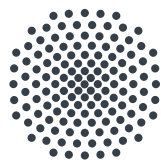


Modell mit Mastergleichung zur Beschreibung der Exziton-Phonon-Wechselwirkung in Cu_2O

Masterarbeit von
Patric Rommel

27. Oktober 2017

Erster Prüfer: Apl. Prof. Dr. Jörg Main
Zweiter Prüfer: Jun.-Prof. Dr. Thomas Weiss



Universität Stuttgart

1. Institut für Theoretische Physik
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
1.1. Motivation und Einführung in das Thema	5
1.2. Aufbau der Arbeit	6
2. Festkörpertheorie	7
2.1. Grundlagen	7
2.1.1. Bloch-Theorem	8
2.1.2. Der Hamiltonoperator des Festkörpers	10
2.1.3. Die Born-Oppenheimer-Näherung	11
2.2. Phononen	12
2.2.1. Harmonische Näherung	12
2.2.2. Quantisierung	15
2.3. Elektronen im Festkörper	16
2.3.1. Freies Elektronengas	16
2.3.2. Elektronen im periodischen Potential	18
2.3.3. Fast freie Elektronen	19
2.3.4. Wannier-Funktionen	19
2.3.5. Die Näherung der effektiven Masse	20
2.4. Exzitonen	21
2.5. Elektron-Phonon-Wechselwirkung	23
2.5.1. Kopplung an akustische Phononen, Deformationspotential	24
2.5.2. Kopplung an optische Phononen, Fröhlichwechselwirkung	25
2.6. Exziton-Phonon-Wechselwirkung	27
2.6.1. Einfluss der Exziton-Phonon-Wechselwirkung auf die Absorptionslinien von Exzitonen	27
3. Mastergleichung in Born-Markow-Näherung und Drehwellennäherung	31
3.1. Dichtematrix und Liouville-von Neumann Gleichung	32
3.2. Wechselwirkungsbild	33
3.3. Die Born-, Markow-, und die Drehwellennäherung	34
3.3.1. Die Born-Näherung	34
3.3.2. Die Markow-Näherung	35
3.3.3. Die Drehwellennäherung	35

3.4.	Die finale Form der Mastergleichung	40
3.4.1.	Rücktransformation ins Schödingerbild	42
3.5.	Beispielrechnung zur Anwendung der Mastergleichung	44
3.5.1.	Zerlegung des Wechselwirkungsterms	45
3.5.2.	Berechnung der Korrelationsfunktionen	46
3.5.3.	Bestimmung des Lamb-Shift-Hamiltonoperators und des Dissipators	49
3.5.4.	Lösung und Diskussion der Mastergleichung	51
3.6.	Anwendung der Mastergleichung auf die Exziton-Phonon-Wechselwirkung	52
4.	Energieverschiebungen in Kupferoxydul	59
4.1.	Erster Ansatz mit Rekursionsrelationen	59
4.1.1.	Berechnung der effektiven Ladungen mit Hilfe von Rekursionsrelationen	61
4.1.2.	Konvergenzradius und Padé-Approximation	63
4.2.	Zweiter Ansatz mit Vernachlässigung der Schwerpunkt-Relativbewegung-Kopplung	65
4.2.1.	Berechnung der Verschiebungen	66
4.2.2.	Ergebnisse und Diskussion	69
5.	Einfluss eines Bewegungs-Stark-Effektes auf die Levelstatistik	75
5.1.	Die Theorie der Zufallsmatrizen	75
5.1.1.	Klassisches Chaos	75
5.1.2.	Quantenchaos	77
5.1.3.	Poisson-, GOE- und GUE-Ensembles	79
5.2.	Das Energiespektrum von Rydberg-Exzitonen der gelben Serie in Kupferoxydul	82
5.3.	Theoretische Beschreibung von Exzitonen in Kupferoxydul	84
5.4.	Bewegungs-Stark-Effekt	86
5.5.	Auswertung	86
6.	Zusammenfassung und Ausblick	91
A.	Coulomb-Sturmsche Basis	93
A.1.	Rekursionsrelationen	94
	Literaturverzeichnis	99
	Danksagung	103

