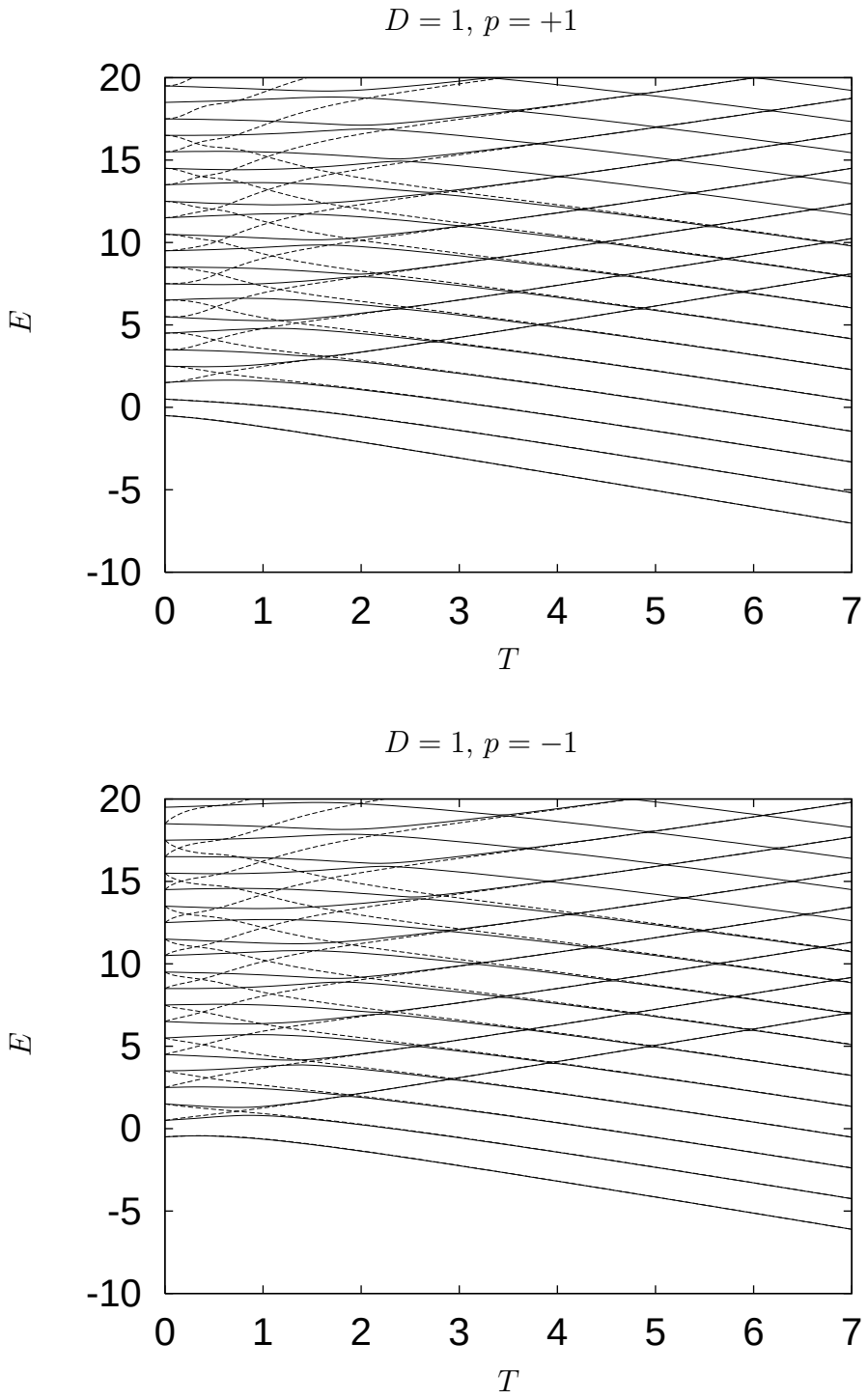

Abbildung 7.10: Eigenenergien der untersten Zustände des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von T für $D = 1$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten). Die durchgezogenen Linien stellen die exakten numerischen Ergebnisse, die gestrichelten Linien die Näherungswerte dar, die sich aus der verallgemeinerten VA-Transformation ergeben.

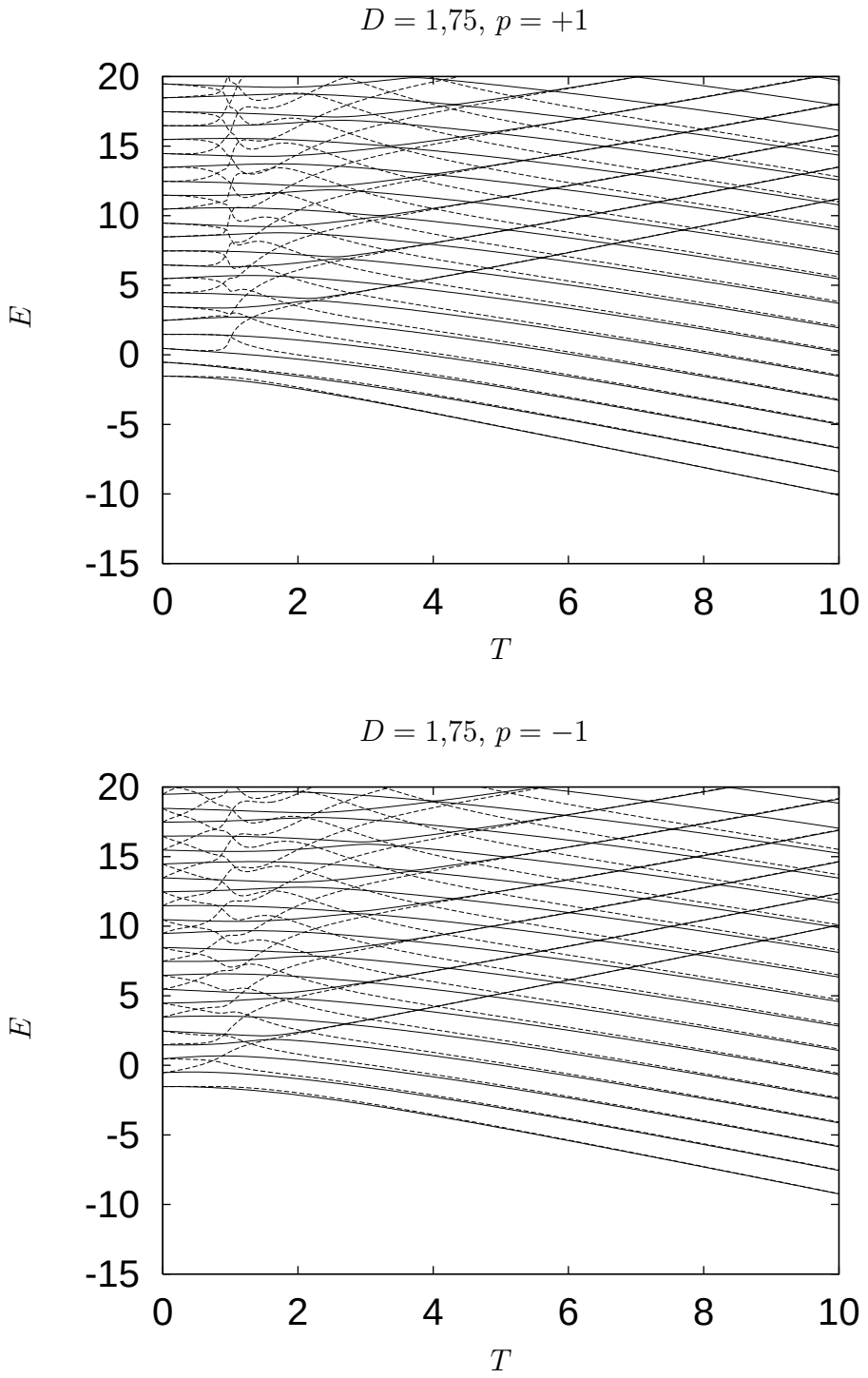

Abbildung 7.11: Eigenenergien der untersten Zustände des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von T für $D = 1{,}75$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten). Die durchgezogenen Linien stellen die exakten numerischen Ergebnisse, die gestrichelten Linien die Näherungswerte dar, die sich aus der verallgemeinerten VA-Transformation ergeben.

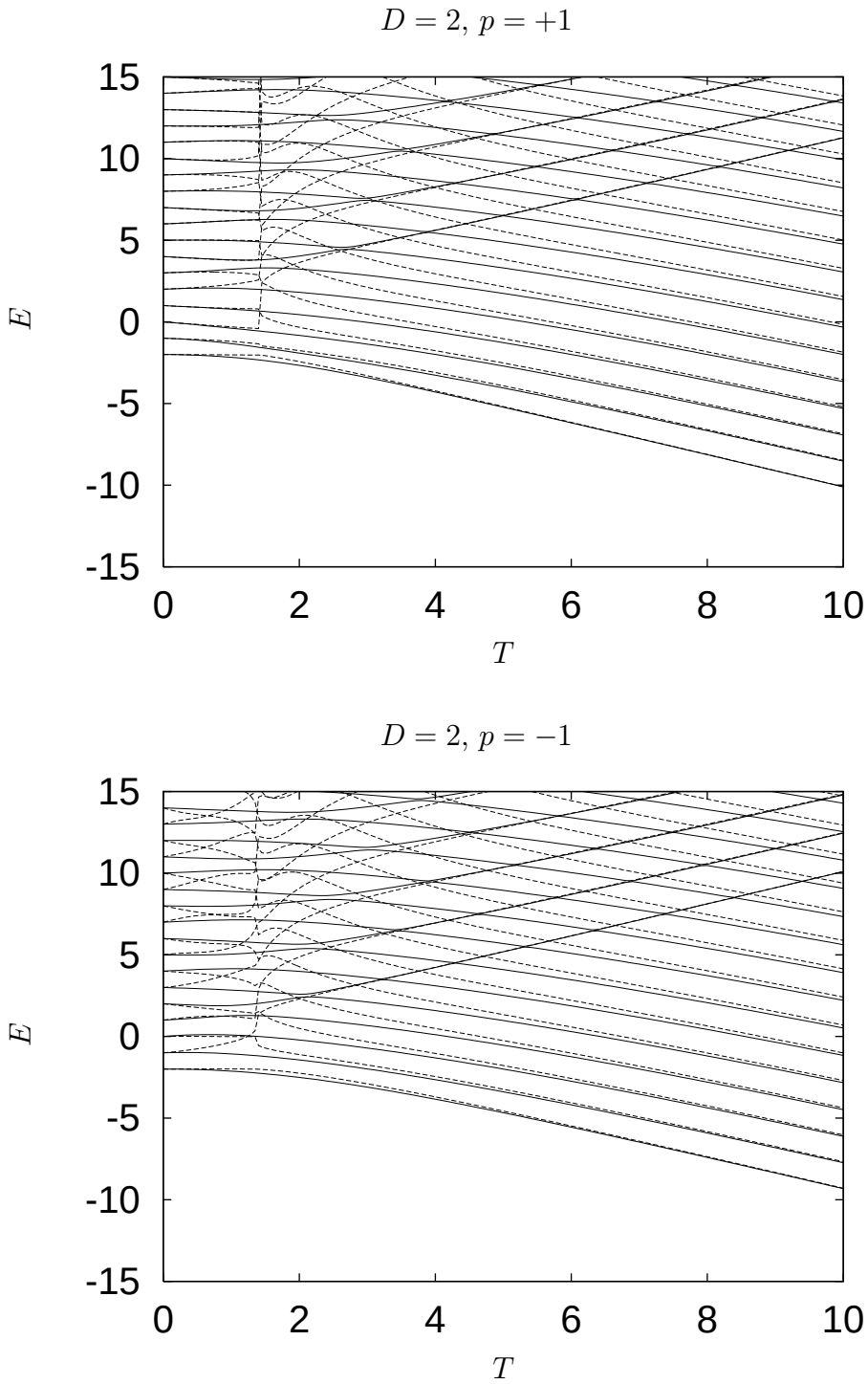

Abbildung 7.12: Eigenenergien der untersten Zustände des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von T für $D = 2$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten). Die durchgezogenen Linien stellen die exakten numerischen Ergebnisse, die gestrichelten Linien die Näherungswerte dar, die sich aus der verallgemeinerten VA-Transformation ergeben.

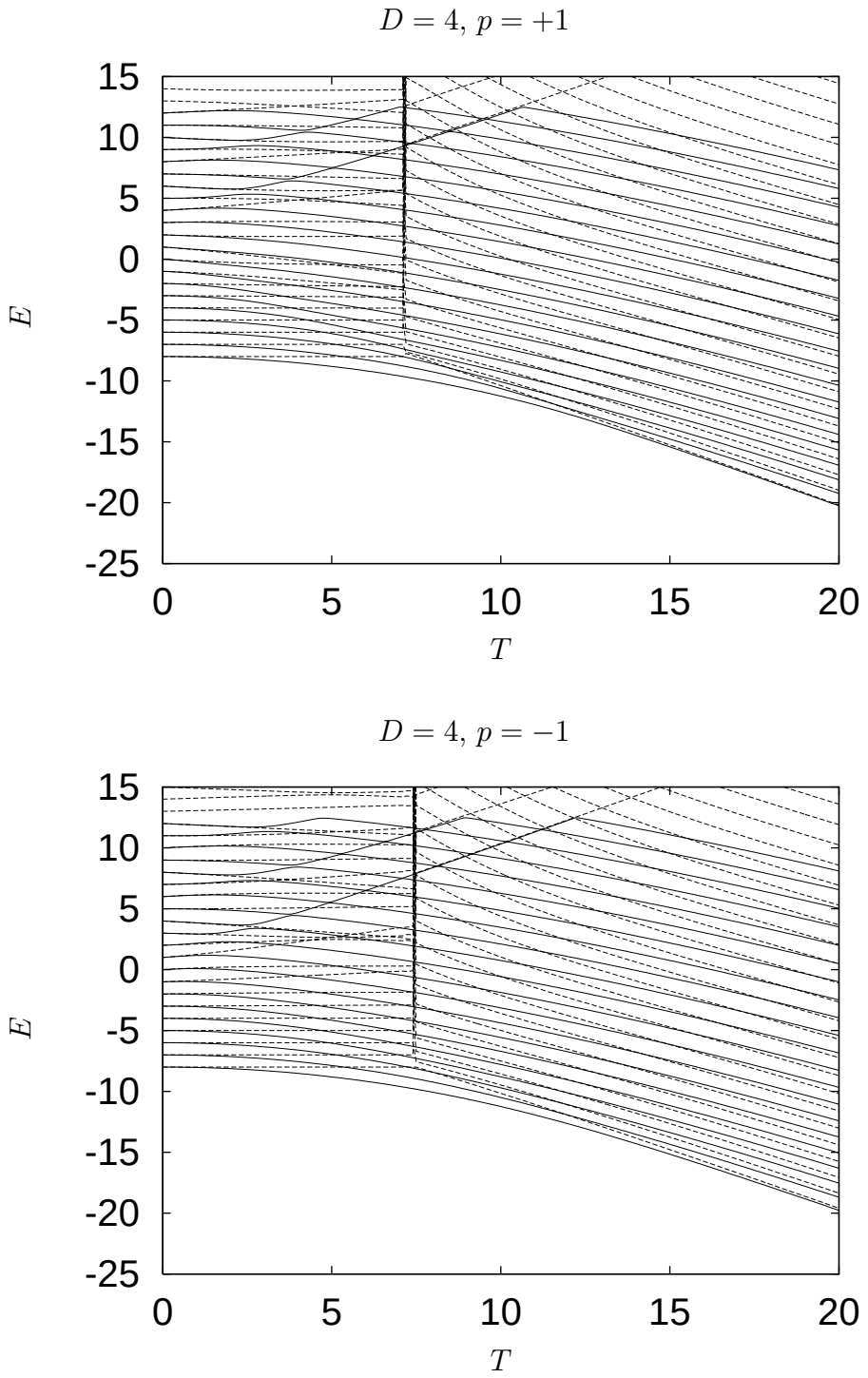

Abbildung 7.13: Eigenenergien der untersten Zustände des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von T für $D = 4$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten). Die durchgezogenen Linien stellen die exakten numerischen Ergebnisse, die gestrichelten Linien die Näherungswerte dar, die sich aus der verallgemeinerten VA-Transformation ergeben.

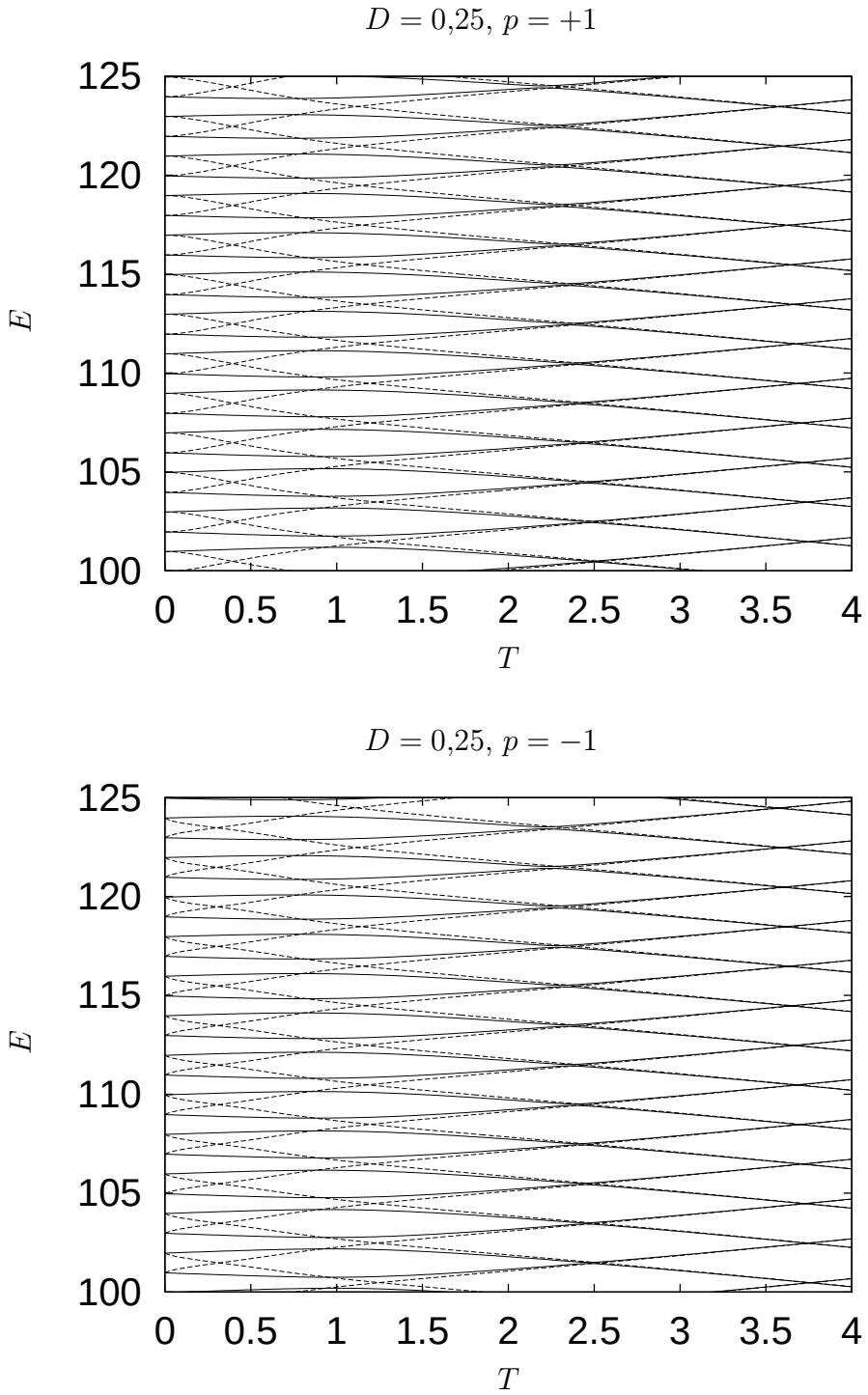

Abbildung 7.14: Eigenenergien der hochangeregten Zustände $n \approx 100$ bis $n \approx 125$ des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von T für $D = 0{,}25$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten). Die durchgezogenen Linien stellen die exakten numerischen Ergebnisse, die gestrichelten Linien die Näherungswerte dar, die sich aus der verallgemeinerten VA-Transformation ergeben (Rotationswinkel unabhängig voneinander aus der Diagonalisierungsbedingung (7.19) bestimmt)

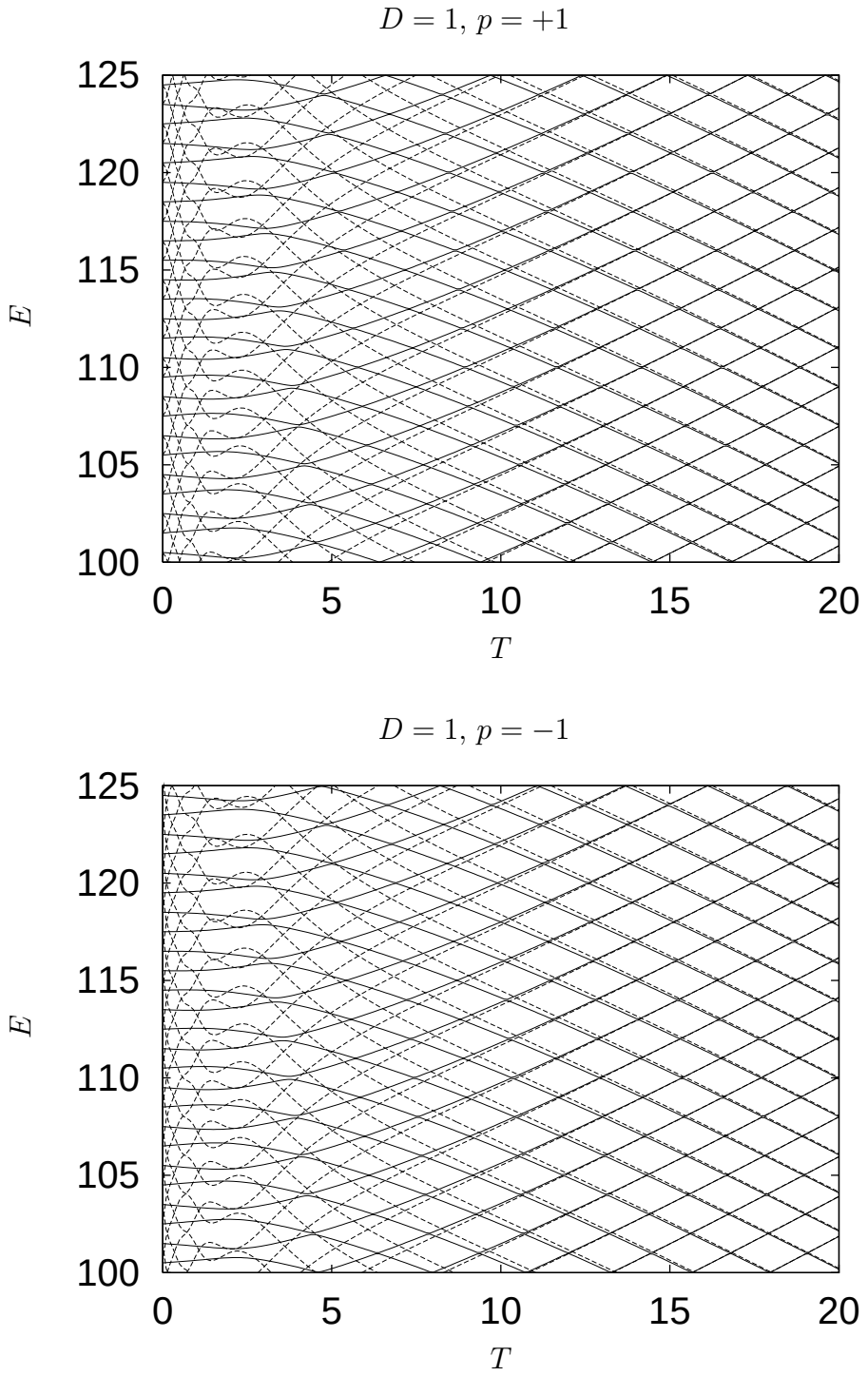

Abbildung 7.15: Eigenenergien der hochangeregten Zustände $n \approx 100$ bis $n \approx 125$ des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von T für $D = 1$ und gerade Parität (oben) bzw. ungerade Parität (unten). Die durchgezogenen Linien stellen die exakten numerischen Ergebnisse, die gestrichelten Linien die Näherungswerte dar, die sich aus der verallgemeinerten VA-Transformation ergeben (Rotationswinkel unabhängig voneinander aus der Diagonalisierungsbedingung (7.19) bestimmt)

Energiewerten auftreten, jetzt größer und auch im Fall $D = 0{,}25$ deutlich ausgeprägt. Für $T \to \infty$ nähern sich auch hier die transformatorischen den exakten Energieeigenwerten an, wie es auf Grund der Fröhlich-Bedingung auch zu erwarten ist. Allerdings tritt diese Annäherung erst bei größeren T-Werten ein als bei den unteren Eigenzuständen (man beachte, daß in Abb. 7.14 und 7.15 der Bereich für die unabhängige Variable T doppelt so groß ist, wie in Unterabschnitt 7.4.1 beim jeweils gleichen Wert von D).

7.5 Numerische Ergebnisse für die zeitliche Entwicklung

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß die verallgemeinerte Verschiebungs-Anticrossing-Transformation bei den Energieeigenwerten die besten Ergebnisse im Bereich kleiner Kopplungen erzielt, wobei im Gegensatz zur Spiegel-Verschiebungs-Transformation auch das Verhalten in der Umgebung des kritischen Transfers T_c richtig beschrieben wird. In diesem Abschnitt werden die entsprechenden Ergebnisse für die zeitliche Entwicklung dargestellt, wobei neben den Resultaten der VA-Transformation zum Vergleich auch die Bilder aus Kapitel 6 für die SV-Transformation nochmals gezeigt werden.

7.5.1 Der Bereich schwacher Kopplung

Für den kleinen Kopplungswert $D = 0{,}5$ ergibt der Vergleich der VA- mit SV-Transformation für den weit unterhalb der kritischen Stelle $T_c = 0{,}5$ liegenden Transfer $T = 0{,}1$ (Abb. 7.16), daß hier beide Transformation fast die gleiche Genauigkeit erzielen (eher ist die VA-Transformation geringfügig ungenauer).

Das ändert sich, wenn sich der Transfer dem kritischen Wert nähert: Schon für $T = 0{,}25$ (Abb. 7.17) ist die VA-Transformation deutlich genauer als die SV-Transformation; und direkt an der kritischen Stelle $T = 0{,}7$ (Abb. 7.18) liefert von beiden Transformationen nur die VA-Transformation ein richtiges Ergebnis.

Auch oberhalb der kritischen Stelle bei $T = 0{,}85$ (Abb. 7.19) ist die VA-Transformation deutlich besser als die SV-Transformation.

7.5.2 Der Bereich mittlerer Kopplung

Im Bereich mittlerer Kopplung ($D = 1$) ist für den kleinen Transferwert $T = 0{,}25$, der unterhalb des kritischen Bereichs liegt, die VA-Transformation ungenauer als die SV-Transformation (siehe Abb. 7.20). Für den im kritischen Bereich liegenden Wert $T = 1$ hingegen gibt, wie zu erwarten, die VA-Transformation ein wesentlich genaueres Ergebnis als die SV-Transformation (Abb. 7.21). Oberhalb des kritischen Bereichs, an der Stelle $T = 1{,}5$, ergeben beide Transformationen gleich gute Ergebnisse (Abb. 7.22).

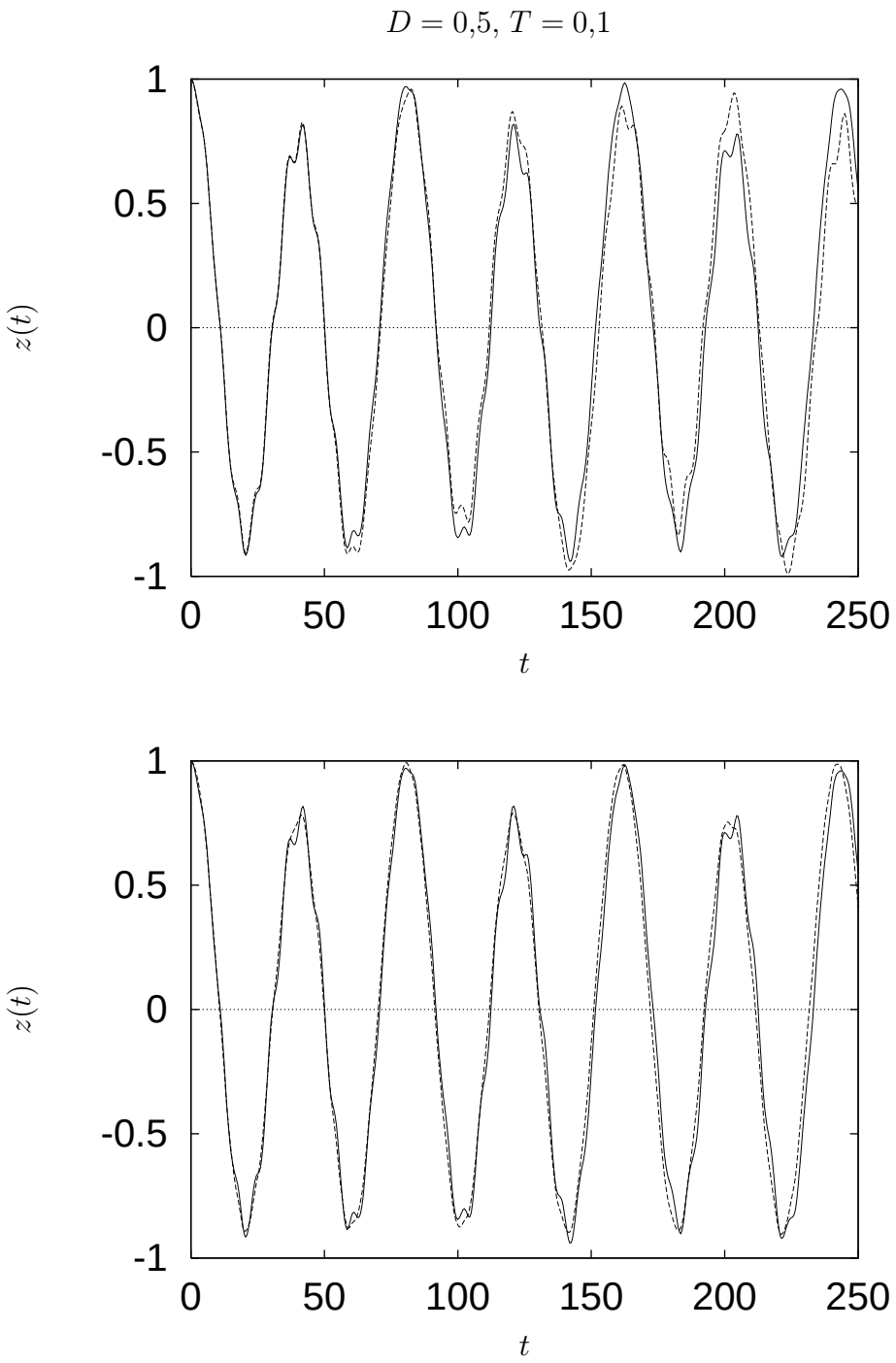

Abbildung 7.16: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 0{,}5$, Transfer $T = 0{,}1$, $D^2/T = 2{,}5$

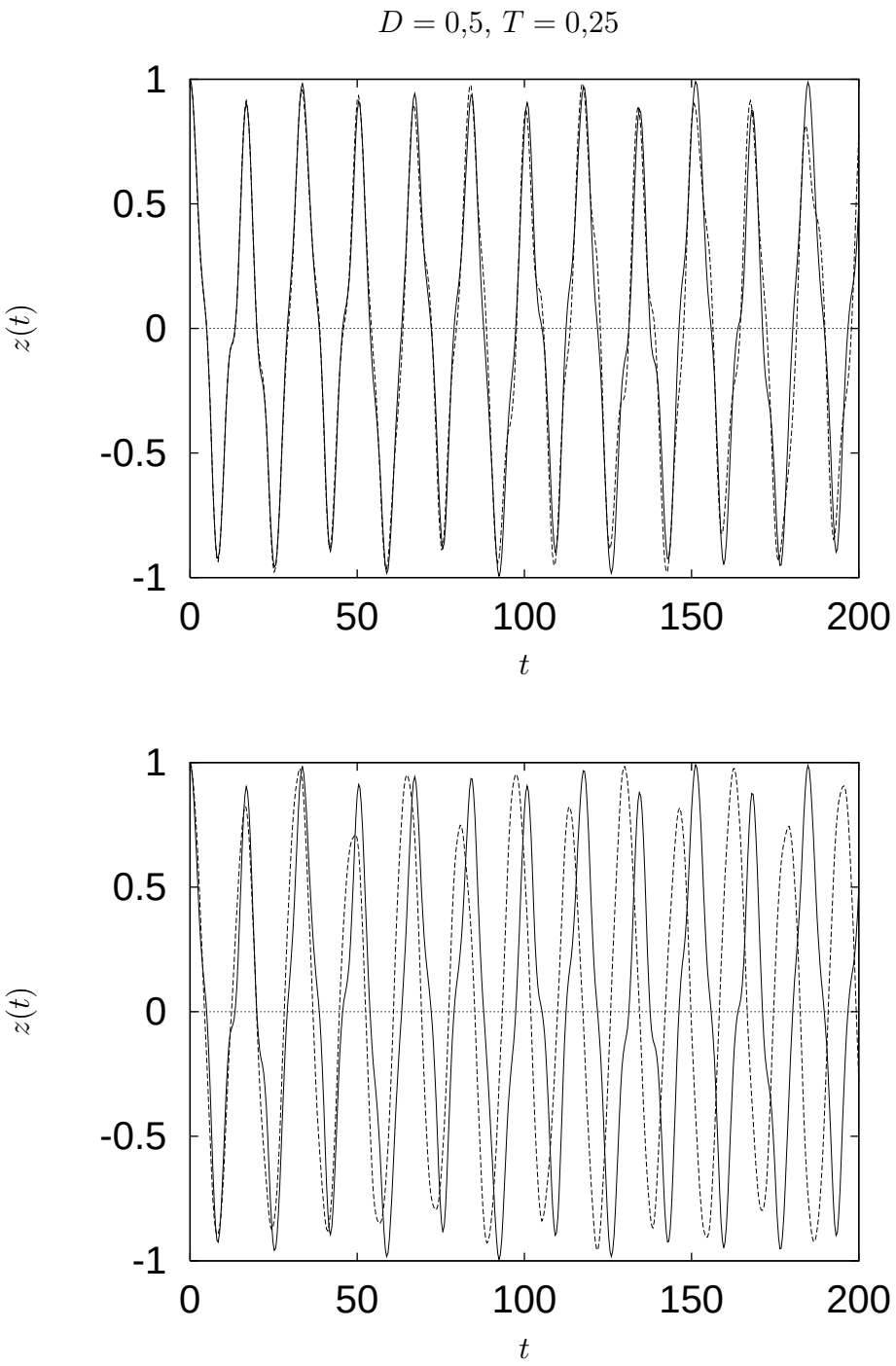

Abbildung 7.17: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 0{,}5$, Transfer $T = 0{,}25$, $D^2/T = 1$

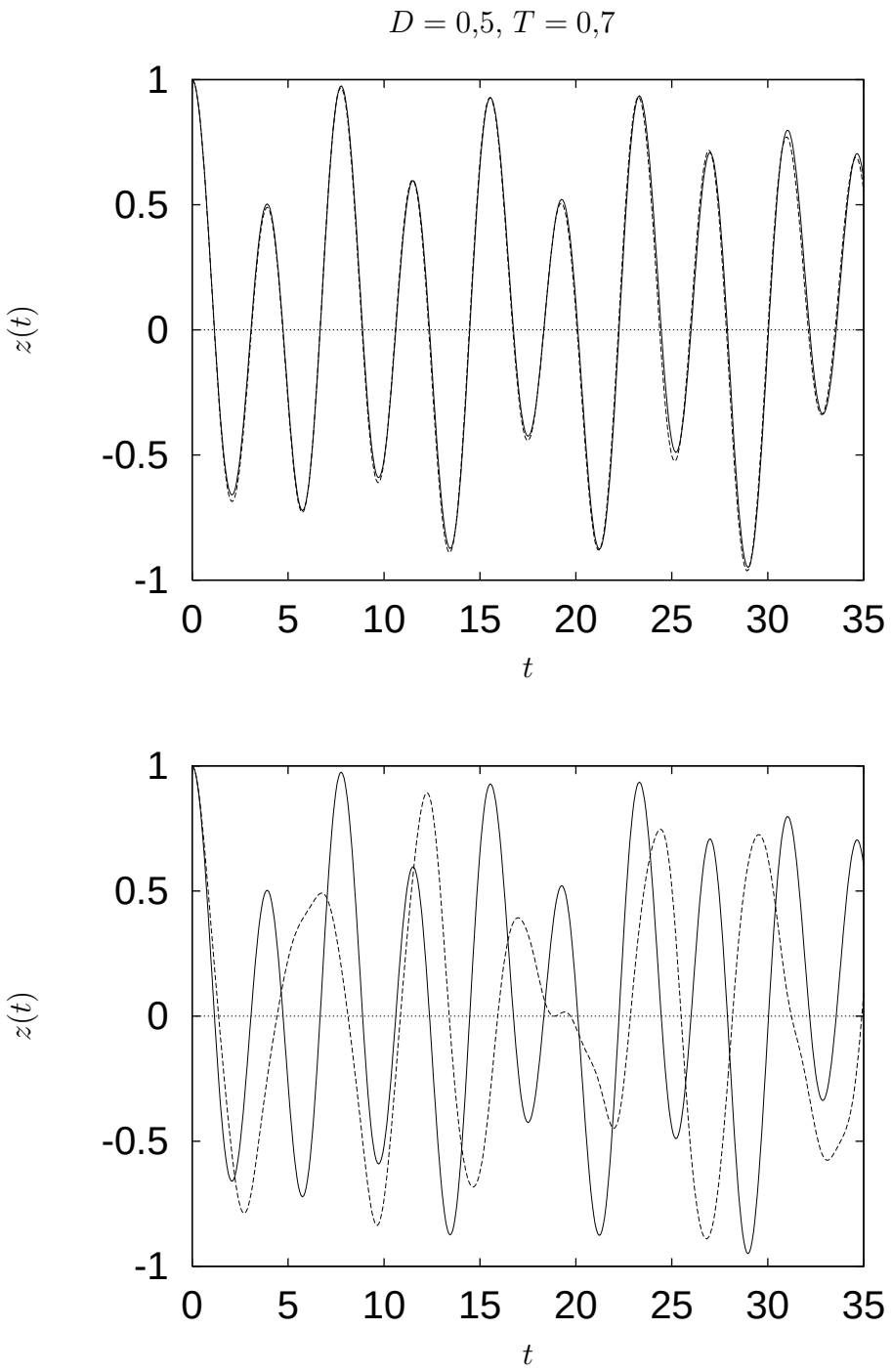

Abbildung 7.18: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 0{,}5$, Transfer $T = 0{,}7$, $D^2/T = 0{,}36$

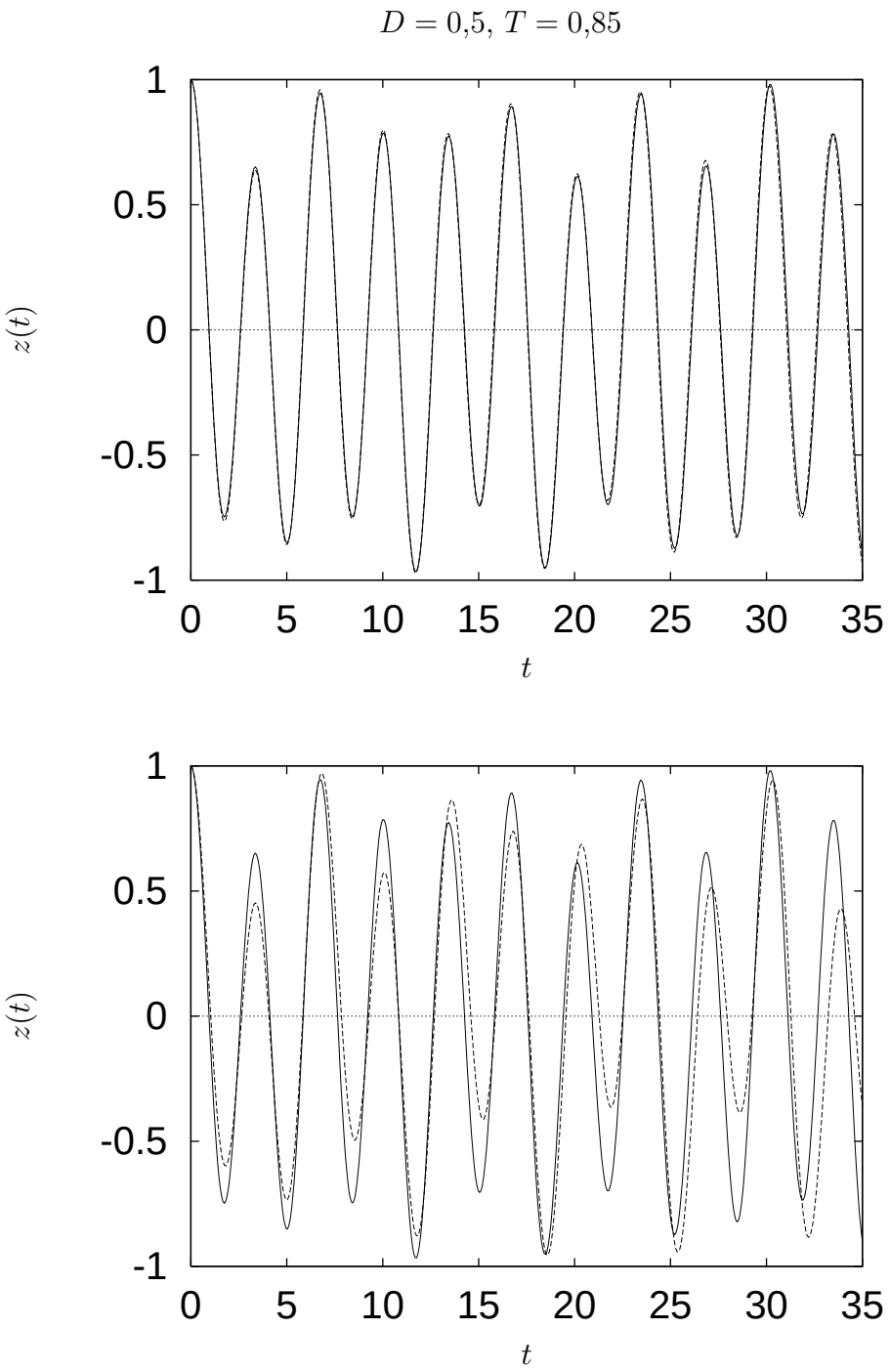

Abbildung 7.19: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 0{,}5$, Transfer $T = 0{,}85$, $D^2/T = 0{,}294$