1. Einleitung

Exzitonen in äußeren Feldern sind ein wertvolles Modellsystem, um theoretische Vorhersagen über eine Vielzahl verschiedener Effekte experimentell zugänglich zu machen und zu überprüfen. Wichtig ist hier in erster Linie der Einfluss der Bandstruktur, durch welchen sich wichtige Korrekturen im Vergleich zum wasserstoffartigen Modell ergeben. Sie bildet unter anderem die reduzierte Symmetrie im Kristallgitter ab. Andererseits gibt es im Festkörper neben den Exzitonen auch andere Quasiteilchen deren Effekte zu beachten sind. In dieser Arbeit soll es dabei um die Exziton-Phonon-Wechselwirkung und ihren Einfluss auf das Eigenwertspektrum der Exzitonen gehen.

1.1. Motivation und Einführung in das Thema

Im Jahr 2014 konnten Kazimierczuk *et al.* [1] in Kupferoxydul Rydberg-Exzitonen bis zu einer Hauptquantenzahl von $N = 25$ beobachten. Dies eröffnete eine Vielzahl neuer Möglichkeiten hochangeregte Exzitonenzustände und deren Verhalten in Analogie zu Rydberg-Atomen außerhalb des Festkörpers zu untersuchen. Ein interessanter Aspekt ist hierbei insbesondere die theoretische Beschreibung unter Einfluss äußerer Felder [2–6]. Aßmann *et al.* [7] konnten 2016 für die Nächste-Nachbar-Verteilung der Energieniveaus von Exzitonen der gelben Serie in Kupferoxydul im Magnetfeld das Verhalten eines Gaußschen Unitären Ensembles (GUE) experimentell nachweisen. Es handelt sich um einen Effekt, der aus der Theorie der Zufallsmatrizen bekannt ist, einem Teilgebiet der Theorie des Quantenchaos. Er deutet auf einen Bruch aller antiunitären Symmetrien im Exzitonsystem hin.

In der klassischen Mechanik äußert sich Chaos in der sensitiven Abhängigkeit des Verhaltens von den Anfangsbedingungen. Bei einem chaotischen System trennen sich anfänglich benachbarte Trajektorien exponentiell. In der Quantenmechanik hingegen gibt es aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation keinen klaren Bahnbegriff. Es stellt sich die Frage, wie Chaos quantenmechanisch zu verstehen ist [8–10]. Die Theorie der Zufallsmatrizen stellt einen Ansatz hierzu dar. Zur quantenmechanischen Verallgemeinerung der Chaostheorie betrachtet man das Energiespektrum eines Systems. Die Wignersche Vermutung besagt, dass abhängig davon, ob das dazugehörige klassische System regulär oder chaotisch ist, die Verteilung der Nächste-Nachbar-Abstände derjenigen eines bestimmten Ensembles von Zufallsmatrizen entspricht. Wichtig für die Unterscheidung sind hierbei die im System vorhandenen Symmetrien. Klassisch integrable Systeme zeigen eine Poissonverteilung, chaotische Systeme verhalten sich hingegen wie ein Gaußsches

Orthogonales Ensemble (GOE) oder ein Gaußsches Unitäres Ensemble (GUE), je nach dem, ob im System antiunitäre Symmetrien vorhanden sind oder nicht.

Um die Beobachtung von Aßmann *et al.* [7] zu erklären, reicht die Betrachtung des Magnetfeldes nicht aus, vielmehr ist die kubische Symmetrie des Kristalls ausschlaggebend. Die Kombination aus Magnetfeld und kubischer Gittersymmetrie reicht zur Erklärung der GUE-Statistik aus, falls das Magnetfeld nicht in einer Symmetrieebene des Kristalls liegt [11]. Doch auch ohne diese Einschränkung zeigt sich im Experiment GUE-Verhalten [7, 12]. Die bereits vorhandene Beschreibung ist also unvollständig und muss ergänzt werden. Gesucht ist ein Effekt, der eine zusätzliche Symmetriebrechung hervorrufen kann.