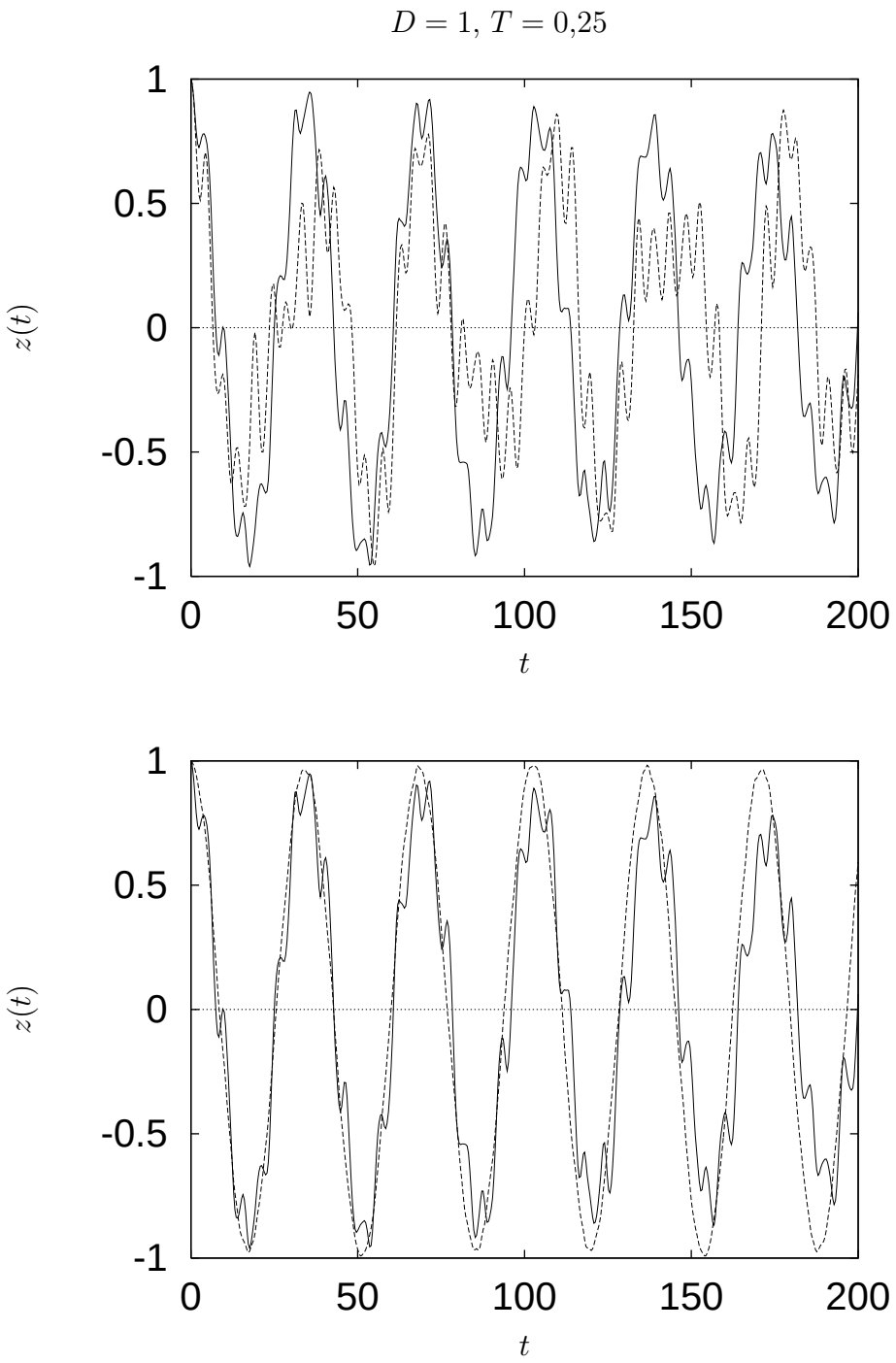

Abbildung 7.20: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 1$, Transfer $T = 0{,}25$, $D^2/T = 4$

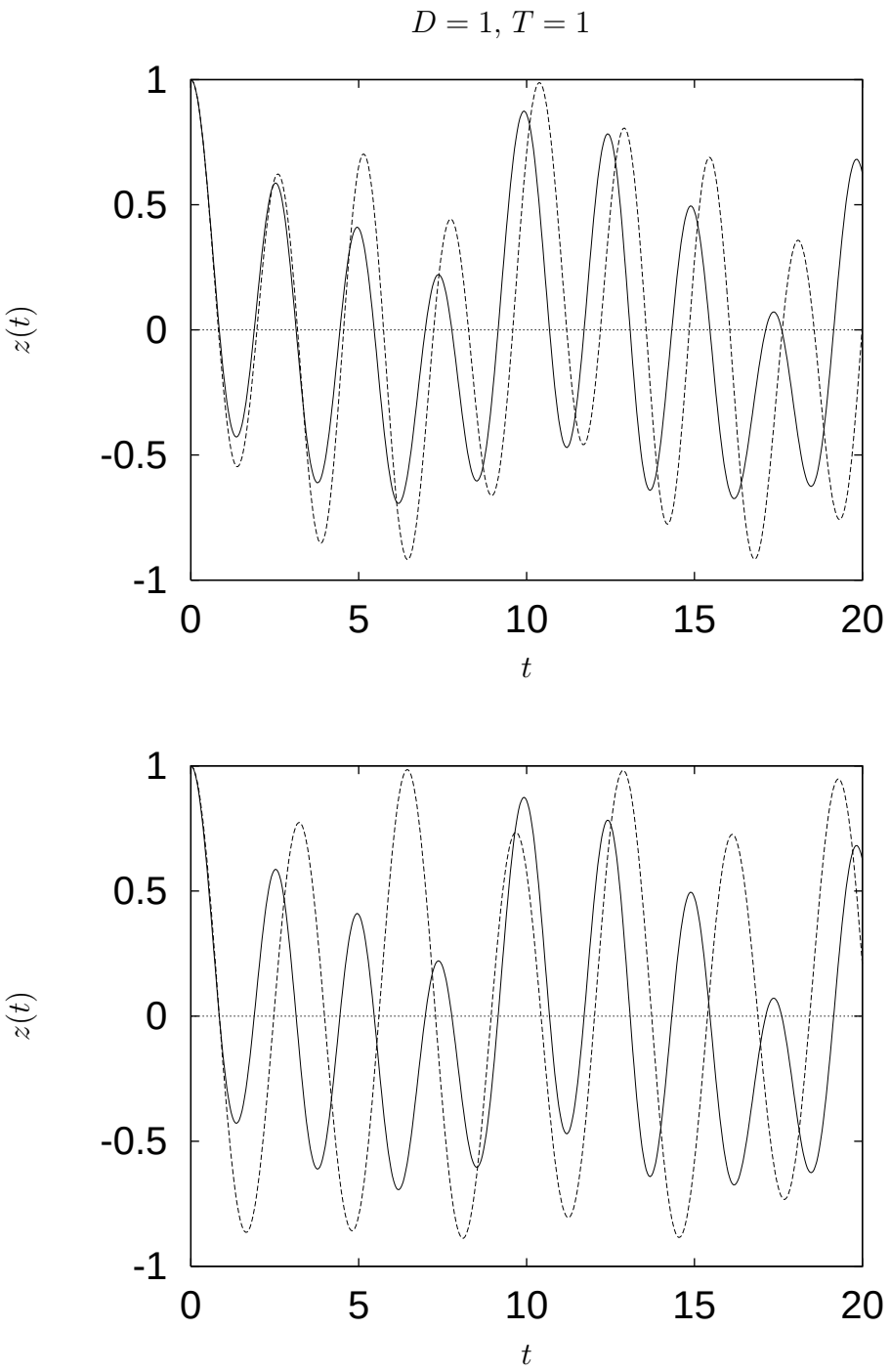

Abbildung 7.21: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 1$, Transfer $T = 1$, $D^2/T = 1$

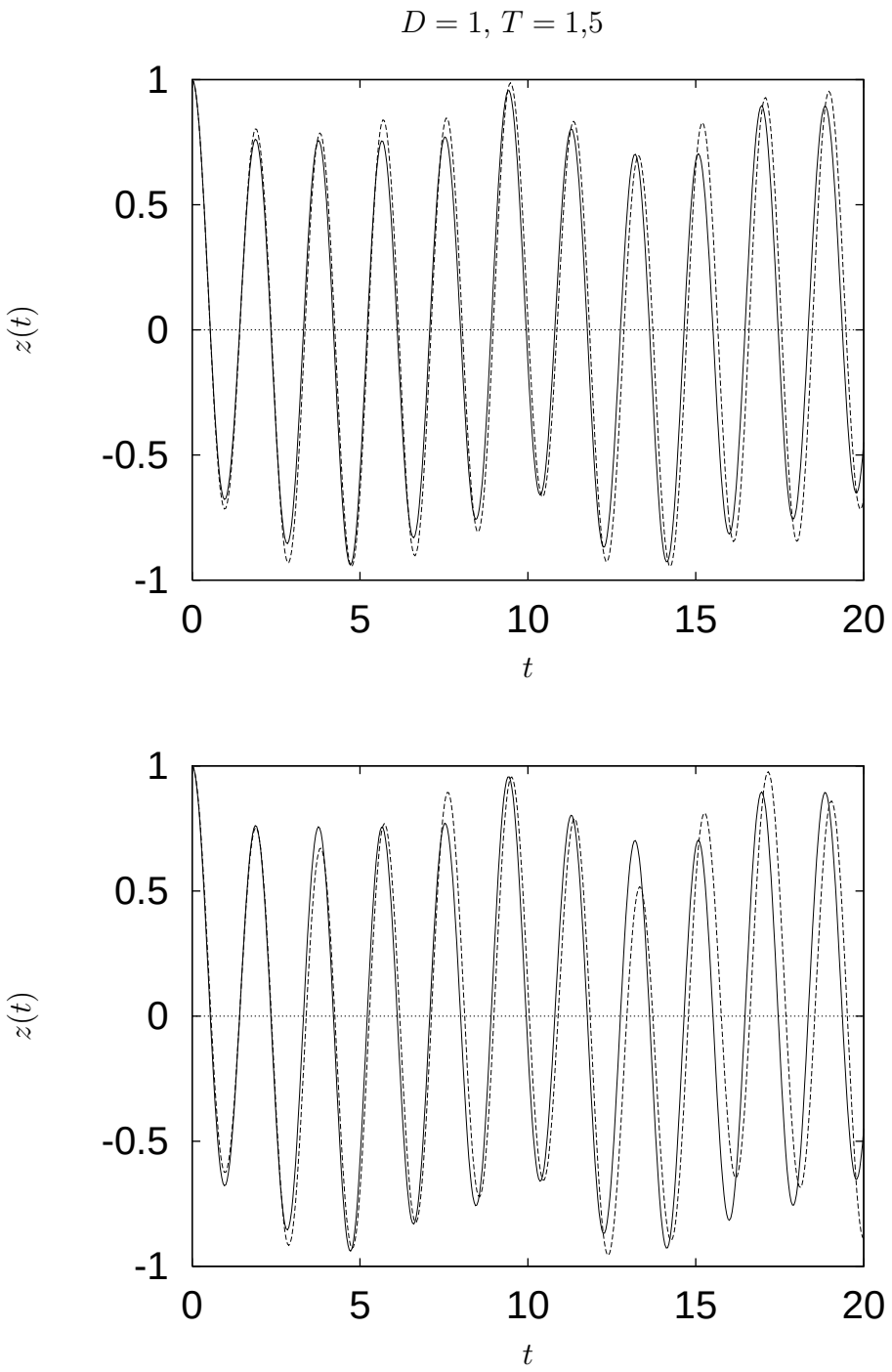

Abbildung 7.22: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 1$, Transfer $T = 1{,}5$, $D^2/T = 0{,}667$

7.5.3 Der Bereich starker Kopplung

Im Bereich starker Kopplung ($D = 2$) ist die Genauigkeit der VA-Transformation für kleinen ($T = 0{,}25$, Abb. 7.23) und mittleren ($T = 1$, Abb. 7.24) Transfer (unterhalb der kritischen Stelle) erkennbar schlechter als bei der SV-Transformation. An der kritischen Stelle $T = 2{,}5$ (Abb. 7.25) ist dagegen die VA-Transformation deutlich besser als die SV-Transformation, wenngleich die Abweichungen von der exakten Lösung immer noch verhältnismäßig groß sind. Bei großen T-Werten ($T = 4$, Abb. 7.26) sind schließlich die Ergebnisse der VA-Transformation ähnlich gut wie bei der SV-Transformation.

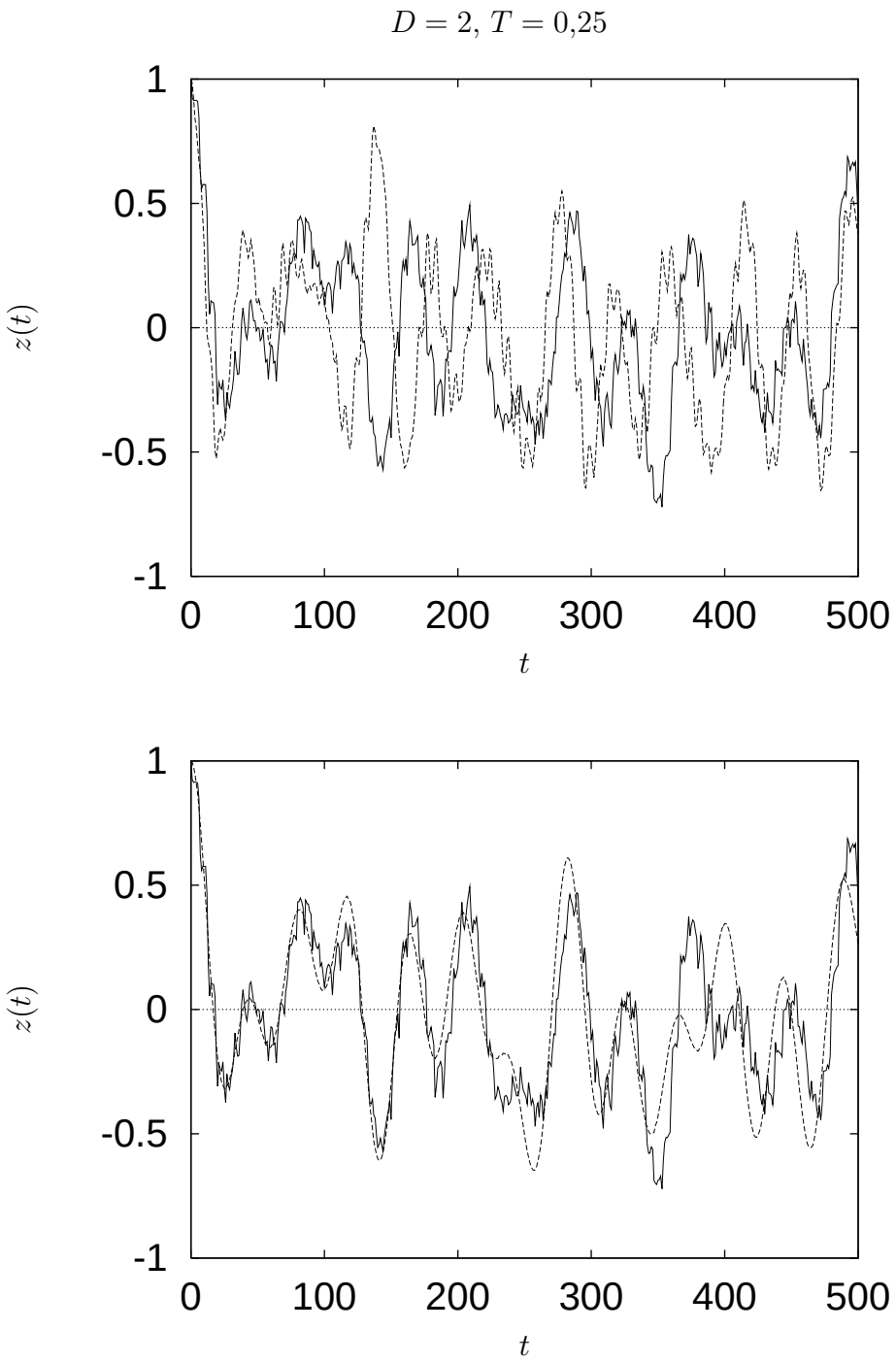

Abbildung 7.23: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 2$, Transfer $T = 0{,}25$, $D^2/T = 16$

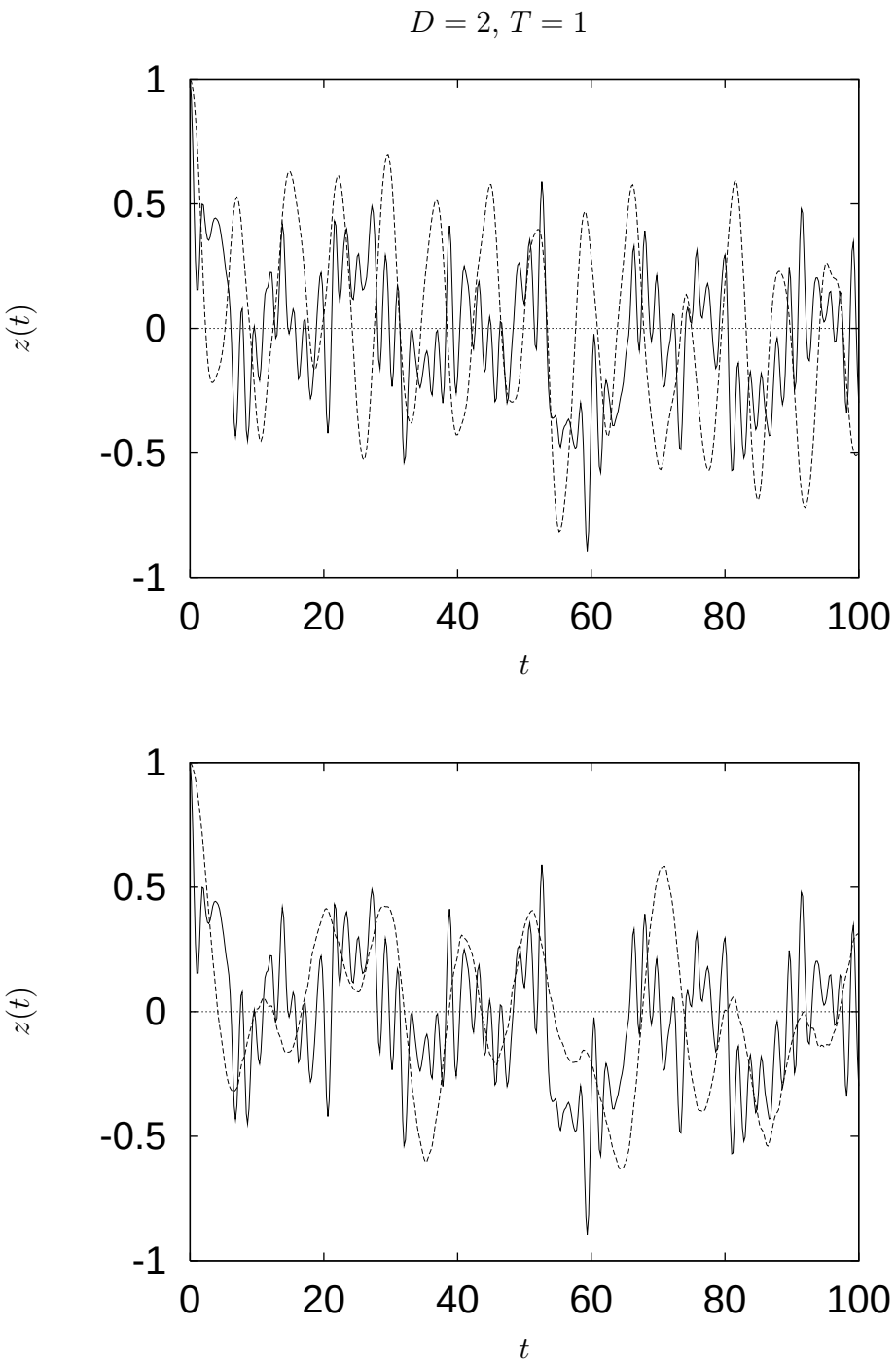

Abbildung 7.24: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 2$, Transfer $T = 1$, $D^2/T = 4$

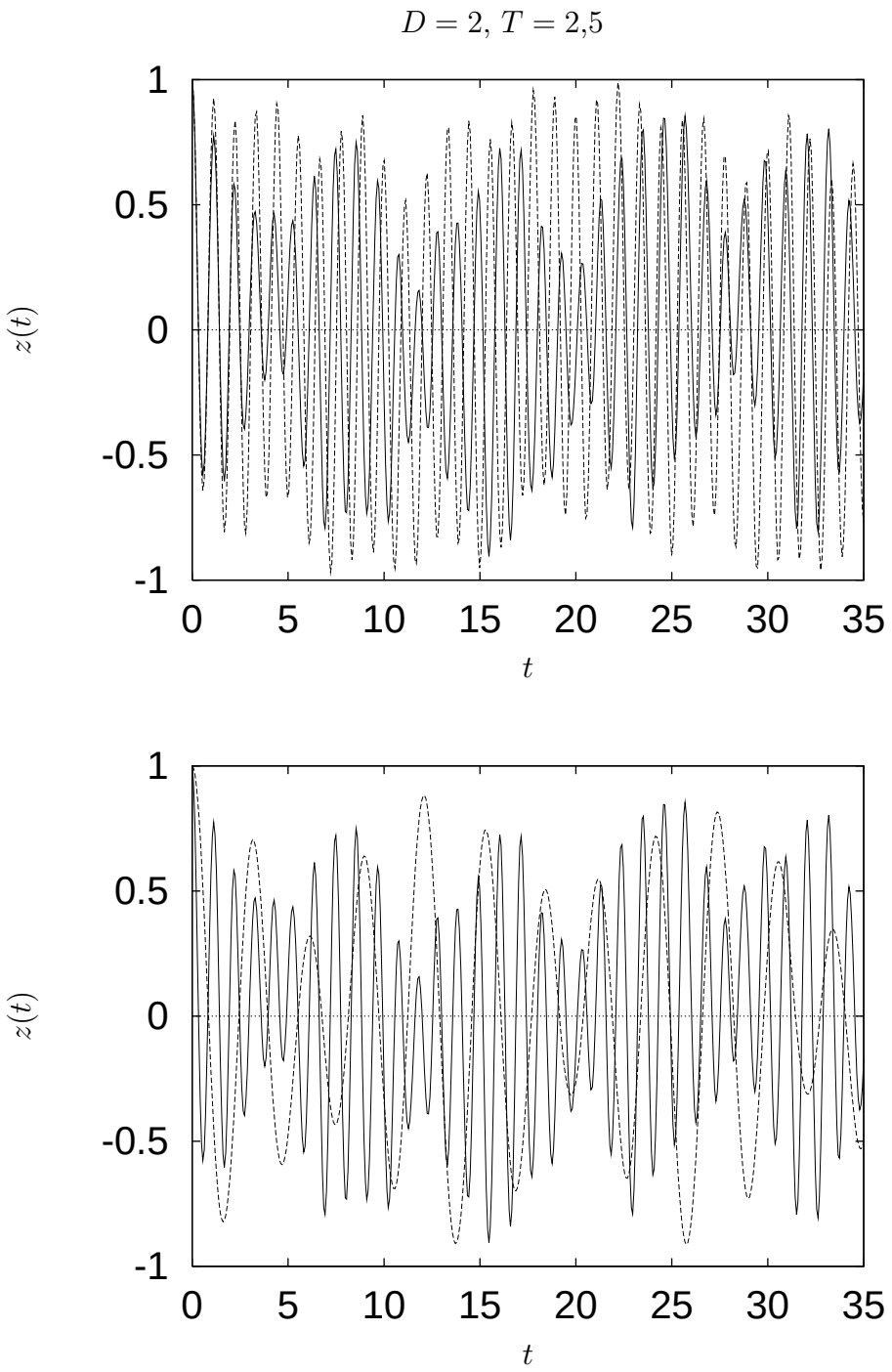

Abbildung 7.25: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 2$, Transfer $T = 2{,}5$, $D^2/T = 1{,}6$

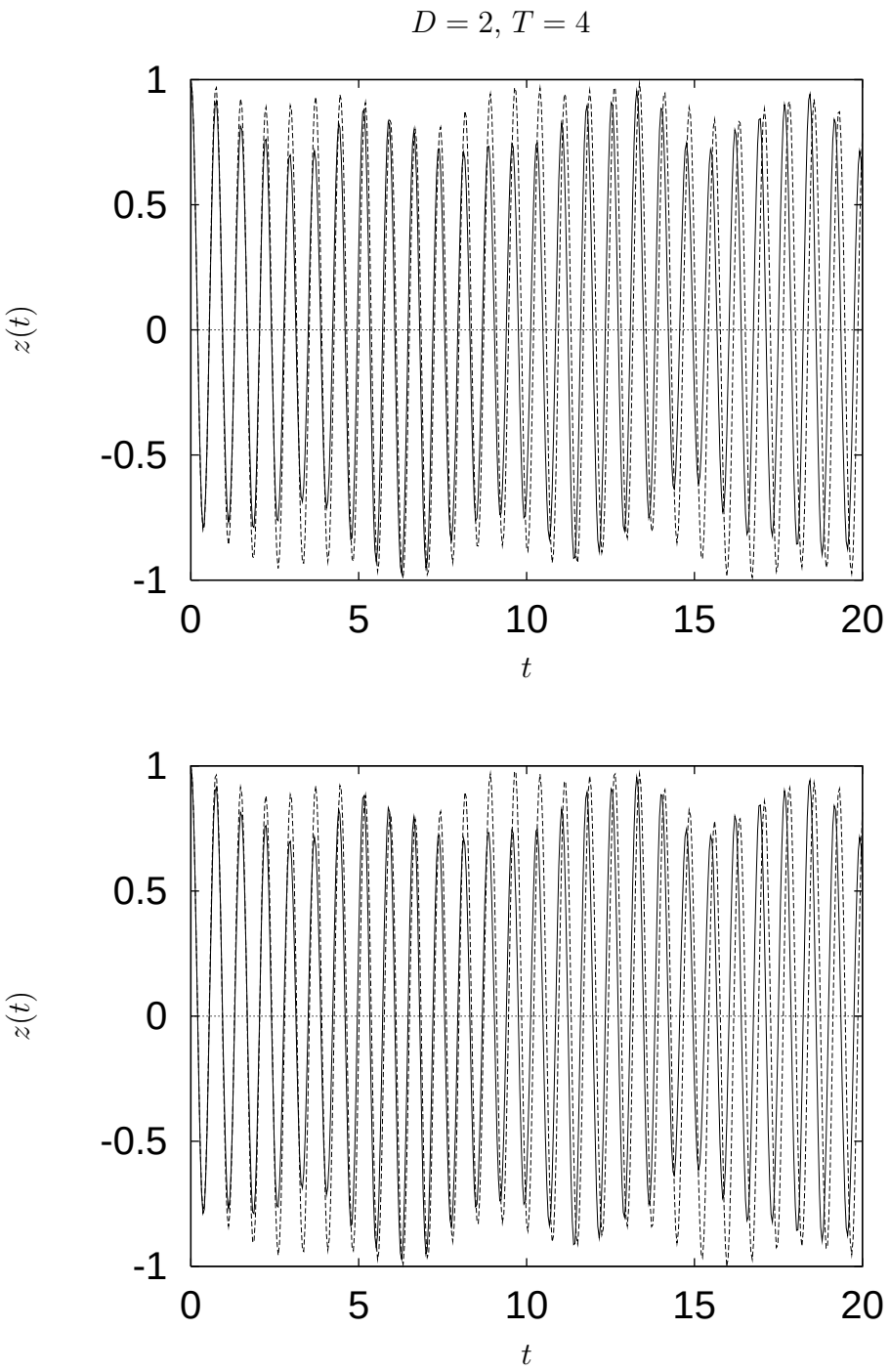

Abbildung 7.26: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
oben: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz (gestrichelt)
unten: Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem SV-Ansatz (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 2$, Transfer $T = 4$, $D^2/T = 1$

Kapitel 8

Vergleich der reinen Verschiebungstransformation mit der Verschiebungs-Anticrossing-Transformation

8.1 Die Verschiebungstransformation als alleinige Transformation

In der Literatur wird die Verschiebungstransformation häufig allein angewandt, wobei δ entweder als optimierbarer Parameter betrachtet oder aber fest gleich dem Wert D gesetzt wird, der den Hamiltonoperator für verschwindenden Transfer exakt diagonalisiert. Das erste Verfahren führt, wie schon in Kapitel 2 erwähnt, zu Singularitäten in dem Variationsparameter und der genäherten Grundzustandsenergie als Funktion der Kopplung, die bei einer genaueren Rechnung nicht auftreten. Die zweite Methode (δ fest), für die die Arbeit von Steib et al. [28] ein Beispiel ist, entspricht hinsichtlich der Energieeigenwerte der Störungstheorie 1. Ordnung nach dem Transfer T. Es ergibt sich für die Energieeigenwerte der Ausdruck

$$E_n = n - \frac{1}{2}D^2 - (-1)^n pTe^{-D^2} L_n^{(0)}(2D^2), \tag{8.1}$$

der anstelle des Transfers T des freien Exzitons einen reduzierten effektiven Transfer $\tilde{T} = Te^{-D^2}$ enthält. Berücksichtigt man die nichtdiagonalen Elemente des transformierten Hamiltonoperators durch Störungstheorie, so tritt, wie von Wagner [61] gezeigt wurde und unten in Abschnitt 6.5 ausgeführt wird, in den Termen gerader Ordnung in T der Transfer ohne den Debye-Waller-Faktor e^{-D^2} auf (Debye-Waller-Eigenartigkeit). Bei großer Kopplung D ist daher der Term zweiter Ordnung größer als der Term erster Ordnung, und es ist inkonsistent, die störungstheoretische Entwicklung der Eigenenergien nach dem Glied erster Ordnung abzubrechen. Die Energiedifferenz zwischen den Grundzuständen der beiden Paritäten ist allerdings von der Debye-Waller-Eigenartigkeit nicht betroffen, da alle Terme gerader Ordnung in T

bei der Differenzbildung herausfallen und nur die Terme ungerader Ordnung übrigbleiben, die alle den Debye-Waller-Faktor enthalten. Setzt man den Anfangszustand als Linearkombination nur der beiden Grundzustände an, was bei kleinem Transfer für die Anfangsbedingung der „verschobenen Ruhelage“ (Abschnitt 3.2) gerechtfertigt ist, so wird folglich die zeitliche Dynamik, die nur von der Energiedifferenz abhängt, von der Debye-Waller-Eigenartigkeit nicht beeinflußt.

Daß die Verschiebungstransformation alleine unzureichend ist, erkennt man auch, indem man die (quadratischen) Energieunschärfen

$$(\Delta H)_n^2 = \langle n|(T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(p)})^2|n\rangle - \langle n|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(p)}|n\rangle^2 \tag{8.2}$$

der Basiszustände $|n\rangle$ in bezug auf den transformierten Hamiltonoperator betrachtet. Wegen der einfachen Struktur der Verschiebungstransformation können diese analytisch in geschlossener Form dargestellt werden (siehe Anhang B). Das Ergebnis lautet

$$\begin{aligned}(\Delta H)_n^2 = {} & \frac{1}{2}(D-\delta)^2(2n+1) + T^2\big(1 - e^{-2\delta^2} L_n^{(0)}(2\delta^2)^2\big) \\ & - 2(-1)^n pT\delta(D-\delta)e^{-\delta^2} L_n^{(0)}(2\delta^2).\end{aligned} \tag{8.3}$$

Auf Grund der Asymptotik

$$e^{-\delta^2} L_n^{(0)}(2\delta^2) = 2^{-1/4}(\pi|\delta|)^{-1/2} n^{-1/4} \cos\big(2|\delta|(2n)^{1/2} - \pi/4\big) + O(n^{-3/4}) \tag{8.4}$$

für $n \to \infty$ (siehe [56], S. 1064) dominiert für großes n auf der rechten Seite von (8.3) der erste Summand, falls $\delta \neq D$ gilt, so daß die Unschärfe für hohe Zustände immer größer wird. Eine gleichmäßige Approximation der Zustände für alle n ist daher nur für $\delta = D$ möglich. Gleichung (8.3) geht dann über in

$$(\Delta H)_n^2 = T^2\big(1 - e^{-2D^2} L_n^{(0)}(2D^2)^2\big). \tag{8.5}$$

Für $D \to \infty$ geht dieser Ausdruck gegen T^2, bleibt also endlich. Daher kann, falls $T \neq 0$ gilt, die Verschiebungstransformation für große D die Eigenzustände nicht asymptotisch exakt wiedergeben.

8.2 Vergleich der Energieeigenwerte

Um die reine Verschiebungstransformation (mit $\delta = D$) mit unserer Verschiebungs-Anticrossing-Transformation zu vergleichen, betrachten wir die von beiden Transformationen vorausgesagten Energieeigenwerte, jeweils im Vergleich mit den exakten numerischen Werten, und zwar für die unteren Zustände in Abb. 8.1, für hochangeregte Zustände ($n \approx 100$) in Abb. 8.2. Um einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen von Steib et al. [28] zu ermöglichen, sind die Werte hier nicht, wie in den vorhergehenden Kapiteln, als Funktion des Transfers, sondern der Kopplung dargestellt. Der Transfer T,

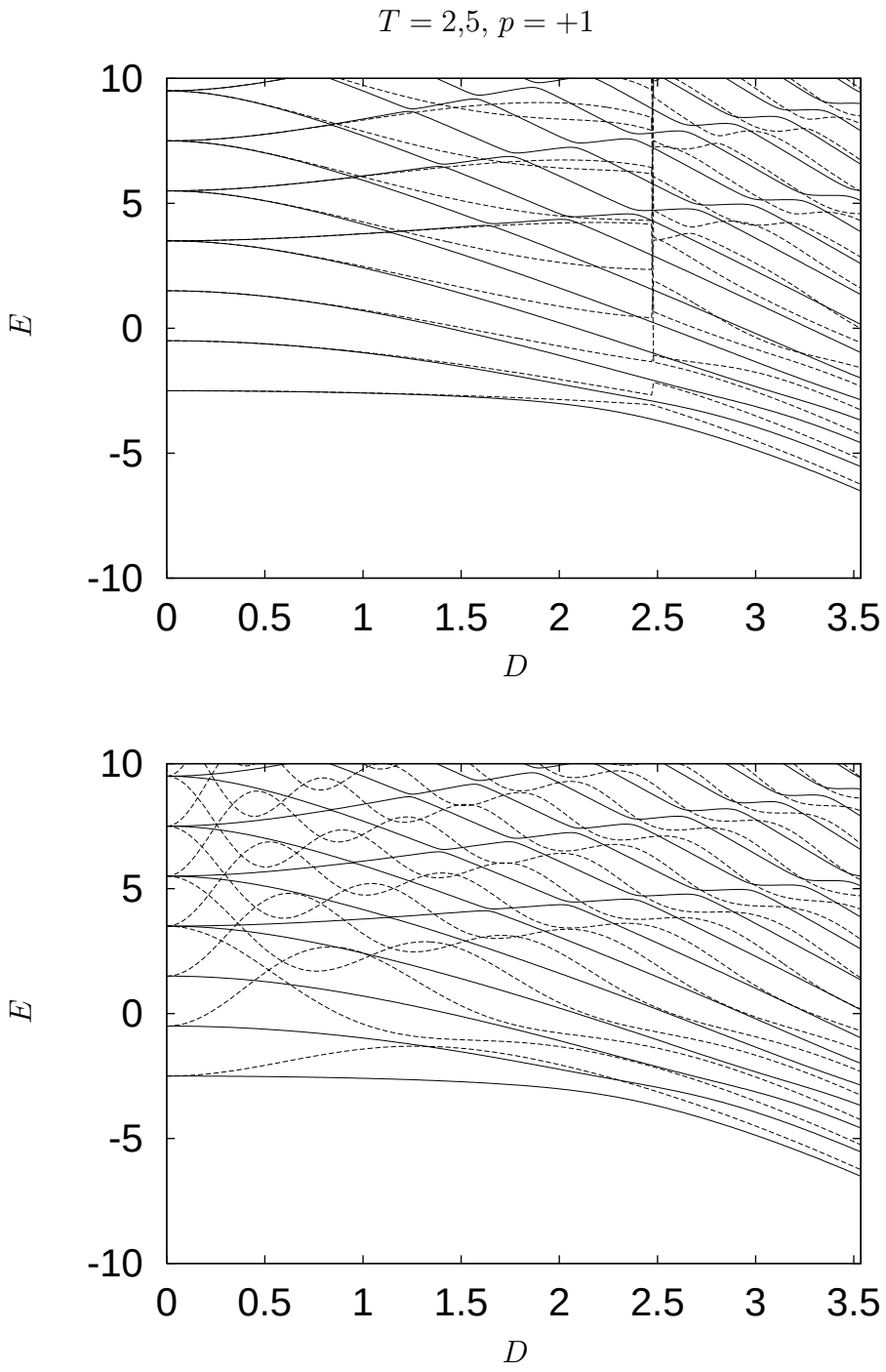

Abbildung 8.1: Eigenenergien der untersten Zustände des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von D für $T = 2{,}5$ und gerade Parität.
oben: Vergleich der VA-Transformation (gestrichelte Linien) mit den numerischen Werten.
unten: Vergleich der reinen Verschiebungstransformation [28] (gestrichelte Linien) mit den numerischen Werten.

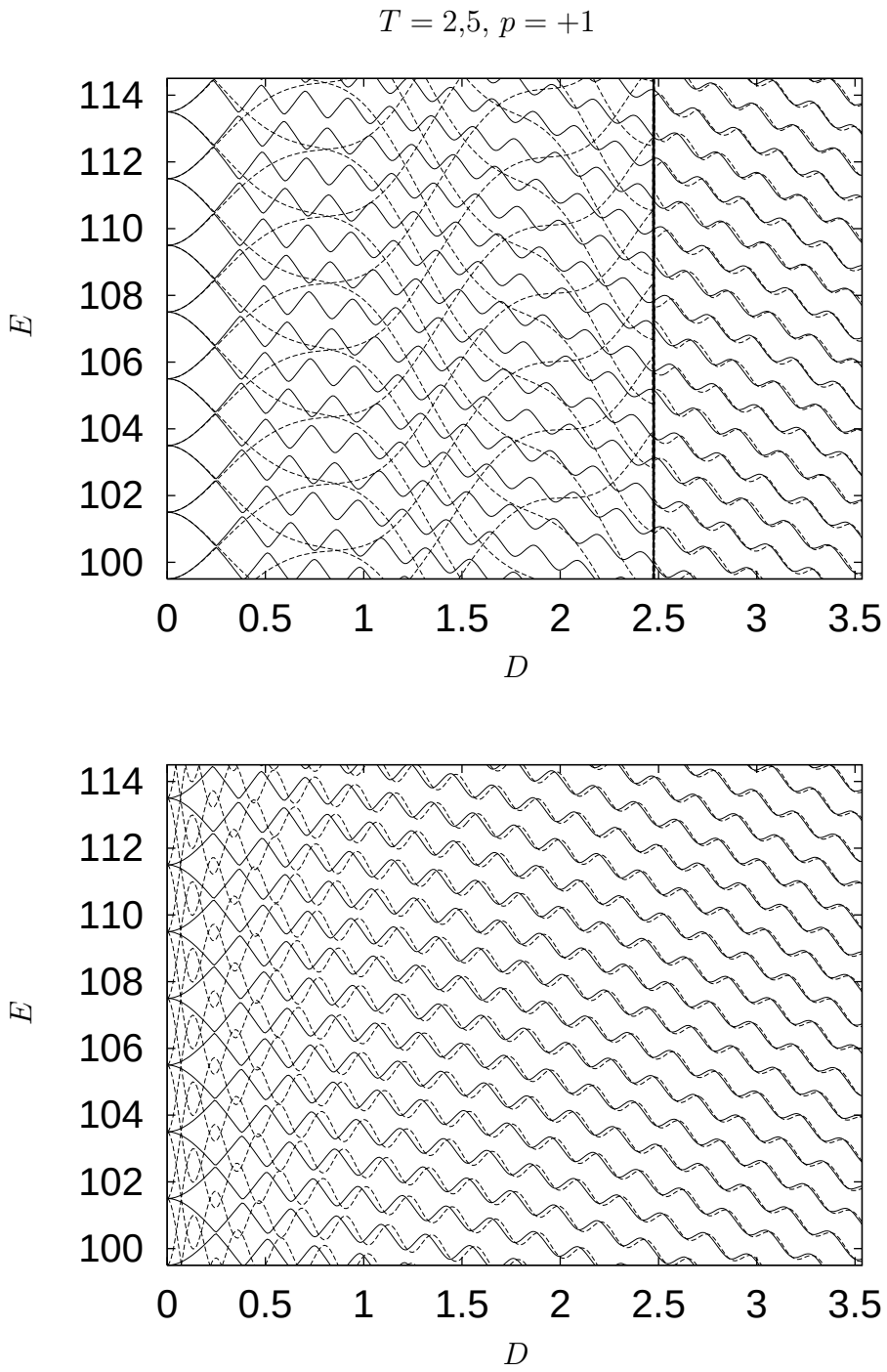

Abbildung 8.2: Eigenenergien der hochangeregten Zustände des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von D für $T = 2{,}5$ und gerade Parität.
oben: Vergleich der VA-Transformation (gestrichelte Linien) mit den numerischen Werten.
unten: Vergleich der reinen Verschiebungstransformation [28] (gestrichelte Linien) mit den numerischen Werten.

die Parität p und der Bereich für den Kopplungsparameter D sind dabei so gewählt, daß sie (in unserer Notation) genau den in [28] verwendeten Werten entsprechen. Bei den unteren Zuständen (Abb. 8.1) erkennt man, daß die VA-Transformation im Bereich kleiner Kopplung ($D \lesssim 1{,}5$) korrekt und mit umso größerer Genauigkeit wiedergibt, je kleiner die Kopplung ist. Die Verschiebungstransformation hingegen zeigt eine qualitativ falsche Abhängigkeit der Energieeigenwerte von D. Im Bereich großer Kopplung ($D \gtrsim 2{,}5$) ist die VA-Transformation zumindest nicht ungenauer als die Verschiebungstransformation.