Vor diesem Hintergrund wollen wir in dieser Masterarbeit untersuchen, welche Effekte die Exziton-Phonon-Wechselwirkung auf die Levelstatistik von Exzitonen in Kupferoxydul hat. Die allgemeine Theorie dazu wurde in den 1950er Jahren von Toyozawa aufgestellt [13, 14]. Er konnte zeigen, dass sich für das Absorptionsspektrum verschobene, asymmetrische Lorentzpeaks ergeben und quantitative Formeln zur Berechnung derer Verschiebungen und Linienverbreiterungen aufstellen. In einem etwas anderen Ansatz soll in dieser Arbeit der Versuch unternommen werden, den Einfluss der Phononen über das Aufstellen einer Mastergleichung zu beschreiben. Die Idee ist, die Phononen als Wärmebad zu behandeln, mit welchem die Exzitonen im Kontakt stehen. Das Exziton ist dann ein offenes Quantensystem, zu dessen Beschreibung Mastergleichungen geeignet sind [15–18]. Wir wollen durch Spurbildung über die phononischen Freiheitsgrade einen effektiven Hamiltonoperator für die Exzitonen gewinnen. Es wird dann untersucht, ob dieser zur Erklärung des Symmetriebruches geeignet ist.

1.2. Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 sollen zunächst die für diese Arbeit wichtigen Grundlagen der Festkörpertheorie kurz dargestellt werden. Wir behandeln Phononen, Elektronen im Festkörper und Exzitonen. Darauf folgt Kapitel 3, in welchem eine Mastergleichung unter Annahme der Born-, Markow- und der Drehwellennäherung hergeleitet wird. Aus dieser ergibt sich ein effektiver Hamiltonoperator für die Exzitonen, welcher durch Phononen hervorgerufene Energieverschiebungen beschreibt. Zum Verständnis der Mastergleichung wird sie in Abschnitt 3.5 für ein einfaches Modellsystem aufgestellt und gelöst. In Kapitel 4 sollen schließlich die gewonnenen Formeln für die Energiekorrekturen auf den Fall von Exzitonen in Kupferoxydul angewandt werden. Es wird sich zeigen, dass bei der numerischen Auswertung Konvergenzprobleme auftreten. Deshalb werden wir in Kapitel 5 einen etwas anderen Ansatz zur Beschreibung der Exziton-Phonon-Wechselwirkung finden, der eine qualitative Erklärung für das Auftreten der GUE-Statistik im Experiment von Aßmann *et al.* [7, 12] liefern kann.

2. Festkörpertheorie

In diesem Kapitel sollen zunächst die Grundlagen der Festkörpertheorie kurz wiederholt werden. Anschließend folgt eine kurze Darstellung der Theorie der Phononen, Elektronen im Festkörper, sowie Exzitonen.

2.1. Grundlagen

In der Festkörpertheorie behandelt man für gewöhnlich periodische Kristallgitter. In drei Dimensionen etwa beschreibt man die Gitterstruktur durch eine Menge von Punkten

$$\underline{R}_n = \sum_{i=1}^3 n_i \underline{a}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z}, \quad (2.1)$$

mit den linear unabhängigen, primitiven Basisvektoren \underline{a}_i [19–21]. Die sogenannten Gitterkonstanten ergeben sich als die Längen dieser Vektoren $a_i = |\underline{a}_i|$. Das von den drei Basisvektoren aufgespannte Parallelepipiped bezeichnet man als primitive Einheitszelle. Häufig verwendet man auch eine andere Konstruktion, um eine Zelle des Festkörpers zu definieren: Man verbindet einen Gitterpunkt mit seinen nächsten und übernächsten Nachbarn. An den Mittelpunkt der Verbindungslinien platziert man die zu den Verbindungsstrecken senkrechten Ebenen. Das kleinste von diesen Ebenen eingeschlossene Volumen ist die sogenannte *Wigner-Seitz-Zelle* [19–21]. Für ein gegebenes Gitter definiert man die *reziproken Gittervektoren* [19, 21]

$$\underline{b}_i = \frac{2\pi}{V_{\text{uc}}} \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} (\underline{a}_j \times \underline{a}_k) \quad (2.2)$$

mit dem Volumen einer primitiven Einheitszelle $V_{\text{uc}} = \underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3)$. Die reziproken Gittervektoren stehen senkrecht auf der von zwei Basisvektoren aufgespannten Ebene

$$\underline{a}_i \cdot \underline{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad i, j \in 1, 2, 3. \quad (2.3)$$

Die reziproken Gittervektoren spannen den sogenannten *reziproken Raum* auf. Dieser ist also definiert als die Menge aller Vektoren

$$\underline{G}_m = \sum_{i=1}^3 m_i \underline{b}_i, \quad m_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.4)$$

Die *erste Brillouin-Zone* ist definiert als die Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Raum [19, 20].