Bei den hochangeregten Zuständen (Abb. 8.2) liegen die Verhältnisse für $D \lesssim 0{,}5$ ähnlich wie bei den unteren Zuständen: Während die VA-Transformation das Verhalten mit guter Genauigkeit wiedergibt, ist die Verschiebungstransformation qualitativ falsch. Für $D \gtrsim 2{,}5$ liefern beide Transformationen ähnliche Ergebnisse mit guter Genauigkeit. In dem Zwischenbereich gibt hingegen die Verschiebungstransformation das oszillierende Verhalten der Eigenenergien als Funktion von D besser wieder als die VA-Transformation. Dies scheint zunächst überraschend, da die VA-Transformation die Verschiebungstransformation als Spezialfall enthält. Jedoch hängt die Qualität der beider Transformationen stark von der Wahl des Verschiebungsparameters δ ab. Bei der VA-Transformation wurde δ durch Minimalisierung der Grundzustandsenergie bestimmt, was zu einem Sprung von δ an einer kritischen Stelle $D_c \approx 2{,}5$ führt (siehe Abb. 8.3, durchgezogene Linie). Oberhalb von D_c gilt $\delta \approx D$, so daß der Verschiebungsanteil der VA-Transformation nahezu der reinen Verschiebungstransformation entspricht. Unterhalb von D_c hingegen nähert sich δ dem im Grenzfall $D \to 0$ gültigen analytischen Wert $D/(1+2T)$ (siehe Gleichung 7.8) an. Dies gibt für den Grundzustand eine geringere Energie als der Wert $\delta \approx D$; für die hochangeregten Zustände wäre es jedoch offensichtlich besser, wenn der Übergang schon im Bereich $D = 0{,}5 \ldots 1$ erfolgen würde. Folglich werden die Möglichkeiten der VA-Transformation durch die in dieser Arbeit angewandte Methode zur Bestimmung von δ (Minimalisierung des Grundzustandes) noch nicht ausgeschöpft.

Um bessere Ergebnisse für die höheren Energieeigenwerte zu erzielen, liegt es daher nahe, den Sprung von δ an die Stelle $D = 0{,}5$ zu legen, d. h. δ als vorgegeben Funktion von D in der Form

$$\delta(D) = \begin{cases} D/(1+2T) & \text{falls } D < 0{,}5 \\ D & \text{falls } D \geq 0{,}5 \end{cases} \tag{8.6}$$

anzusetzen (siehe die gepunktete Linie in Abb. 8.3). Die sich mit dieser Wahl von δ ergebenden Energieeigenwerte sind in Abb. 8.4 dargestellt. Für die hohen Zustände hat man jetzt eine gute Übereinstimmung zwischen den genäherten und den exakten Energiewerten. Dafür ist bei den unteren Zuständen die Genauigkeit im Bereich $0{,}5 \leq D \leq 2{,}5$ jetzt geringer als bei der VA-Transformation mit Optimierung des Grundzustands, aber immer noch mindestens ebenso gut, wie bei der reinen Verschiebungstransformation.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß bei der VA-Transformation der

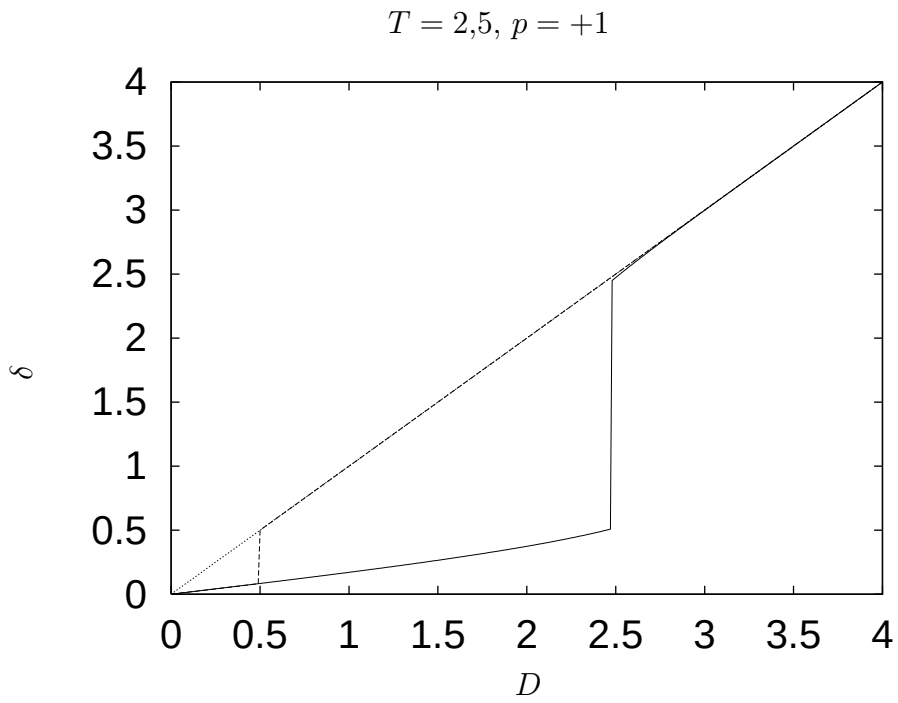

Abbildung 8.3: Abhängigkeit des Verschiebungsparameters δ von der Kopplung D für $T = 2{,}5$ und gerade Parität bei der VA-Transformation mit Optimierung des Grundzustandes (durchgezogene Linie), bei der VA-Transformation mit vorgegebenem $\delta(D)$ (gestrichelte Linie) und bei der reinen Verschiebungstransformation (gepunktete Linie).

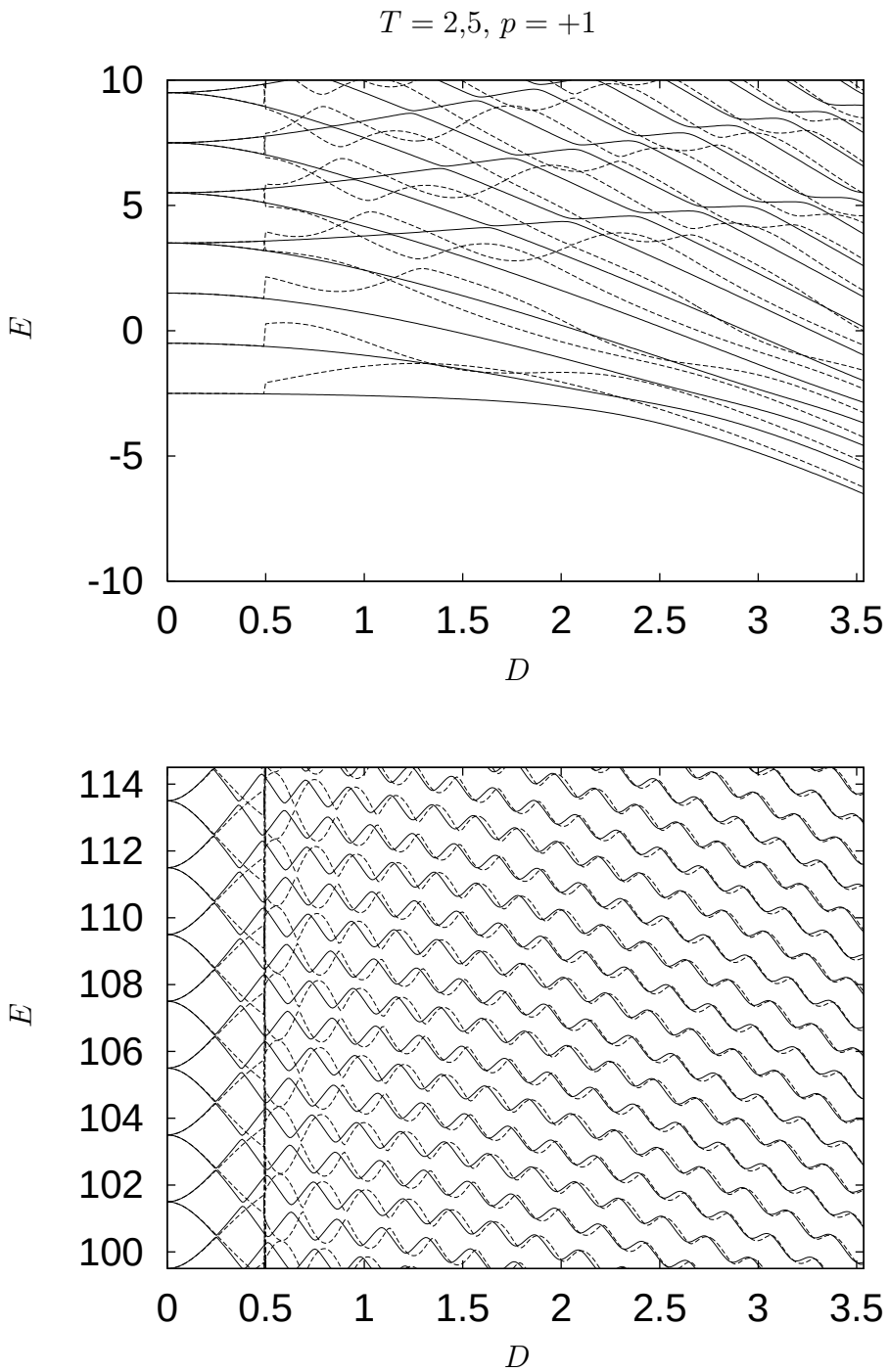

Abbildung 8.4: Eigenenergien der untersten Zustände (oberes Bild) und der hochangeregten Zustände (unteres Bild) des Dimer-Oszillator-Modells als Funktionen von D für $T = 2{,}5$ und gerade Parität. Vergleich der VA-Transformation (gestrichelte Linien) mit den numerischen Werten. Der Verschiebungsparameter δ wurde gemäß Gleichung (8.6) gewählt.

Wert des Verschiebungsparameters δ bei hochangeregten Zuständen anders gewählt werden muß als bei den unteren Zuständen. Freilich muß innerhalb *einer* Rechnung δ für alle Zustände gleich sein, da die Transformation sonst nicht mehr unitär ist. In einer gegebenen physikalischen Situation werden jedoch in der Regel nur Zustände aus einem bestimmten Bereich, also entweder die unteren oder die höheren Zustände, angeregt, so daß der Verschiebungsparameter δ entsprechend gewählt werden kann.

8.3 Vergleich der zeitlichen Entwicklungen

Zuletzt soll noch beispielhaft die mit Hilfe der Verschiebungstransformation berechnete zeitliche Entwicklung für die schon in Kapitel 7 (Abb. 7.25) betrachteten Parameterwerte $D = 2$ und $T = 2{,}5$ dargestellt und mit den Ergebnissen der VA-Transformation verglichen werden. Für diesen Kopplungswert sind vorwiegend die unteren Zustände angeregt, so daß gemäß den Überlegungen des vorigen Abschnitts die besten Ergebnisse für die VA-Transformation mit optimiertem δ zu erwarten sind. Tatsächlich gibt die mit dieser Transformation berechnete Entwicklung aus Abb. 7.25, die in Abb. 8.5 nochmals dargestellt ist, zumindest die Grundfrequenz der Oszillationen von $z(t)$ korrekt wieder, wenn auch die Schwankungen der Amplitude nur ungenau dargestellt werden.

Dagegen ist sowohl bei der VA-Transformation mit $\delta = D$ (Abb. 8.6) als auch bei der Verschiebungstransformation (Abb. 8.7) das Ergebnis qualitativ falsch. Für diese Parameterwerte gibt also nur die VA-Transformation mit optimiertem δ ein qualitativ richtiges Ergebnis.

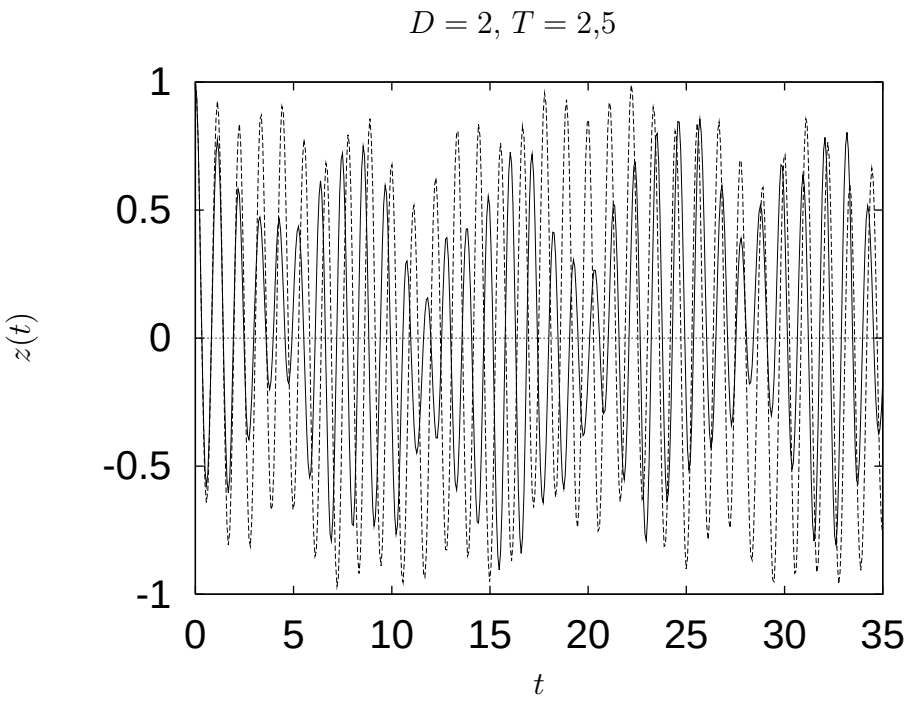

Abbildung 8.5: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz mit im Grundzustand optimiertem δ (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 2$, Transfer $T = 2{,}5$, $D^2/T = 1{,}6$

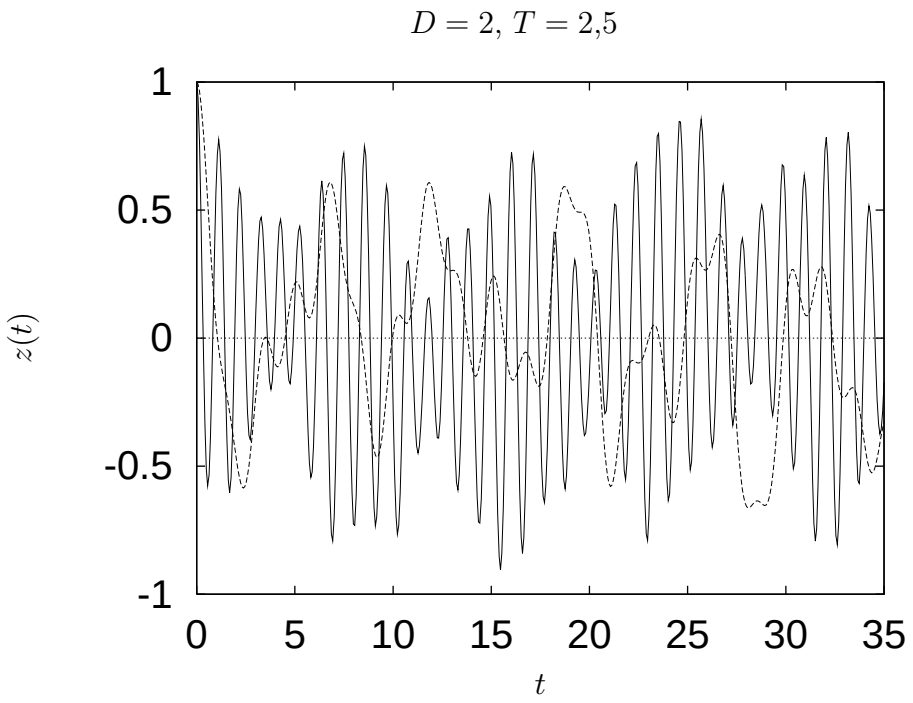

Abbildung 8.6: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit dem VA-Ansatz mit festem $\delta = D$ (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 2$, Transfer $T = 2{,}5$, $D^2/T = 1{,}6$

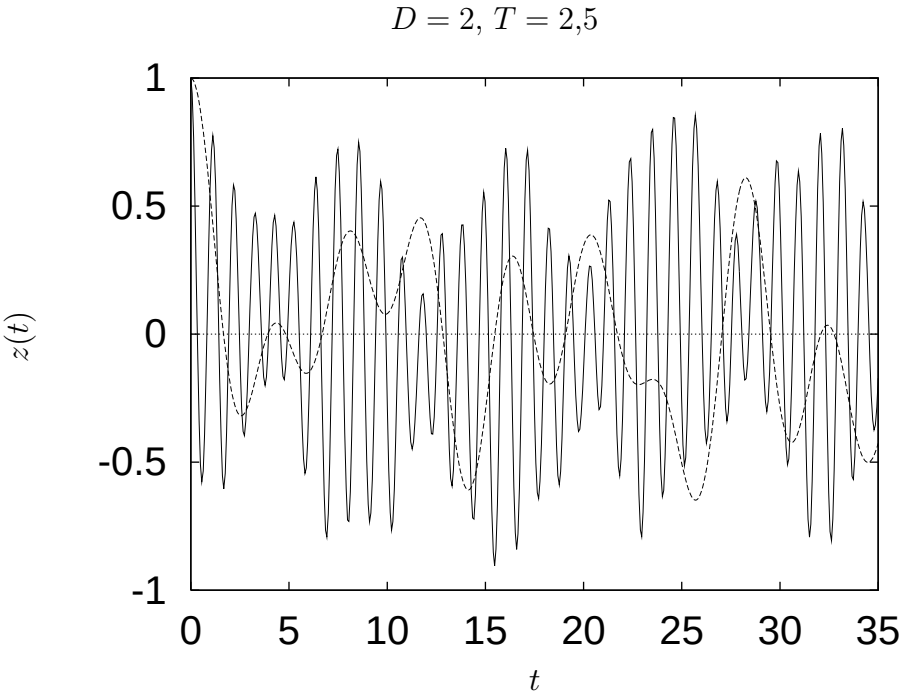

Abbildung 8.7: Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz des Dimers im Dimer-Oszillator-Modell
Vergleich der exakten numerischen Entwicklung (durchgezogen) mit der Verschiebungstransformation mit festem $\delta = D$ (gestrichelt)
Parameterwerte: Kopplung $D = 2$, Transfer $T = 2{,}5$, $D^2/T = 1{,}6$

Kapitel 9

Zusammenfassung und Perspektiven

Gegenstand dieser Arbeit war die Anwendung unitärer Transformationen auf das Problem der zeitliche Entwicklung von gekoppelten Exziton-Phonon-Systemen nach optischer Erzeugung eines einzelnen Exzitons. Die Grundidee dieses Verfahrens besteht darin, ein quantenmechanisches System, dessen zeitliche Entwicklung berechnet werden soll, einer unitären Transformation zu unterwerfen, die den Hamiltonoperator näherungsweise bezüglich einer gegebenen vollständigen Basis diagonalisiert. Die Transformation enthält dabei einige frei wählbare Parameter, die hinsichtlich der Diagonalisierung optimiert werden können. Nach Anwendung der Transformation sind die vorgegebenen Basiszustände näherungsweise Eigenzustände des Hamiltonoperators, so daß die zeitliche Entwicklung durch Projektion des transformierten Anfangszustandes auf die Basiszustände bestimmt werden kann.

Nach einem Überblick über bisherige Ansätze zum Exziton-Phonon-Problem in der Literatur wurde das Dimer-Oszillator-Modell als einfachstes nichttriviales Exziton-Phonon-System vorgestellt. Dieses Modell hat den Vorteil, daß es sich im Unterschied zu komplizierteren Exziton-Phonon-Modellen wie der translationsinvarianten Kette numerisch exakt diagonalisieren läßt. Andererseits weist es den für alle Exziton-Phonon-Systeme charakteristischen Antagonismus von zwei Termen im Hamiltonoperator auf: einem Transferterm, der das Exziton beweglich macht, und einem Kopplungsterm, der es an einem Platz zu lokalisieren sucht. Die Stärke der beiden Terme wird durch zwei Parameter T (für den Transfer) und D (für die Kopplung) bestimmt.

Mit Hilfe der Fulton-Gouterman-Transformation wurde unter Ausnützung der Inversionssymmetrie des Hamiltonoperators das Eigenwertproblem im gekoppelten Exziton-Oszillator-Zustandsraum auf zwei Eigenwertprobleme im Unterraum des Oszillators zurückgeführt, um den Preis, daß der Exziton-Oszillator-Kopplungsterm jetzt eine hochgradig nichtlineare Form annimmt. Als Kriterium für die Güte der zu wählenden Transformationen wurden einerseits die analytisch lösbaren Grenzfälle kleinen Transfers und kleiner Kopplung betrachtet und andererseits für den allgemeinen Fall die Eigenwerte und -funktionen des Hamiltonoperators durch numerische Diagonalisierung bestimmt. Dabei wird der von Köngeter und Wagner [53] entdeck-

te Unterschied zwischen gewöhnlichen und exotischen Zuständen sichtbar.

Vor der Beschreibung der Methode der unitären Transformationen wurde noch die in der bisherigen Literatur häufig angewandte semiklassische Näherung (Oszillator klassisch, Exziton quantenmechanisch) diskutiert. Dabei wurde gezeigt, daß die semiklassische Näherung unphysikalische Ergebnisse liefert. Insbesondere sagt sie, im Gegensatz zur numerischen Rechnung, eine spontane Symmetriebrechung sowohl im Grundzustand als auch im zeitlichen Verhalten voraus, wenn die Kopplung im Vergleich zum Transfer einen kritischen Wert überschreitet.