Aufgrund der Periodizität des Gitters lassen sich alle ortsabhängigen Funktionen $f(\underline{r})$ im Kristall in eine Fourierreihe entwickeln:

$$f(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} f_{\underline{G}} e^{i\underline{G} \cdot \underline{r}} \quad (2.5)$$

mit den reziproken Gittervektoren \underline{G} und den Koeffizienten

$$f_{\underline{G}} = \frac{1}{V_{\text{uc}}} \int_{V_{\text{uc}}} f(\underline{r}) e^{-i\underline{G} \cdot \underline{r}} d^3r. \quad (2.6)$$

In einem diskreten Gitter gilt im Vergleich zum freien Raum keine kontinuierliche Translationsinvarianz mehr. Vielmehr ist das Gitter invariant unter Addition von Gittervektoren \underline{R}_n . Nach dem Noethertheorem gilt dann keine Impulserhaltung mehr. Stattdessen gilt die Erhaltung des *Quasiimpulses* $\hbar \underline{k}$ mit dem Wellenvektor \underline{k} . Der Quasiimpuls ist nur bis auf einen reziproken Vektor \underline{G} definiert, d.h. $\hbar \underline{k}$ und $\hbar \underline{k} + \hbar \underline{G}$ beschreiben für alle \underline{G} den selben Quasiimpuls [19, 21]. Alle physikalischen Eigenschaften können also in der ersten Brillouin-Zone beschrieben werden. Daher gilt bei Stoßprozessen ebenso

$$\sum_i \hbar \underline{k}_i^0 = \sum_i \hbar \tilde{\underline{k}}_i + \hbar \underline{G}, \quad (2.7)$$

es kann insbesondere zu sogenannten Umklappprozessen kommen, bei welchen der Quasiimpuls die erste Brillouin-Zone verlässt. Es muss dann zur korrekten Beschreibung ein Vektor \underline{G} dergestalt vom Quasiimpuls abgezogen werden, dass er wieder in der ersten Brillouin-Zone liegt. Ein solcher Prozess lässt sich als Bragg-Reflexion am Gitter deuten, wobei ein Impulsübertrag in Höhe eines reziproken Gittervektors auf das Kristallgitter stattfindet.

2.1.1. Bloch-Theorem

Definieren wir für jeden Gittervektor \underline{R}_n den Translationsoperator $T_{\underline{R}_n}$, so muss aufgrund der Periodizität des Gitters für jeden dieser Operatoren und für den Hamiltonoperator H

$$\left[H, T_{\underline{R}_n} \right] = 0 \quad (2.8)$$

gelten. Man kann also gemeinsame Eigenfunktionen zum Hamiltonoperator und zu jedem der $T_{\underline{R}_n}$ wählen. Sei $\phi(\underline{r})$ eine solche gemeinsame Eigenfunktion. Dann gilt

$$T_{\underline{R}_n} \phi(\underline{r}) = \lambda_n \phi(\underline{r}) = e^{i\alpha_n} \phi(\underline{r}), \quad (2.9)$$

da $\phi(\underline{r})$ nur eine globale Phase erhalten kann. Betrachte insbesondere für \underline{R}_n die drei Basisvektoren \underline{a}_1 , \underline{a}_2 und \underline{a}_3 . Es gilt

$$T_{\underline{R}_n}\phi(\underline{r}) = T_{\sum_{i=1}^3 n_i \underline{a}_i}\phi(\underline{r}) =: e^{i2\pi \sum_{i=1}^3 n_i \theta_i}\phi(\underline{r}). \quad (2.10)$$