Der Hauptteil der Arbeit befaßt sich mit zwei verschiedenen unitären Transformationen. Die erste davon ist die Spiegel-Verschiebungs-Transformation, die durch die Gestalt der numerisch berechneten Eigenfunktionen nahegelegt wird. Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators werden bei dieser Transformation durch Hintereinanderausführung von zwei unitären Teiltransformationen erzeugt. Die erste verschiebt die Wellenfunktionen um einen konstanten Betrag δ, die zweite überlagert der so verschobenen Funktion ein um einen Faktor β abgeschwächtes Spiegelbild. β und δ sind hierbei die frei wählbaren Parameter der Transformation. Wendet man die Transformation auf die Operatoren statt auf die Wellenfunktionen an, so kehrt sich die Reihenfolge der beiden Teiltransformationen um, so daß zuerst die Spiegel- und dann die Verschiebungstransformation angewandt wird. Daher wird die Gesamttransformation in dieser Arbeit als Spiegel-Verschiebungs-(SV-)Transformation bezeichnet.

Für kleine Werte der Transformationsparameter ist die SV-Transformation äquivalent zur Fröhlich-Transformation, hat jedoch den Vorteil, daß sie sich im Gegensatz zur letzteren in geschlossener Form darstellen läßt. Aus diesem Grund erfüllt im Falle kleiner Kopplung D und beliebigen Transfers T die SV-Transformation (bei geeigneter Wahl von β und δ) wie die Fröhlich-Transformation die Fröhlich-Bedingung, das heißt alle nichtdiagonalen Matrixelemente des transformierten Hamiltonoperators verschwinden bis zur Ordnung D^1 einschließlich, und die Diagonalelemente stimmen bis zur Ordnung D^2 einschließlich mit den Energieeigenwerten überein. Dasselbe gilt im Fall großen Transfers T, falls nur die Kopplung klein im Vergleich zum Transfer ist ($D^2 \ll T$).

Mit einer anderen Wahl von β und δ ist die SV-Transformation aber auch in der Lage, im Falle kleinen Transfers T und großer Kopplung D das störungstheoretische Resultat für die Grundzustandsenergie zu reproduzieren. Insbesondere wird die von Wagner [61] entdeckte Debye-Waller-Eigenartigkeit (Debye-Waller peculiarity) korrekt wiedergegeben. Diese besteht darin, daß in der störungstheoretischen Entwicklung der Grundzustandsenergie nach dem Transfer T ($T \ll 1$) das lineare Glied mit einem Debye-Waller-Faktor e^{-D^2} unterdrückt ist, dieser jedoch im quadratischen Glied fehlt. Dadurch entsteht die für alle Elektron-Phonon-Probleme (bzw. Polaron-Probleme) charakteristische Eigentümlichkeit, daß für hinreichend große Kopplung D das quadratische Glied größer ist als das lineare, so daß eine Berechnung der Energie in Störungstheorie 1. Ordnung, wie man sie oft

in der Literatur findet, keine sinnvollen Ergebnisse liefert.

Im allgemeinen Fall (D und T beliebig) steht man vor dem Problem, die Transformationsparameter β und δ so zu wählen, daß der transformierte Hamiltonoperator möglichst diagonal wird, da hier kein analytischer Ausdruck für β und δ existiert. In dieser Dissertation wurde dazu ein Ansatz gewählt, der in den Grenzfällen $T \to 0$ und $T \to \infty$ in die jeweils gültigen analytischen Ausdrücke übergeht und im Zwischenbereich stetig interpoliert. Ein Vergleich der exakten numerischen mit den aus der SV-Transformation gewonnenen Näherungswerten zeigt, daß die letzteren bei gegebenem D in den beiden Grenzfällen $T \to 0$ und $T \to \infty$ wie erwartet mit den exakten Werten übereinstimmen und auch im Zwischenbereich – jedenfalls für nicht allzu große Kopplungen D – eine befriedigende Genauigkeit besitzen. Ausgenommen ist ein Bereich um einen kritischen Wert $T_c \approx \frac{1}{2}(D^2 + 1)$, der mit zunehmendem D anwächst.

Ähnlich sehen die Ergebnisse für die zeitliche Entwicklung aus. Hier stimmen die Ergebnisse der SV-Transformation mit der exakten numerischen Entwicklung sowohl unterhalb als auch oberhalb des kritischen Transfers T_c überein, und dies mit sehr hoher Genauigkeit im Bereich schwacher Kopplung und befriedigender Genauigkeit in den Bereichen mittlerer und starker Kopplung. Dabei ist die SV-Transformation fast überall genauer als die semiklassische Näherung. Insbesondere im Bereich kleiner Kopplung und kleinen Transfers, wo die semiklassische Näherung qualitativ falsch eine Lokalisierung des Exzitons voraussagt, ist die SV-Transformation quantitativ nahezu korrekt. Oberhalb des kritischen Transfers nähert sich die semiklassische dem exakten Ergebnis an, bleibt jedoch ungenauer als die SV-Transformation. Lediglich an der kritischen Stelle T_c selbst versagt die SV-Transformation. Im Bereich großer Kopplung gibt es darüberhinaus ein Gebiet des Transfers unterhalb des kritischen Wertes T_c, in dem die SV-Transformation nur auf langen Zeitskalen das exakte Ergebnis korrekt wiedergibt.

Um den Hamiltonoperator auch an der kritischen Stelle des Transfers zu diagonalisieren, wurde in dieser Arbeit als zweite Transformation die Verschiebungs-Anticrossing-(VA-)Transformation eingeführt. Motiviert wurde die Definition dieser Transformation durch die Beobachtung, daß bei kleiner Kopplung sich der kritische Bereich genau an der Stelle befindet, an der sich bei verschwindendem Transfer je zwei benachbarte Energieniveaus kreuzen. Schaltet man die Kopplung ein, so wird die Entartung aufgehoben; dadurch ändert sich an der kritischen Stelle die Reihenfolge der Zustände. Die Anticrossing-Transformation bewirkt eine Rotation in dem von den beiden kreuzenden Zuständen aufgespannten Unterraum und ist dadurch in der Lage, die beiden Zustände stetig ineinander zu überführen. Zusammen mit der Verschiebungstransformation ergibt sich die VA-Transformation.

In der vorliegenden Dissertation werden zwei Varianten der Anticrossing-Transformation betrachtet. Die eine, speziellere, besitzt eine einfache Exponentialdarstellung, enthält aber nur zwei frei wählbare Parameter, so daß die Rotationswinkel an den verschiedenen Kreuzungsstellen eine feste Abhängigkeit von der Quantenzahl n aufweisen, und zwar steigen sie proportional

zu $\sqrt{n}$ an. Bei der zweiten, allgemeineren, Variante werden die Rotationswinkel unabhängig voneinander gewählt. Beide Varianten der Anticrossing-Transformation erfüllen in Verbindung mit der Verschiebungstransformation für kleine Kopplung D bei geeigneter Wahl der Transformationsparameter die Fröhlich-Bedingung. Aus diesem Grunde wurde darauf verzichtet, als dritte Transformation die Spiegeltransformation einzubeziehen.

Der Vergleich mit den exakten Energiewerten ergibt, daß nur die verallgemeinerte Anticrossing-Transformation zusammen mit der Verschiebungstransformation die Energieniveaus auch für höhere Quantenzahlen mit großer Genauigkeit reproduziert. Für diese Form der VA-Transformation erhält man im Bereich kleiner Kopplung eine quantitativ nahezu exakte Übereinstimmung mit den numerischen Energiewerten; der kritische Bereich, der bei der SV-Transformation vorhanden war, ist verschwunden. Für größere Werte der Kopplung tritt der kritische Bereich wieder auf. Die Ursache dafür ist, daß im Bereich mittlerer und hoher Kopplung eine signifikante Abstoßung auch an jenen Kreuzungsstellen auftritt, die von der Anticrossing-Transformation nicht berücksichtigt werden.

Für die zeitliche Entwicklung ergibt die VA-Transformation im Bereich kleiner Kopplung ($D < 1$) für alle Transferwerte Ergebnisse, die mindestens ebenso genau, meistens jedoch deutlich genauer sind als die der SV-Transformation. Auch an der kritischen Stelle des Transfers, an der die SV-Transformation versagt, ist die VA-Transformation sehr genau. In den Bereichen mittlerer und hoher Kopplung ($D \gtrsim 1$) ist dagegen unterhalb des kritischen Transfers die VA-Transformation ungenauer als die SV-Transformation. Oberhalb des kritischen Transfers ist dagegen die Genauigkeit bei beiden Transformationen etwa gleich groß; und an der kritischen Stelle ist die VA-Transformation wiederum genauer als die SV-Transformation, wenngleich im Bereich hohen Transfers die Ungenauigkeit auch bei der VA-Transformation noch verhältnismäßig groß ist.

Zuletzt wurde noch auf die reine Verschiebungstransformation eingegangen, da diese häufig in der Literatur verwendet wird. Dabei lassen sich zwei Fälle unterscheiden, je nachdem, ob der Verschiebungsbetrag δ als optimierbarer Parameter betrachtet oder fest gleich der Kopplung D gesetzt wird. Bei variablem δ nimmt die Energieunschärfe für die höheren Zustände immer mehr zu, so daß eine gleichmäßige Approximation der Zustände für alle n nicht möglich ist. Für $\delta = D$ hingegen geht die Energieunschärfe im Grenzfall großer Kopplung nicht gegen Null, die Verschiebungstransformation mit festem δ kann daher in diesem Grenzfall die Eigenzustände nicht asymptotisch exakt wiedergeben. Auch die Debye-Waller-Eigenartigkeit wird von der Verschiebungstransformation nicht wiedergegeben.

Der Vergleich der Eigenenergien mit den numerischen Resultaten (für den Transfer $T = 2{,}5$ ergibt, daß die Verschiebungstransformation im Bereich kleiner Kopplungen ($D < 1{,}5$ bei den unteren Zuständen und $D < 0{,}5$ bei den hochangeregten Zuständen) eine qualitativ falsche Abhängigkeit der Energieeigenwerte von der Kopplung voraussagt, während die VA-Transformation die Energiewerte richtig wiedergibt. Im Bereich großer Kopplung ($D > 2{,}5$) ist

die Verschiebungstransformation etwa gleich gut wie die VA-Transformation, wobei bei beiden Transformationen die Genauigkeit bei den hochangeregten Zuständen erheblich besser ist als bei den unteren Zuständen. In dem Zwischenbereich der Kopplung ist die Verschiebungstransformation bei den unteren Zuständen schlechter, bei den hochangeregten Zuständen besser als die VA-Transformation; jedoch kann die Genauigkeit der letzteren durch eine andere Wahl des Verschiebungsparameters δ verbessert werden.

Für die zeitliche Entwicklung gibt die Verschiebungstransformation für den in dieser Arbeit beispielhaft betrachteten Satz von Parameterwerten ($D = 2$, $T = 2{,}5$) ein qualitativ falsches Ergebnis, während die VA-Transformation zumindest die Grundfrequenz der Oszillationen von $z(t)$ korrekt wiedergibt, wenn auch die Schwankungen der Amplitude nur ungenau dargestellt werden.

In wenigen Worten lassen sich die Ergebnisse dieser Dissertation so zusammenfassen:

- Unitäre Transformationen sind nicht nur bei der Berechnung statischer Eigenschaften, sondern auch bei der Berechnung der zeitlichen Entwicklung von gekoppelten Exziton-Phonon-Systemen ein nützliches mathematisches Werkzeug. Dies wird in der Arbeit durch Vergleich der mittels unitärer Transformationen gewonnenen Ergebnisse mit den numerisch exakten Ergebnissen demonstriert.

- Hauptsächlich betrachtet wurden die beiden Transformationen SV (Spiegel-Verschiebungs-Transformation) und VA (Verschiebungs-Anticrossing-Transformation)

- Beide betrachteten Transformationen geben in den weitaus meisten Bereichen der Systemparameter D und T deutlich bessere Ergebnisse für die Zeitentwicklung als die semiklassische Näherung. Insbesondere tritt die von der semiklassischen Näherung bei kleiner Kopplung und kleinem Transfer fälschlich vorausgesagte spontane Symmetriebrechung bei beiden unitären Transformationen nicht auf.

- Beide Transformationen erfüllen im Grenzfall kleiner Kopplung oder großen Transfers die Fröhlich-Bedingung und reproduzieren daher die exakten Energieeigenwerte bis zur 2. Ordnung in D einschließlich.

- Im Grenzfall kleinen Transfers wurde analytisch gezeigt, daß die Spiegel-Verschiebungs-Transformation das störungstheoretische Resultat für die Grundzustandsenergie reproduziert. Insbesondere wird für große Kopplung die Debye-Waller-Eigenartigkeit korrekt wiedergegeben. Der Vergleich mit den numerischen Energiewerten läßt erkennen, daß auch für die übrigen Zustände die Eigenenergien im Grenzfall $T \to 0$ durch die SV-Transformation korrekt wiedergegeben werden, obwohl dies nicht analytisch bewiesen wurde. Dasselbe gilt für die Eigenenergien, die man mittels der VA-Transformation erhält. Ob man für $T \to 0$ die Güte der Transformationen analytisch durch Unschärferechnungen charakterisieren kann, wäre noch zu klären.

- Von den beiden Transformationen ist im Bereich kleiner Kopplung die Verschiebungs-Anticrossing-Transformation besser. Bei mittlerer oder hoher Kopplung und kleinem Transfer gibt dagegen die Spiegel-Verschiebungs-Transformation die besseren Ergebnisse; und bei mittlerer oder hoher Kopplung und großem Transfer sind beide Transformationen etwa gleich gut.

- Im Vergleich zur reinen Verschiebungstransformation ist die VA-Transformation bei kleiner Kopplung deutlich besser, bei großer Kopplung zumindest nicht schlechter. Im Bereich mittlerer Kopplung hängt die Wahl des Verschiebungsparameters davon ab, ob man die tiefsten oder hochangeregte Zustände optimieren will.

Das Dimer-Oszillator-Modell ist ein Modell, das sich auf Grund seiner Einfachheit auch numerisch exakt lösen läßt. Deshalb kann es als Referenzmodell zur Erprobung der Genauigkeit von Näherungsverfahren dienen. In dieser Dissertation wurde so die Tauglichkeit der Methode der unitären Transformationen zur Berechnung der zeitlichen Entwicklung von gekoppelten Exziton-Phonon-Systemen gezeigt.

Der nächste Schritt wäre es, die Methode auf kompliziertere Systeme zu verallgemeinern, die sich nicht mehr so einfach numerisch lösen lassen, um so auch für diese Systeme über ein Verfahren zur Berechnung der zeitlichen Evolution zu verfügen. Als Beispiele seien etwa ausgedehnte, translationsinvariante Systeme oder das bipolaronische Systeme wie das in der Literatur häufig diskutierte 222-Modell (siehe z. B. [67, 68, 69, 70]) genannt. So läßt sich die unitäre Spiegeltransformation mit dem Exponenten $\beta Q R_Q$ unmittelbar auf die translationsinvariante Kette verallgemeinern, indem man Exponenten durch $\beta Q_\pi (R_{+1} + R_{-1})$ ersetzt, wobei Q_π die Auslenkung der Phononmode mit dem Wellenvektor $q = \pi$ und $R_{\pm 1}$ die Translationsoperatoren im Phononraum bedeuten. Zusammen mit der Verschiebungstransformation hat man so das Analogon zur Spiegel-Verschiebungs-Transformation in der translationsinvarianten Kette gefunden.

Anhang A

Die Antisqueezing-Verschiebungs-Transformation

In diesem Anhang wird eine Transformation betrachtet, die sich aus einer Verschiebungs- und einer Antisqueezing-Transformation zusammensetzt:

$$U = U_a(\alpha)U_d(\delta) = e^{S_a(\alpha)}e^{S_d(\delta)} = e^{-i\alpha(PQ-QP)}e^{i\delta P}. \tag{A.1}$$

Die fundamentalen Kommutatoren der Antisqueezing-Transformation lauten

$$[Q, S_a] = 2\alpha Q \tag{A.2}$$
$$[P, S_a] = -2\alpha P \tag{A.3}$$
$$[R_Q, S_a] = 0. \tag{A.4}$$

Für die Transformation der elementaren Operatoren erhält man daraus

$$T_a : Q = e^{2\alpha}Q \tag{A.5}$$
$$T_a : P = e^{-2\alpha}P \tag{A.6}$$
$$T_a : R_Q = R_Q. \tag{A.7}$$

Für $\alpha > 0$ bewirkt die Transformation ein Antisqueezing im Orts- und ein Squeezing im Impulsraum, für $\alpha < 0$ umgekehrt ein Squeezing im Orts- und ein Antisqueezing im Impulsraum.

Die Antisqueezing-Verschiebungs(AV)-Transformation wurde von Sonnek et al. [65] auf das Dimer-Oszillator-Modell angewandt, wobei akzeptable Ergebnisse für die Grundzustandsenergie im Bereich kleiner Kopplungen gefunden wurden. Hier soll nun zum einen untersucht werden, ob diese Ergebnisse auf die übrigen Eigenzustände übertragen werden können, zum andern, ob die Transformation auch für den Fall schwachen Transfers geeignet ist.

Der transformierte Hamiltonoperator lautet

$$\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)} = \frac{1}{2}\big(e^{-4\alpha}P^2 + e^{4\alpha}(Q-\delta)^2 - 1\big) + e^{2\alpha}D(Q-\delta) - pTR_Qe^{2i\delta P}, \tag{A.8}$$

und der Energieerwartungswert im Grundzustand beträgt

$$E_0^{(p)} = \frac{1}{2}\big(e^{4\alpha}\delta^2 + \cosh(4\alpha) - 1\big) - De^{2\alpha}\delta - pTe^{-\delta^2}. \tag{A.9}$$

A.1 Der Bereich schwacher Kopplung

Im Bereich schwacher Kopplung ($D \ll 1$) ist, wie sich unten ergibt, δ von der Größenordnung D und α von der Größenordnung D^2. Deshalb entwickeln wir $\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ bis zu den Termen, die quadratisch in δ und linear in α sind:

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)} = \frac{1}{2}(P^2+Q^2-1) - pTR_Q + (D-\delta)Q + 2ipT\delta PR_Q + 2\alpha(Q^2-P^2) \\ - D\delta + \frac{1}{2}\delta^2 + 2pT\delta^2P^2R_Q + O(\delta^3) + O(\alpha\delta) + O(\alpha^2). \end{aligned} \tag{A.10}$$

Wendet man $\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ auf den Grundzustand $|0\rangle$ an, so erhält man

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}|0\rangle = \Big(-pT - D\delta + \frac{1}{2}\delta^2 + pT\delta^2\Big)|0\rangle + \frac{D-\delta-2pT\delta}{\sqrt{2}}|1\rangle \\ + \sqrt{2}(2\alpha - pT\delta^2)|2\rangle. \end{aligned} \tag{A.11}$$

Damit $|0\rangle$ bis zur Ordnung D^2 ein Eigenvektor von $\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ wird, muß man

$$\delta = \frac{D}{1+2pT}, \qquad \alpha = \frac{1}{2}pT\delta^2 \tag{A.12}$$

setzen. Wendet man jedoch denselben Hamiltonoperator zum Beispiel auf den Zustand $|1\rangle$ an, so erhält man

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}|1\rangle = \frac{D-\delta-2pT\delta}{\sqrt{2}}|0\rangle + \Big(1 + PT - D\delta + \frac{1}{2}\delta^2 - 3pT\delta^2\Big)|1\rangle \\ + (D-\delta+2pT\delta)|2\rangle + \sqrt{6}(2\alpha + pT\delta^2)|3\rangle, \end{aligned} \tag{A.13}$$

einen Ausdruck, der nichtdiagonale Glieder der Ordnung D enthält. Folglich kann die AV-Transformation den Hamiltonoperator nur für den Grundzustand diagonalisieren. Dies ist ein Gegensatz zur Spiegel-Verschiebungs-Transformation, die im Bereich schwacher Kopplung die Fröhlich-Bedingung erfüllt und daher den Hamiltonoperator für alle Zustände diagonalisiert (siehe Abschnitt 6.3).

A.2 Der Bereich kleinen Transfers

Im Fall verschwindenden Transfers ($T = 0$) erzielt man exakte Diagonalisierung für $\delta = D$, $\alpha = 0$. Im Bereich kleinen Transfers ($T \ll 1$) setzt man daher $\delta = D + \delta'$ und entwickelt $E_0^{(p)}$ bis zu den quadratischen Termen in α und δ':

$$\begin{aligned}E_0^{(p)} = -\frac{1}{2}D^2 - pTe^{-D^2}\delta' + \left(\frac{1}{2} - pT(2D^2-1)e^{-D^2}\right)\delta'^2 \\ + 2D\alpha\delta' + 2(D^2+1)\alpha^2. \end{aligned} \tag{A.14}$$

Den kleinstmöglichen Wert von $E_0^{(p)}$ erhält man für

$$\alpha = \frac{pTD^2e^{-D^2}}{1 - 2pT(2D^2 - 1)(D^2 + 1)e^{-D^2}} \tag{A.15}$$

$$\delta' = -\frac{2pTDe^{-D^2}}{1/(D^2 + 1) - 2pT(2D^2 - 1)e^{-D^2}}. \tag{A.16}$$

Falls die Kopplung groß ist ($D \gg 1$), können die Glieder, die den Debye-Waller-Faktor e^{-D^2} enthalten, im Vergleich zu den algebraischen Termen vernachlässigt werden, und man erhält

$$\alpha = pTD^2e^{-D^2} \tag{A.17}$$

$$\delta' = -2pTD(D^2 + 1)e^{-D^2} \tag{A.18}$$

$$E_0^{(p)} = -\frac{1}{2}D^2 - e^{-D^2}pT + 2D^2(1 - D^2)e^{-2D^2}T^2 + O(T^3). \tag{A.19}$$

Folglich ergibt die AV-Transformation einen noch kleineren Debye-Waller-Faktor e^{-2D^2} im T^2-Term der Grundzustandsenergie. Im Gegensatz dazu weist, wie in Unterabschnitt 6.2.2 gezeigt, die exakte analytische Grundzustandsenergie keinen Debye-Waller-Faktor in den Gliedern gerader Ordnung in T auf. Die Antisqueezing-Verschiebungs-Transformation ist also nicht in der Lage, das korrekte analytische Ergebnis zu reproduzieren.