Definiere damit den Vektor $\underline{k} = \sum_{i=1}^3 \theta_i \underline{b}_i$ mit den Basisvektoren des reziproken Raumes \underline{b}_i . Man kann die θ_i so wählen, dass \underline{k} in der ersten Brillouin-Zone liegt. Man definiert weiter die Funktion

$$u_{\underline{k}}(\underline{r}) = e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}}\phi(\underline{r}). \quad (2.11)$$

Diese weist die selbe Periodizität wie das Kristallgitter auf. Das sieht man wie folgt:

$$\begin{aligned} u_{\underline{k}}(\underline{r} + \underline{R}_n) &= e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r} - i\underline{k} \cdot \underline{R}_n}\phi(\underline{r} + \underline{R}_n) \\ &= e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}}e^{-i \sum_{i=1}^3 n_i \underline{k} \cdot \underline{a}_i}T_{\underline{R}_n}\phi(\underline{r}) \\ &= e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}}e^{-i \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 n_i \theta_j \underline{b}_j \cdot \underline{a}_i}e^{i2\pi \sum_{i=1}^3 n_i \theta_i}\phi(\underline{r}) \\ &= e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}}e^{-i \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 n_i \theta_j 2\pi \delta_{ij}}e^{i2\pi \sum_{i=1}^3 n_i \theta_i}\phi(\underline{r}) \\ &= e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}}\phi(\underline{r}) \\ &= u_{\underline{k}}(\underline{r}). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Umgeformt hat man also

$$\phi(\underline{r}) = e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}u_{\underline{k}}(\underline{r}). \quad (2.13)$$

Man erhält das *Bloch-Theorem* [19, 21]: Im Kristall lassen sich stets Eigenfunktionen finden, die als Produkt einer ebenen Welle und einer gitterperiodischen Funktion darstellbar sind. Mit Gleichung (2.10) sieht man auch:

$$\begin{aligned} T_{\underline{R}_n}\phi(\underline{r}) &= e^{i2\pi \sum_{i=1}^3 n_i \theta_i}\phi(\underline{r}) = e^{i \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 n_i \theta_j 2\pi \delta_{ij}}\phi(\underline{r}) \\ &= e^{i \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 n_i \theta_j \underline{a}_i \cdot \underline{b}_j}\phi(\underline{r}) \\ &= e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_n}\phi(\underline{r}), \end{aligned} \quad (2.14)$$

das heißt, $\phi(\underline{r})$ verhält sich bei einer Translation um einen Gittervektor \underline{R}_n wie ein Eigenzustand des Impulsoperators mit Eigenwert $\hbar \underline{k}$. Man schreibt häufig

$$\phi(\underline{r}) \longrightarrow \phi_{\underline{k}}(\underline{r}). \quad (2.15)$$

Für jedes \underline{k} in der ersten Brillouin-Zone findet man so eine Darstellung des Translationsoperators $T_{\underline{R}_n}$.

2.1.2. Der Hamiltonoperator des Festkörpers

Man setzt für den Hamiltonoperator folgende Form an [19, 20]:

$$H = H_{\text{Ion}} + H_{\text{el}} + H_{\text{el-ion}} + H_S. \quad (2.16)$$

Die auftretenden Terme sind

$$H_{\text{Ion}} = \sum_{i=1}^{N_I} \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_I} V(\underline{R}_i - \underline{R}_j), \quad (2.17a)$$

$$H_{\text{el}} = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_0} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_i - \underline{r}_j|}, \quad (2.17b)$$

$$H_{\text{el-ion}} = \sum_{i=1}^{N_I} \sum_{k=1}^{N_e} v(\underline{r}_k - \underline{R}_i), \quad (2.17c)$$

sowie ein Teil H_S , der spinabhängige Terme, beispielsweise eine Spin-Orbit-Kopplung beinhaltet. N_e und N_I bezeichnen die Anzahl der Elektronen respektive der Atomrümpfe. $V(\underline{R}_i - \underline{R}_j)$ und $v(\underline{r}_k - \underline{R}_i)$ sind Wechselwirkungspotentiale zwischen den Atomrümpfen beziehungsweise den Elektronen und Atomrümpfen.