Anhang B

Die Energieunschärfe bei der Verschiebungstransformation

In diesem Anhang soll die Energieunschärfe

$$(\Delta H)_n^2 = \langle n|(T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(p)})^2|n\rangle - \langle n|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(p)}|n\rangle^2 \tag{B.1}$$

der Basiszustände $|n\rangle$ für den verschiebungstransformierten Hamiltonoperator $T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ bestimmt werden. Mit Hilfe der Transformationsgleichungen (6.7) berechnet man den transformierten Hamiltonoperator:

$$T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(p)} = \frac{1}{2}(P^2 + Q^2 - 1) + (D - \delta)Q + \frac{1}{2}\delta^2 - D\delta - pTe^{-2i\delta P}R_Q. \tag{B.2}$$

Die additive Konstante $\frac{1}{2}\delta^2 - D\delta$ hat keinen Einfluß auf die Energieunschärfe und kann daher weggelassen werden. Für die Energieunschärfe erhält man damit den Ausdruck

$$(\Delta H)_n^2 = \langle n|H'^2|n\rangle - \langle n|H'|n\rangle^2 \tag{B.3}$$

mit

$$\begin{aligned} H' &= \frac{1}{2}(P^2 + Q^2 - 1) + (D - \delta)Q - pTe^{-2i\delta P}R_Q \\ &= b^\dagger b + \frac{1}{\sqrt{2}}(D - \delta)(b^\dagger + b) - pTe^{-2i\delta P}R_Q. \end{aligned} \tag{B.4}$$

Für den Erwartungswert $\langle n|H'|n\rangle$ ergibt sich

$$\langle n|H'|n\rangle = n - pT(-1)^n\langle n|e^{-2i\delta P}|n\rangle = n - pT(-1)^n e^{-\delta^2} L_n^{(0)}(2\delta^2), \tag{B.5}$$

wobei $L_n^{(0)}(x)$ das Laguerre-Polynom der Ordnung n bezeichnet (siehe Anhang C). Das Quadrat von H' ist gegeben durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} H'^2 = {} & (b^\dagger b)^2 + \frac{1}{2}(D - \delta)^2(b^\dagger + b)^2 + T^2 e^{-2i\delta P}R_Q e^{-2i\delta P}R_Q \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}}(D - \delta)b^\dagger b(b^\dagger + b) + \frac{1}{\sqrt{2}}(D - \delta)(b^\dagger + b)b^\dagger b \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&- pTb^\dagger b e^{-2i\delta P} R_Q - pT e^{-2i\delta P} R_Q b^\dagger b \\
&- \frac{1}{\sqrt{2}} pT(D-\delta)(b^\dagger + b) e^{-2i\delta P} R_Q - \frac{1}{\sqrt{2}} pT(D-\delta) e^{-2i\delta P} R_Q (b^\dagger + b) \\
= &(b^\dagger b)^2 + \frac{1}{2}(D-\delta)^2 ({b^\dagger}^2 + b^2 + 2b^\dagger b + 1) + T^2 \\
&+ \frac{1}{\sqrt{2}}(D-\delta)(b^\dagger b b^\dagger + b^\dagger b^2 + {b^\dagger}^2 b + b b^\dagger b) \\
&- pTb^\dagger b e^{-2i\delta P} R_Q - pT(b^\dagger - \sqrt{2}\delta)(b - \sqrt{2}\delta) e^{-2i\delta P} R_Q \\
&- \frac{1}{\sqrt{2}} pT(D-\delta)(b^\dagger + b) e^{-2i\delta P} R_Q \\
&+ \frac{1}{\sqrt{2}} pT(D-\delta)(b^\dagger + b - 2\sqrt{2}\delta) e^{-2i\delta P} R_Q \\
= &(b^\dagger b)^2 + \frac{1}{2}(D-\delta)^2 ({b^\dagger}^2 + b^2 + 2b^\dagger b + 1) + T^2 \\
&+ \frac{1}{\sqrt{2}}(D-\delta)(b^\dagger b b^\dagger + b^\dagger b^2 + {b^\dagger}^2 b + b b^\dagger b) \\
&- pT\big(2b^\dagger b - \sqrt{2}\delta(b^\dagger + b) + 2\delta^2\big) e^{-2i\delta P} R_Q \\
&- 2pT(D-\delta)\delta e^{-2i\delta P} R_Q \\
= &(b^\dagger b)^2 + \frac{1}{2}(D-\delta)^2 ({b^\dagger}^2 + b^2 + 2b^\dagger b + 1) + T^2 \\
&+ \frac{1}{\sqrt{2}}(D-\delta)(b^\dagger b b^\dagger + b^\dagger b^2 + {b^\dagger}^2 b + b b^\dagger b) \\
&- pT\big(2b^\dagger b - \sqrt{2}\delta(b^\dagger + b) + 2D\delta\big) e^{-2i\delta P} R_Q. \qquad \text{(B.6)}
\end{aligned}
$$

Für den zugehörigen Erwartungswert erhält man

$$
\begin{aligned}
\langle n|{H'}^2|n\rangle = &\, n^2 + \frac{1}{2}(D-\delta)^2(2n+1) + T^2 \\
&- 2(-1)^n pT(n + D\delta)\langle n|e^{-2i\delta P}|n\rangle \\
&+ \sqrt{2n}\, pT\delta \langle n-1|e^{-2i\delta P}|n\rangle \\
&+ \sqrt{2(n+1)}\, pT\delta \langle n+1|e^{-2i\delta P}|n\rangle \\
= &\, n^2 + \frac{1}{2}(D-\delta)^2(2n+1) + T^2 \\
&- 2(-1)^n pT(n + D\delta) e^{-\delta^2} L_n^{(0)}(2\delta^2) \\
&+ \sqrt{2n}\, pT\delta \frac{1}{\sqrt{n}} e^{-\delta^2}(-\sqrt{2}\delta) L_{n-1}^{(1)}(2\delta^2) \\
&+ \sqrt{2(n+1)}\, pT\delta \frac{1}{\sqrt{n+1}} e^{-\delta^2}(\sqrt{2}\delta) L_n^{(1)}(2\delta^2) \\
= &\, n^2 + \frac{1}{2}(D-\delta)^2(2n+1) + T^2 \\
&- 2(-1)^n pT(n + D\delta) e^{-\delta^2} L_n^{(0)}(2\delta^2) \\
&+ 2(-1)^n pT\delta^2 e^{-\delta^2} L_n^{(0)}(2\delta^2). \qquad \text{(B.7)}
\end{aligned}
$$

Für die Energieunschärfe ergibt sich schließlich der Ausdruck

$$
\begin{aligned}
(\Delta H)_n^2 &= \langle n|H'^2|n\rangle - \langle n|H'|n\rangle^2 \\
&= \frac{1}{2}(D-\delta)^2(2n+1) + T^2\big(1 - e^{-2\delta^2} L_n^{(0)}(2\delta^2)^2\big) \\
&\quad - 2(-1)^n pT\delta(D-\delta)e^{-\delta^2} L_n^{(0)}(2\delta^2). \qquad \text{(B.8)}
\end{aligned}
$$

Anhang C

Die Matrixelemente $\langle m|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}|n\rangle$

Um die Matrixelemente von $\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ zu berechnen, betrachtet man zunächst die allgemeine Form

$$\langle m|e^{\mu b^\dagger+\nu b}|n\rangle \tag{C.1}$$

mit beliebigen komplexen Zahlen μ, ν. Diese Form umfaßt (für $\mu = -\nu = -\delta/\sqrt{2}$) auch die sogenannten Frank-Condon- oder Überlappintegrale $\langle m|e^{i\delta P}|n\rangle$, die schon z. B. in [66] berechnet wurden. Mit Hilfe der Campbell-Baker-Hausdorff-Formel

$$e^{A+B} = e^{-[A,B]/2}e^A e^B, \qquad \text{falls } [A,[A,B]] = [B,[A,B]] = 0 \tag{C.2}$$

kann man (C.1) umformen:

$$\langle m|e^{\mu b^\dagger+\nu b}|n\rangle = e^{\mu\nu/2}\langle m|e^{\mu b^\dagger}e^{\nu b}|n\rangle. \tag{C.3}$$

Mit

$$e^{\nu b}|n\rangle = \sum_{k=0}^{n}\frac{\nu^k}{k!}\sqrt{\frac{n!}{(n-k)!}}|n-k\rangle = \sum_{k=0}^{n}\frac{\nu^{n-k}}{(n-k)!}\sqrt{\frac{n!}{k!}}|k\rangle \tag{C.4}$$

und der entsprechenden Formel für $\langle m|e^{\mu b^\dagger}$ erhält man

$$\begin{aligned}\langle m|e^{\mu b^\dagger+\nu b}|n\rangle &= \sqrt{m!\,n!}\sum_{k=0}^{\min(m,n)}\frac{\mu^{m-k}\nu^{n-k}}{k!(m-k)!(n-k)!}\\ &\overset{*}{=} \sqrt{\frac{m!}{n!}}\sum_{k=0}^{m}\binom{n}{k}\frac{\mu^{m-k}\nu^{n-k}}{(m-k)!} = \sqrt{\frac{m!}{n!}}\nu^{n-m}\sum_{k=0}^{m}\binom{n}{m-k}\frac{(\mu\nu)^k}{k!}.\end{aligned} \tag{C.5}$$

Bei der mit $*$ gekennzeichneten Umformung ist zu beachten, daß $\binom{n}{k} = 0$ für $k > n$ gilt und daher der obere Summationsindex $\min(m,n)$ durch m ersetzt werden kann. Zusammen mit der Definition der verallgemeinerten Laguerre-Polynome

$$L_m^{(\alpha)}(x) = \sum_{k=0}^{m}\binom{m+\alpha}{m-k}\frac{(-x)^k}{k!} \tag{C.6}$$

ergibt sich für das Matrixelement (C.1) der Ausdruck

$$\langle m|e^{\mu b^\dagger+\nu b}|n\rangle = \sqrt{\frac{m!}{n!}}e^{\mu\nu/2}\nu^{n-m}L_m^{(n-m)}(-\mu\nu). \tag{C.7}$$

Vertauscht man in der obigen Herleitung die Rollen von m und n sowie von μ und ν so erhält man die alternative Formel

$$\langle m|e^{\mu b^\dagger+\nu b}|n\rangle = \sqrt{\frac{n!}{m!}}e^{\mu\nu/2}\mu^{m-n}L_n^{(m-n)}(-\mu\nu). \tag{C.8}$$

Mit Hilfe dieser Formeln kann man nun das Matrixelement $\langle m|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}|n\rangle$ bestimmen. Dazu drückt man im Ausdruck (6.9) die Operatoren P und Q durch b und $b^\dagger$ und die Sinus- und Cosinusfunktion durch die komplexe Exponentialfunktion aus. Dies sei im folgenden am Beispiel von zwei Termen von $\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ gezeigt; die übrigen Terme bestimmt man analog.

$$\begin{aligned}
&-i\beta Pe^{-2i\delta P}R_Q = \frac{\beta}{\sqrt{2}}(b^\dagger - b)e^{\sqrt{2}\delta b^\dagger-\sqrt{2}\delta b}R_Q\\
&\Longrightarrow \langle m|-i\beta Pe^{-2i\delta P}R_Q|n\rangle = \frac{\beta}{\sqrt{2}}e^{-\delta^2}(-1)^n\\
&\quad\times\Bigg[\sqrt{m}\sqrt{\frac{(m-1)!}{n!}}(-\sqrt{2}\delta)^{n-m+1}L_{m-1}^{n-m+1}(2\delta^2)\\
&\quad-\sqrt{m+1}\sqrt{\frac{n!}{(m+1)!}}(\sqrt{2}\delta)^{m-n+1}L_n^{(m-n+1)}(2\delta^2)\Bigg]
\end{aligned} \tag{C.9}$$

und

$$\begin{aligned}
&\sin\big(2\beta(Q-\delta)\big)(Q-\delta)e^{-2i\delta P}R_Q = \sin\big(2\beta(Q-\delta)\big)e^{-2i\delta P}(Q+\delta)R_Q\\
&\quad=\frac{1}{2i}\big[e^{\sqrt{2}i\beta b^\dagger+\sqrt{2}i\beta b-2i\beta\delta} - e^{\sqrt{2}i\beta b^\dagger-\sqrt{2}i\beta b+2i\beta\delta}\big]\\
&\qquad\times e^{\sqrt{2}\delta b^\dagger-\sqrt{2}\delta b}\left(\frac{b^\dagger}{\sqrt{2}}+\frac{b}{\sqrt{2}}+\delta\right)R_Q\\
&\quad=\frac{1}{2i}\left[e^{\sqrt{2}(\delta+i\beta)b^\dagger-\sqrt{2}(\delta-i\beta)}\left(\frac{b^\dagger}{\sqrt{2}}+\frac{b}{\sqrt{2}}+\delta\right)R_Q - \mathrm{h.\,c.}\right]\\
&\Longrightarrow \langle m|\sin\big(2\beta(Q-\delta)\big)(Q-\delta)e^{-2i\delta P}R_Q|n\rangle = (-1)^n e^{-(\beta^2+\delta^2)}\\
&\qquad\times\Im\Bigg\{\sqrt{\frac{m!}{2n!}}\big(-\sqrt{2}(\delta-i\beta)\big)^{n-m+1}L_m^{(n-m+1)}\big(2(\beta^2+\delta^2)\big)\\
&\qquad\quad+\sqrt{\frac{n!}{2m!}}\big(\sqrt{2}(\delta+i\beta)\big)^{m-n+1}L_{n-1}^{(m-n+1)}\big(2(\beta^2+\delta^2)\big)\\
&\qquad\quad+\delta\sqrt{\frac{m!}{n!}}\big(-\sqrt{2}(\delta-i\beta)\big)^{n-m}L_m^{(n-m)}\big(2(\beta^2+\delta^2)\big)\Bigg\}.
\end{aligned} \tag{C.10}$$

Berechnet man alle Terme von $\langle m|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}|n\rangle$ auf diese Weise, so kommt man auf den Ausdruck (6.13).

Anhang D

Die Matrixelemente $\langle m|e^{i\delta_1 P}e^{\beta Q R_Q}e^{i\delta_2 P}|n\rangle$

Um die Matrixelemente des Operators $e^{i\delta_1 P}e^{\beta Q R_Q}e^{i\delta_2 P}$ zu bestimmen, schreiben wir diesen um:

$$\begin{aligned} e^{i\delta_1 P}e^{\beta Q R_Q}e^{i\delta_2 P} &= e^{i\delta_1 P}\big(\cos(\beta Q)+\sin(\beta Q)R_Q\big)e^{i\delta_2 P} \\ &= \frac{1}{2}e^{i\delta_1 P}\big(e^{i\beta Q}+e^{-i\beta Q}\big)e^{i\delta_2 P} \\ &\quad + \frac{1}{2i}e^{i\delta_1 P}\big(e^{i\beta Q}-e^{-i\beta Q}\big)e^{-i\delta_2 P}R_Q. \end{aligned} \tag{D.1}$$

Drückt man P und Q durch b und $b^\dagger$ aus und wendet wiederholt die Campbell-Baker-Hausdorff-Formel ans, so erhält man

$$e^{i\delta_1 P}e^{i\beta Q}e^{i\delta_2 P} = e^{i(\delta_1-\delta_2)\beta/2}\exp\left[\frac{-\delta_1-\delta_2+i\beta}{\sqrt{2}}b^\dagger+\frac{\delta_1+\delta_2+i\beta}{\sqrt{2}}b\right] \tag{D.2}$$

$$e^{i\delta_1 P}e^{-i\beta Q}e^{i\delta_2 P} = e^{-i(\delta_1-\delta_2)\beta/2}\exp\left[\frac{-\delta_1-\delta_2-i\beta}{\sqrt{2}}b^\dagger+\frac{\delta_1+\delta_2-i\beta}{\sqrt{2}}b\right] \tag{D.3}$$

$$e^{i\delta_1 P}e^{i\beta Q}e^{-i\delta_2 P} = e^{i(\delta_1+\delta_2)\beta/2}\exp\left[\frac{-\delta_1+\delta_2+i\beta}{\sqrt{2}}b^\dagger+\frac{\delta_1-\delta_2+i\beta}{\sqrt{2}}b\right] \tag{D.4}$$

$$e^{i\delta_1 P}e^{-i\beta Q}e^{-i\delta_2 P} = e^{-i(\delta_1+\delta_2)\beta/2}\exp\left[\frac{-\delta_1+\delta_2-i\beta}{\sqrt{2}}b^\dagger+\frac{\delta_1-\delta_2-i\beta}{\sqrt{2}}b\right]. \tag{D.5}$$

Die Matrixelemente dieser Operatoren sind von der im Anhang C behandelten Form C.1, lassen sich also mit Hilfe der Formel C.7 ausrechnen:

$$\begin{aligned} \langle m|e^{i\delta_1 P}e^{i\beta Q}e^{i\delta_2 P}|n\rangle &= \sqrt{\frac{m!}{n!}}e^{i(\delta_1-\delta_2)\beta/2}e^{-[(\delta_1+\delta_2)^2+\beta^2]/2} \\ &\times\left(\frac{-\delta_1-\delta_2+i\beta}{\sqrt{2}}\right)^{n-m}L_m^{(n-m)}\big(-[(\delta_1+\delta_2)^2+\beta^2]\big) \end{aligned} \tag{D.6}$$

$$\langle m|e^{i\delta_1 P}e^{-i\beta Q}e^{i\delta_2 P}|n\rangle = \sqrt{\frac{m!}{n!}}e^{-i(\delta_1-\delta_2)\beta/2}e^{-[(\delta_1+\delta_2)^2+\beta^2]/2}$$

$$\times \left(\frac{-\delta_1-\delta_2-i\beta}{\sqrt{2}}\right)^{n-m} L_m^{(n-m)}\big(-[(\delta_1+\delta_2)^2+\beta^2]\big) \tag{D.7}$$

$$\langle m|e^{i\delta_1 P}e^{i\beta Q}e^{-i\delta_2 P}|n\rangle = \sqrt{\frac{m!}{n!}}e^{i(\delta_1+\delta_2)\beta/2}e^{-[(\delta_1-\delta_2)^2+\beta^2]/2}$$

$$\times \left(\frac{-\delta_1+\delta_2+i\beta}{\sqrt{2}}\right)^{n-m} L_m^{(n-m)}\big(-[(\delta_1-\delta_2)^2+\beta^2]\big) \tag{D.8}$$

$$\langle m|e^{i\delta_1 P}e^{-i\beta Q}e^{-i\delta_2 P}|n\rangle = \sqrt{\frac{m!}{n!}}e^{-i(\delta_1+\delta_2)\beta/2}e^{-[(\delta_1-\delta_2)^2+\beta^2]/2}$$

$$\times \left(\frac{-\delta_1+\delta_2-i\beta}{\sqrt{2}}\right)^{n-m} L_m^{(n-m)}\big(-[(\delta_1-\delta_2)^2+\beta^2]\big). \tag{D.9}$$

Setzt man diese Ausdrücke in (D.1) ein, so erhält man das Ergebnis (6.18).

Anhang E

Die Ausführung der Verschiebungs-Anticrossing-Transformation

Die Matrixelemente des mit der Verschiebungs-Anticrossing-Transformation transformierten Hamiltonoperators

$$\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)} = T_a : T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(p)} = U_a^{(p)\dagger} U_d^{(p)\dagger} H_{\mathrm{FG}}^{(p)} U_d^{(p)} U_a^{(p)} \tag{E.1}$$

lassen sich mit Hilfe der Formeln (7.10a) bis (7.10e) auf die Matrixelemente von $T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ zurückführen. Es ergibt sich

- für gerade Parität ($p = +1$):

$$\begin{aligned}
\langle 2m|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n\rangle = & \\
& + \cos\lambda_m^{(+1)} \cos\lambda_n^{(+1)} \langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n\rangle \\
& + \cos\lambda_m^{(+1)} \sin\lambda_n^{(+1)} \langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n-1\rangle \\
& + \sin\lambda_m^{(+1)} \cos\lambda_n^{(+1)} \langle 2m-1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n\rangle \\
& + \sin\lambda_m^{(+1)} \sin\lambda_n^{(+1)} \langle 2m-1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n-1\rangle
\end{aligned} \tag{E.2a}$$

$$\begin{aligned}
\langle 2m|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n-1\rangle = & \\
& - \cos\lambda_m^{(+1)} \sin\lambda_n^{(+1)} \langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n\rangle \\
& + \cos\lambda_m^{(+1)} \cos\lambda_n^{(+1)} \langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n-1\rangle \\
& - \sin\lambda_m^{(+1)} \sin\lambda_n^{(+1)} \langle 2m-1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n\rangle \\
& + \sin\lambda_m^{(+1)} \cos\lambda_n^{(+1)} \langle 2m-1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n-1\rangle
\end{aligned} \tag{E.2b}$$

$$\begin{aligned}
\langle 2m-1|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n\rangle = & \\
& - \sin\lambda_m^{(+1)} \cos\lambda_n^{(+1)} \langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n\rangle \\
& - \sin\lambda_m^{(+1)} \sin\lambda_n^{(+1)} \langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n-1\rangle \\
& + \cos\lambda_m^{(+1)} \cos\lambda_n^{(+1)} \langle 2m-1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n\rangle \\
& + \cos\lambda_m^{(+1)} \sin\lambda_n^{(+1)} \langle 2m-1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n-1\rangle
\end{aligned} \tag{E.2c}$$

$$\begin{aligned}
\langle 2m-1|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n-1\rangle = & \\
& + \sin\lambda_m^{(+1)}\sin\lambda_n^{(+1)}\langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n\rangle \\
& - \sin\lambda_m^{(+1)}\cos\lambda_n^{(+1)}\langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n-1\rangle \\
& - \cos\lambda_m^{(+1)}\sin\lambda_n^{(+1)}\langle 2m-1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n\rangle \\
& + \cos\lambda_m^{(+1)}\cos\lambda_n^{(+1)}\langle 2m-1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(+1)}|2n-1\rangle \qquad \text{(E.2d)}
\end{aligned}$$

- für ungerade Parität ($p = -1$):

$$\begin{aligned}
\langle 2m|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n\rangle = & \\
& + \cos\lambda_m^{(-1)}\cos\lambda_n^{(-1)}\langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n\rangle \\
& - \cos\lambda_m^{(-1)}\sin\lambda_n^{(-1)}\langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n+1\rangle \\
& - \sin\lambda_m^{(-1)}\cos\lambda_n^{(-1)}\langle 2m+1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n\rangle \\
& + \sin\lambda_m^{(-1)}\sin\lambda_n^{(-1)}\langle 2m+1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n+1\rangle \qquad \text{(E.3a)} \\
\langle 2m|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n+1\rangle = & \\
& + \cos\lambda_m^{(-1)}\sin\lambda_n^{(-1)}\langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n\rangle \\
& + \cos\lambda_m^{(-1)}\cos\lambda_n^{(-1)}\langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n+1\rangle \\
& - \sin\lambda_m^{(-1)}\sin\lambda_n^{(-1)}\langle 2m+1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n\rangle \\
& - \sin\lambda_m^{(-1)}\cos\lambda_n^{(-1)}\langle 2m+1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n+1\rangle \qquad \text{(E.3b)} \\
\langle 2m+1|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n\rangle = & \\
& + \sin\lambda_m^{(-1)}\cos\lambda_n^{(-1)}\langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n\rangle \\
& - \sin\lambda_m^{(-1)}\sin\lambda_n^{(-1)}\langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n+1\rangle \\
& + \cos\lambda_m^{(-1)}\cos\lambda_n^{(-1)}\langle 2m+1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n\rangle \\
& - \cos\lambda_m^{(-1)}\sin\lambda_n^{(-1)}\langle 2m+1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n+1\rangle \qquad \text{(E.3c)} \\
\langle 2m+1|\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n+1\rangle = & \\
& + \sin\lambda_m^{(-1)}\sin\lambda_n^{(-1)}\langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n\rangle \\
& + \sin\lambda_m^{(-1)}\cos\lambda_n^{(-1)}\langle 2m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n+1\rangle \\
& + \cos\lambda_m^{(-1)}\sin\lambda_n^{(-1)}\langle 2m+1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n\rangle \\
& + \cos\lambda_m^{(-1)}\cos\lambda_n^{(-1)}\langle 2m+1|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(-1)}|2n+1\rangle \qquad \text{(E.3d)}
\end{aligned}$$

Die Matrixelemente von $T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ erhält man, wenn man in Gleichung (6.13) $\beta = 0$ setzt. Das Ergebnis lautet

$$\begin{aligned}
\langle m|T_d : H_{\mathrm{FG}}^{(p)}|n\rangle = & \left(m + \frac{1}{2}\delta^{(p)2} - D\delta^{(p)}\right)\delta_{m,n} \\
& + \frac{D-\delta^{(p)}}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{m}\delta_{m-1,n} + \sqrt{n}\delta_{m+1,n}\right)
\end{aligned}$$

$$- (-1)^n pT \exp\left(-\delta^{(p)^2}\right) \sqrt{\frac{m!}{n!}} (-2\sqrt{2}\delta^{(p)})^{n-m} L_m^{(n-m)}(2\delta^{(p)^2}). \tag{E.4}$$

Damit sind die Matrixelemente von $\tilde{H}_{\mathrm{FG}}^{(p)}$ vollständig bestimmt.

Für die Skalarprodukte $\langle \phi_n^{(p)} | \Phi(0) \rangle$ erhält man analog

- für gerade Parität ($p = +1$):

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2n}^{(+1)} | \Phi(0) \rangle &= \langle 2n | U_a^{(+1)\dagger} U_d^{(+1)\dagger} | 0 \rangle \\ &= \cos \lambda_n^{(+1)} \langle 2n | e^{-i\delta^{(+1)}P} | 0 \rangle + \sin \lambda_n^{(+1)} \langle 2n-1 | e^{-i\delta^{(+1)}P} | 0 \rangle \end{aligned} \tag{E.5a}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2n-1}^{(+1)} | \Phi(0) \rangle &= \langle 2n-1 | U_a^{(+1)\dagger} U_d^{(+1)\dagger} | 0 \rangle \\ &= \cos \lambda_n^{(+1)} \langle 2n-1 | e^{-i\delta^{(+1)}P} | 0 \rangle - \sin \lambda_n^{(+1)} \langle 2n | e^{-i\delta^{(+1)}P} | 0 \rangle \end{aligned} \tag{E.5b}$$

- für ungerade Parität ($p = -1$):

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2n}^{(-1)} | \Phi(0) \rangle &= \langle 2n | U_a^{(-1)\dagger} U_d^{(-1)\dagger} | 0 \rangle \\ &= \cos \lambda_n^{(-1)} \langle 2n | e^{-i\delta^{(-1)}P} | 0 \rangle - \sin \lambda_n^{(-1)} \langle 2n+1 | e^{-i\delta^{(-1)}P} | 0 \rangle \end{aligned} \tag{E.6a}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2n+1}^{(-1)} | \Phi(0) \rangle &= \langle 2n-1 | U_a^{(-1)\dagger} U_d^{(-1)\dagger} | 0 \rangle \\ &= \cos \lambda_n^{(-1)} \langle 2n+1 | e^{-i\delta^{(-1)}P} | 0 \rangle + \sin \lambda_n^{(-1)} \langle 2n | e^{-i\delta^{(-1)}P} | 0 \rangle \end{aligned} \tag{E.6b}$$

Für die Skalarprodukte $\langle \phi_m^{(+1)} | \phi_n^{(-1)} \rangle$ erhält man

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2m}^{(+1)} | \phi_{2n}^{(-1)} \rangle &= \langle 2m | U_a^{(+1)\dagger} U_d^{(+1)\dagger} U_d^{(-1)\dagger} U_a^{(-1)\dagger} | 2n \rangle = \\ &+ \cos \lambda_m^{(+1)} \cos \lambda_n^{(-1)} \langle 2m | e^{i(\delta^{(-1)} - \delta^{(+1)})P} | 2n \rangle \\ &- \cos \lambda_m^{(+1)} \sin \lambda_n^{(-1)} \langle 2m | e^{i(\delta^{(-1)} - \delta^{(+1)})P} | 2n+1 \rangle \\ &+ \sin \lambda_m^{(+1)} \cos \lambda_n^{(-1)} \langle 2m-1 | e^{i(\delta^{(-1)} - \delta^{(+1)})P} | 2n \rangle \\ &- \sin \lambda_m^{(+1)} \sin \lambda_n^{(-1)} \langle 2m-1 | e^{i(\delta^{(-1)} - \delta^{(+1)})P} | 2n+1 \rangle \end{aligned} \tag{E.7a}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2m}^{(+1)} | \phi_{2n+1}^{(-1)} \rangle &= \langle 2m | U_a^{(+1)\dagger} U_d^{(+1)\dagger} U_d^{(-1)\dagger} U_a^{(-1)\dagger} | 2n+1 \rangle = \\ &+ \cos \lambda_m^{(+1)} \sin \lambda_n^{(-1)} \langle 2m | e^{i(\delta^{(-1)} - \delta^{(+1)})P} | 2n \rangle \\ &+ \cos \lambda_m^{(+1)} \cos \lambda_n^{(-1)} \langle 2m | e^{i(\delta^{(-1)} - \delta^{(+1)})P} | 2n+1 \rangle \\ &+ \sin \lambda_m^{(+1)} \sin \lambda_n^{(-1)} \langle 2m-1 | e^{i(\delta^{(-1)} - \delta^{(+1)})P} | 2n \rangle \\ &+ \sin \lambda_m^{(+1)} \cos \lambda_n^{(-1)} \langle 2m-1 | e^{i(\delta^{(-1)} - \delta^{(+1)})P} | 2n+1 \rangle \end{aligned} \tag{E.7b}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2m-1}^{(+1)} | \phi_{2n}^{(-1)} \rangle &= \langle 2m-1 | U_a^{(+1)\dagger} U_d^{(+1)\dagger} U_d^{(-1)\dagger} U_a^{(-1)\dagger} | 2n \rangle = \\ &- \sin \lambda_m^{(+1)} \cos \lambda_n^{(-1)} \langle 2m | e^{i(\delta^{(-1)} - \delta^{(+1)})P} | 2n \rangle \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+ \sin\lambda_m^{(+1)} \sin\lambda_n^{(-1)} \langle 2m| e^{i(\delta^{(-1)}-\delta^{(+1)})P} |2n+1\rangle \\
&+ \cos\lambda_m^{(+1)} \cos\lambda_n^{(-1)} \langle 2m-1| e^{i(\delta^{(-1)}-\delta^{(+1)})P} |2n\rangle \\
&- \cos\lambda_m^{(+1)} \sin\lambda_n^{(-1)} \langle 2m-1| e^{i(\delta^{(-1)}-\delta^{(+1)})P} |2n+1\rangle \qquad \text{(E.7c)}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle \phi_{2m-1}^{(+1)} | \phi_{2n+1}^{(-1)} \rangle &= \langle 2m-1| U_a^{(+1)\dagger} U_d^{(+1)\dagger} U_d^{(-1)\dagger} U_a^{(-1)\dagger} |2n+1\rangle = \\
&- \sin\lambda_m^{(+1)} \sin\lambda_n^{(-1)} \langle 2m| e^{i(\delta^{(-1)}-\delta^{(+1)})P} |2n\rangle \\
&- \sin\lambda_m^{(+1)} \cos\lambda_n^{(-1)} \langle 2m| e^{i(\delta^{(-1)}-\delta^{(+1)})P} |2n+1\rangle \\
&+ \cos\lambda_m^{(+1)} \sin\lambda_n^{(-1)} \langle 2m-1| e^{i(\delta^{(-1)}-\delta^{(+1)})P} |2n\rangle \\
&+ \cos\lambda_m^{(+1)} \cos\lambda_n^{(-1)} \langle 2m-1| e^{i(\delta^{(-1)}-\delta^{(+1)})P} |2n+1\rangle \qquad \text{(E.7d)}
\end{aligned}
$$

Die in diesen Formeln auftretenden Matrixelemente der Form $\langle m| e^{i\delta P} |n\rangle$ erhält man als Spezialfall ($\beta = 0$) der Matrixelemente (6.18) zu

$$
\langle m| e^{i\delta P} |n\rangle = \sqrt{\frac{m!}{n!}} e^{-\delta^2/2} \Big(-\frac{\delta}{\sqrt{2}}\Big)^{n-m} L_m^{(n-m)}(-\delta^2). \qquad \text{(E.8)}
$$

Literaturverzeichnis

[1] H. Fröhlich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).

[2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).

[3] J. Ranninger, Z. Phys. B **84**, 167 (1991).

[4] A. S. Alexandrov, N. F. Mott, Rep. Prog. Phys. **57**, 1197 (1994).

[5] N. F. Mott, in *Cooperative Phenomena*, Hrsg. H. Haken und M. Wagner (Springer-Verlag, Berlin, 1973), S. 2.

[6] A. Alexandrov, J. Ranninger, Phys. Rev. B **23**, 1796 (1981); **24**, 1164 (1981).

[7] M. R. Schafroth, Phys. Rev. **100**, 463 (1955).

[8] N. F. Mott, in *Polarons and Bipolarons in High-T_c Superconductors and Related Materials*, Hrsg. E. K. H. Salje, A. S. Alexandrov und W. Y. Liang (Cambridge University Press, Cambridge, 1995), Kap. 1.

[9] J. M. Debever, A. Bonnot, A. M. Bonnot, F. Coletti, J. Hanus, Solid State Commun. **14**, 989 (1974).

[10] Ch. B. Lushchik, in *Excitons*, Hrsg. E. I. Rashba und M. D. Sturge (North-Holland, Amsterdam, 1982), S. 505.

[11] I. Ya. Fugol', Adv. Phys. **37**, 1 (1988).

[12] Th. Kloiber, H.-J. Kmiecik, M. Kruse, M. Scgreiber, G. Zimmerer, J. Lumin. **40** & **41**, 593 (1988).

[13] D. Varding, J. Becker, L. Frankenstein, B. Peters, M. Runne, A. Schröder, G. Zimmerer, Fiz. Niz. Temp. (Ukraine) **19**, 600 (1993).

[14] J. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 1276 (1931).

[15] G. H. Wannier, Phys. Rev. **52**, 191 (1937).

[16] N. F. Mott, Trans. Faraday Soc. **34**, 500 (1938).

[17] Y. Toyozawa, in *Polarons and Excitons*, Hrsg. C. G. Kuper und G. D. Whitfield (Oliver and Boyd, Edinburgh,1963), S. 211.

[18] H. Fröhlich,in *Polarons and Excitons*, Hrsg. C. G. Kuper und G. D. Whitfield (Oliver and Boyd, Edinburgh,1963), S. 1.

[19] E. I. Rashba, in *Excitons*, Hrsg. E. I. Rashba und M. D. Sturge (North-Holland, Amsterdam, 1982), S. 543.

[20] Y. Toyozawa, in *Springer Series in Solid State Sciences* ***49****: Electronic Excitations and Interaction Processes in Organic Molecular Aggregates*, Hrsg. P. Reineker, H. Haken, H. C. Wolf (Springer, New York, 1983), S. 90.

[21] M. Wagner, A. Köngeter, J. Chem. Phys. **88**, 7550 (1988).

[22] A. Köngeter, M. Wagner, J. Chem. Phys. **92**, 4003 (1990).

[23] H. Eiermann, Dissertation, Universität Stuttgart (1994).

[24] A. S. Davydov, N. I. Kislukha, phys. stat. sol. (b) **75**, 735 (1976).

[25] V. M. Kenkre, H.-L. Wu, Phys. Rev. B **39**, 6907 (1989).

[26] B. Esser, H. Schanz, Z. Phys. B **96**, 555 (1995).

[27] U. Herfort, M. Wagner, Phys. Rev. B **56**, 8702 (1997).

[28] R. Steib, J. L. Schoendorff, H. J. Korsch, P. Reineker, Phys. Rev. E **57**, 6534 (1998).

[29] L. D. Landau, Phys. Z. Sowjetunion **3**, 664 (1933).

[30] T. Holstein, Ann. Phys. (N. Y.) **8**, 325 (1959).

[31] Y. Toyozawa, Progr. theor. Phys. **26**, 29 (1961).

[32] Y. Zhao, D. W. Brown, K. Lindenberg, J. Chem. Phys. **106**, 5622 (1997); **107**, 3159; **107**, 3179.

[33] H. B. Shore, L. M. Sander, Phys. Rev. B **7**, 4537 (1973).

[34] K. Cho, Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jap. **30**, 1555 (1971).

[35] A. S. Davydov, N. I. Kislukha, phys. stat. sol. (b) **59**, 465 (1973).

[36] A. S. Davydov, *Solitons in Molecular Systems*, 2. Aufl. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991).

[37] A. S. Davydov, Sov. Phys. JETP **51**, 397 (1980).

[38] D. W. Brown, B. J. West, K. Lindenberg, Phys. Rev. A **33**, 4110 (1986).

[39] S. Nakajima, Progr. theor. Phys. **20**, 948 (1958).

[40] R. Zwanzig, Physica **30**, 1109 (1964).

[41] H. Mori, Progr. theor. Phys. **33**, 423 (1965), **34**, 399 (1965).

[42] V. Čapek, J. Phys. C **18**, 3201 (1985); V. Čapek, I. Barvík, J. Phys. C **18**, 6149 (1985).

[43] V. Čapek, Eur. Phys. J. B **2**, 37 (1998).

[44] Ch. Warns, I. Barvík, P. Reineker, Phy. Rev. E **57**, 3928.

[45] I. Barvík, Ch. Warns, P. Reineker, Physica A **259**, 65 (1998).

[46] H. Dolderer, M. Wagner, J. Phys. Cond. Mat. textbf8, 6035 (1996).

[47] H. Dolderer, M. Wagner, J. Chem. Phys. **108**, 261 (1998).

[48] H. Dolderer, Dissertation, Universität Stuttgart (1997).

[49] U. Herfort, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1995).

[50] E. T. Jaynes, F. W. Cummings, Proc. IEEE **51**, 89 (1963).

[51] R. L. Fulton, M. Gouterman, J. Chem. Phys. **35**, 1059 (1961).

[52] D. W. Brown, K. Lindenberg, B. J. West, J. Chem. Phys **84**, 1574 (1986).

[53] A. Köngeter, M. Wagner, J. Chem. Phys. **92**, 4003 (1990).

[54] J. C. Eilbeck, P. S. Lomdahl, A. C. Scott, Physical **16D**, 318 (1985).

[55] V. M. Kenkre, D. K. Campbell, Phys. Rev. B **34**, 4959 (1986).

[56] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series, and Products*, 5. Aufl. (Academic Press, San Diego, 1994).

[57] H. Schanz, B. Esser, Z. Phys. B **101**, 299 (1996).

[58] D. Hennig, B. Esser, Phys. Rev. A **46**, 4569 (1992).

[59] I. Barvík, B. Esser, H. Schanz, Phys. Rev. B **52**, 9377 (1995).

[60] M. Wagner, *Unitary transformations in solid state physics*, (North Holland, Amsterdam, 1986).

[61] M. Wagner, J. Phys. A: Math. Gen. **18**, 1915 (1985).

[62] M. Rapp, Dissertation, Universität Stuttgart (2000).

[63] M. Rapp, M. Wagner (2000), zur Veröffentlichung vorgesehen.

[64] W. Rudin, *Reelle und Komplexe Analysis*, (Oldenbourg, München, 1999).

[65] M. Sonnek, Th. Frank, M. Wagner, Phys. Rev. B **49**, 15637 (1994).

[66] M. Wagner, Z. Naturforschg. **14a**, 81 (1959).

[67] W. Schmidt, M. Schreiber, J. Chem. Phys. **86**, 953 (1987).

[68] S. Weber, H. Büttner, Solid State Commun. **56**, 395 (1985).

[69] H. Zheng, Z. Phys. B **82**, 363 (1991).

[70] Th. Frank, M. Wagner, Phys. Rev. B **60**, 3252 (1998).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Zustandekommen meiner Promotion beigetragen haben. Mein Dank gilt insbesondere

- Herrn Prof. Dr. Max Wagner dafür, daß er mich an seinem Institut zuerst als Diplomand und anschließend als Doktorand aufgenommen und als Doktorvater den Fortgang meiner Arbeit stets mit großem Interesse begleitet hat;
- Herrn Prof. Dr. Günter Mahler für seine Bereitschaft, den Mitbericht zu übernehmen;
- Frau Ildiko Poljak dafür, daß sie mir durch ihre Geduld und Erfahrung im Umgang mit der Bürokratie in allen mit der Promotion und meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter zusammenhängenden Fragen stets geholfen hat;
- Herrn Prof. Dr. Alejandro Muramatsu dafür, daß er mir nach der Emeritierung von Herrn Prof. Wagner die weitere Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter an seinem Institut ermöglicht hat;
- allen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Theoretische Physik 3 für die angenehme Arbeitsatmosphäre;
- nicht zuletzt meinen Eltern, die jederzeit hinter meinem Promotionsvorhaben standen und mir das Studium der Physik auch durch ihre finanzielle Unterstützung erst ermöglicht haben.

Lebenslauf

12. September 1968	geboren in Göppingen Eltern: Robert Herfort und Dorothea Herfort, geb. Schwab
1975 – 1979	Grundschule Göppingen-Holzheim
1979 – 1988	Werner-Heisenberg-Gymnasium Göppingen Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
1988 – 1989	Grundwehrdienst in Füssen (Allgäu), Neuburg (Donau) und München
Okt. 1989 – Aug. 1995	Studiengang Physik (Diplom) an der Universität Stuttgart
Aug. 1994 – Aug. 1995	Diplomarbeit am Institut für Theoretische Physik, Teil 3 (Prof. Max Wagner) Thema: Zeitabhängige Lumineszenz: Ein Exziton-Phonon-Photon-Modell Abschluß: Diplom-Physiker
seit Aug. 1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik, Teil 3 Anfertigung der vorliegenden Dissertation bei Prof. Max Wagner