Eine Einheitszelle kann mehrere Atome beinhalten. Die Positionen dieser Atome können als

$$\underline{R}_{n\tau} = \underline{R}_n + \underline{\tau} \quad (2.18)$$

geschrieben werden [19, 20]. Es seien $\underline{R}_{n\tau}^0$ die Gleichgewichtspositionen der Atome. Damit schreibt man

$$\underline{R}_{n\tau} = \underline{R}_{n\tau}^0 + \underline{u}_\tau. \quad (2.19)$$

Man spaltet also die zeitabhängige Verschiebung der Positionen von den Gleichgewichtspositionen ab. Wir nehmen an, dass diese Verschiebungen sehr klein sind, und führen eine Taylorentwicklung der Potentiale durch [19, 20]

$$V(\underline{R}_{n\tau} - \underline{R}_{m\sigma}) = V(\underline{R}_{n\tau}^0 - \underline{R}_{m\sigma}^0) + \delta V(\underline{R}_{n\tau} - \underline{R}_{m\sigma}), \quad (2.20a)$$

$$v(\underline{r}_l - \underline{R}_{n\tau}) = v(\underline{r}_l - \underline{R}_{n\tau}^0) + \delta v(\underline{r}_l - \underline{R}_{n\tau}). \quad (2.20b)$$

Eingesetzt hat man dann für den Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned}
 H_0 = & \sum_{n\tau} \frac{P_{n\tau}^2}{2M_{n\tau}} + \frac{1}{2} \sum_{n\tau \neq m\sigma} \delta V(\underline{R}_{n\tau} - \underline{R}_{m\sigma}) \\
 & + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_0} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} + \sum_{n\tau l} v(\underline{r}_l - \underline{R}_{n\tau}^0) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{n\tau \neq m\sigma} V(\underline{R}_{n\tau}^0 - \underline{R}_{m\sigma}^0) + \sum_{n\tau l} \delta v(\underline{r}_l - \underline{R}_{n\tau}).
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

2.1.3. Die Born-Oppenheimer-Näherung

Wir betrachten den Festkörper als die Verbindung zweier Systeme, jenes der Elektronen und jenes der Atomrümpfe, welche über eine Wechselwirkung gekoppelt sind. Dann muss im Gleichgewicht auf alle Freiheitsgrade im Mittel die selbe Energie fallen. Es folgt für beliebige i, l

$$\left\langle \frac{P_i^2}{2M_i} \right\rangle = \left\langle \frac{p_l^2}{2m_0} \right\rangle. \tag{2.22}$$

Da die Masse der Atomrümpfe sehr viel größer ist als die der Elektronen, kann gefolgert werden, dass ihre Bewegungsgeschwindigkeit dementsprechend geringer ist. Für die Born-Oppenheimer-Näherung nimmt man aufgrund dieser Beobachtung an, dass die Dynamik der Atomrümpfe von der Dynamik der Elektronen separiert werden kann [19, 20]. Anschaulich bewegen sich die Elektronen so schnell, dass sie instantan auf jede Veränderung der Atomrumpfkongfiguration reagieren können. Man erhält folgende Schrödingergleichungen:

$$[H_{\text{Ion}} + E_{\text{el},\alpha}] \Phi_\alpha = \left[\sum_{n\tau} \frac{P_{n\tau}^2}{2M_{n\tau}} + U_\alpha(\{\underline{R}_n\}) \right] \Phi_\alpha = i\hbar \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial t} \tag{2.23}$$

und

$$[H_{\text{Ion}} + H_{\text{el-Ion}}] \Psi_\alpha = E_{\text{el},\alpha} \Psi_\alpha. \tag{2.24}$$

Man löst also für eine feste Ionenkonfiguration die Schrödingergleichung (2.24). Die ermittelten Energien

$$E_{\text{el},\alpha} = E_{\text{el},\alpha}(\{\underline{R}_{n\tau}\}) \tag{2.25}$$

hängen von der Position der Rümpfe ab und sind somit Teil des effektiven Potentials [19, 20]

$$U_\alpha(\{\underline{R}_{n\tau}\}) = \sum_{n\tau \neq m\sigma}^{N_I} V(\underline{R}_{n\tau} - \underline{R}_{m\sigma}) + E_{\text{el},\alpha}(\{\underline{R}_n\}), \tag{2.26}$$

welches auf die Ionen wirkt. Dieses hängt damit vom Eigenzustand α des elektronischen Zustandes ab.

2.2. Phononen

2.2.1. Harmonische Näherung

Nehmen wir an, dass sich die Elektronen in einem vorgegebenen Energiezustand befinden, beispielsweise dem Grundzustand. Dann kann fürs Erste der Index α fallengelassen werden. Betrachten wir nun die Bewegung der Atomrümpfe. Die Zeitabhängigkeit der Ionenbewegung ist gänzlich in der in Gleichung (2.19) eingeführten Verschiebung

$$\underline{R}_{n\tau}(t) = \underline{R}_{n\tau}^0 + \underline{u}_{\tau}(t). \quad (2.27)$$

Sind die Verschiebungen sehr viel kleiner als die Ausdehnung einer Einheitszelle

$$|\underline{u}_{\tau}(t)| \ll a_i, \quad (2.28)$$

so kann das effektive Potential $U(\{\underline{R}_{n\tau}\})$ in einer Taylorreihe entwickelt werden:

$$U(\{\underline{R}_{n\tau}\}) = U(\{\underline{R}_{n\tau}^0\}) + \frac{1}{2} \sum_{n\tau, m\sigma} \frac{\partial^2 U}{\partial \underline{R}_{n\tau i} \partial \underline{R}_{m\sigma j}} \Big|_{\{\underline{R}_{n\tau}^0\}} u_{\tau i} u_{\sigma j} + \mathcal{O}(|\underline{u}_{\tau}|^3). \quad (2.29)$$

Hierbei sind i und j Indizes für Vektorkomponenten. Der lineare Term verschwindet, weil wir um eine Gleichgewichtsposition entwickeln. Man definiert

$$\Phi_{n\tau i m\sigma j} = \frac{\partial^2 U}{\partial \underline{R}_{n\tau i} \partial \underline{R}_{m\sigma j}} \Big|_{\{\underline{R}_{n\tau}^0\}}. \quad (2.30)$$

In dieser Näherung spüren die Atomrümpfe ein harmonisches Potential, das heißt, sie verhalten sich, wenn man die klassischen Bewegungsgleichungen verwendet, wie gekoppelte harmonische Oszillatoren [19, 20]

$$M_{\tau} \ddot{u}_{n\tau i} = - \sum_{m\sigma j} \Phi_{n\tau i m\sigma j} u_{m\sigma j} \quad (2.31)$$

mit Federkonstanten $\Phi_{n\tau i m\sigma j}$. Die Behandlung der Ionenbewegung durch gekoppelte Oszillatoren bildet die Grundlage für die Beschreibung mittels Phononen.

Im Folgenden werden die Lösungen der Gleichungen (2.31) diskutiert. Es wird ein komplexer Ansatz verwendet. Aufgrund der Linearität der Gleichungen kann man daraus durch Superposition wieder eine reelle Lösung gewinnen. Zunächst wird die Zeitabhängigkeit wie folgt abgespalten [19, 20]:

$$u_{n\tau i} = \frac{1}{\sqrt{M_{\tau}}} \tilde{u}_{n\tau i} e^{-i\omega t}. \quad (2.32)$$

Analog zum Bloch-Theorem gilt hier, dass die Verschiebung um einen Gittervektor nur einen Phasenfaktor bewirkt [19, 20]:

$$\tilde{u}_{\underline{n}+\underline{m}\tau i}(\underline{q}) = e^{i\underline{q}\underline{R}_n^0} \tilde{u}_{\underline{n}\tau i}(\underline{q}) = e^{i\underline{q}(\underline{R}_n^0 + \underline{R}_m^0)} \tilde{u}_{0\tau i}(\underline{q}). \quad (2.33)$$

Zusätzlich nehmen wir periodische Randbedingungen an. Dann ergeben sich diskrete Werte für \underline{q} :

$$q_i = \frac{2\pi}{N_i a_i} n_i, \quad n_i = -\frac{N_i}{2}, \dots, \frac{N_i}{2} - 1 \quad (2.34)$$

mit $i = 1, 2, 3$. Eingesetzt in Gleichung (2.31) erhält man

$$\begin{aligned} -\omega^2 \sqrt{M_\tau} \tilde{u}_{\underline{n}\tau i} e^{-i\omega t} &= -\sum_{\underline{m}\sigma j} \Phi_{\underline{n}\tau i \underline{m}\sigma j} \frac{1}{\sqrt{M_\sigma}} \tilde{u}_{\underline{m}\sigma j} e^{-i\omega t} \\ \omega^2 \tilde{u}_{0\tau i} e^{i\underline{q}\underline{R}_n^0} &= \sum_{\underline{m}\sigma j} \Phi_{\underline{n}\tau i \underline{m}\sigma j} \frac{1}{\sqrt{M_\tau} \sqrt{M_\sigma}} \tilde{u}_{0\sigma j} e^{i\underline{q}\underline{R}_m^0} \\ \omega^2 \tilde{u}_{0\tau i} &= \sum_{\underline{m}\sigma} \Phi_{\underline{n}\tau i \underline{m}\sigma} \frac{1}{\sqrt{M_\tau} \sqrt{M_\sigma}} \tilde{u}_{0\sigma} e^{i\underline{q}(\underline{R}_m^0 - \underline{R}_n^0)}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Hier definiert man

$$\begin{aligned} D_{\tau i \sigma j}(\underline{q}) &= \frac{1}{\sqrt{M_\tau} \sqrt{M_\sigma}} \sum_{\underline{m}j} \Phi_{\underline{n}\tau i \underline{m}\sigma j} e^{i\underline{q}(\underline{R}_m^0 - \underline{R}_n^0)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{M_\tau} \sqrt{M_\sigma}} \sum_{\underline{m}j} \Phi_{\underline{n}-\underline{m}\tau i 0 \sigma j} e^{i\underline{q}(\underline{R}_m^0 - \underline{R}_n^0)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{M_\tau} \sqrt{M_\sigma}} \sum_{\underline{v}j} \Phi_{\underline{v}\tau i 0 \sigma j} e^{i\underline{q}(\underline{R}_v^0)}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Im zweiten Schritt wird die Periodizität des Gitters und somit des Potentials verwendet. Schließlich hat man

$$\omega^2 \tilde{u}_{0\tau}(\underline{q}) = \sum_{\sigma j} D_{\tau i \sigma j}(\underline{q}) \tilde{u}_{0\sigma j}(\underline{q}). \quad (2.37)$$

Für jeden Wert von \underline{q} ergibt das ein Eigenwertproblem. Lösungen sind $3r$ Funktionen $u_s(\underline{q})$, wobei r die Anzahl der Atome in der Kristallbasis bezeichnet. Es gilt $D_{\tau\sigma}(\underline{q}) = D_{\tau\sigma}(-\underline{q})$, und somit auch $\omega_s(\underline{q}) = \omega_s(-\underline{q})$. Diese $3r$ Zweige sind die Phononen-Zweige. Es gibt 3 akustische und $3r - 3$ optische Zweige [19–21]. Man unterscheidet longitudinale und transversale Moden.

Es bezeichne $\underline{e}_{\tau}^s(\underline{q})$ die zur Mode s gehörenden orthonormierten Eigenvektoren, also

$$\sum_{\sigma j} D_{\tau i \sigma j}(\underline{q}) \underline{e}_{\sigma j}^s(\underline{q}) = \omega_s(\underline{q})^2 \underline{e}_{\tau i}^s(\underline{q}). \quad (2.38)$$

Damit ist die Bewegung eines Atomrumpfes während einer Oszillation der Mode s mit Wellenvektor \underline{q} durch

$$\underline{u}_{n\tau}^s(\underline{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{M_{\tau}}} f^s(\underline{q}) \underline{e}_{\tau}^s(\underline{q}) e^{i(qR_n^0 - \omega_s(\underline{q})t)} \quad (2.39)$$

gegeben, mit einem zeitunabhängigen Koeffizienten $f^s(\underline{q})$. Wir wollen nun reelle Lösungen $\underline{u}_{n\tau i}$ konstruieren. Man schreibt

$$Q^s(\underline{q}, t) = f^s(\underline{q}) e^{-i\omega_s(\underline{q})t} + f^{s*}(-\underline{q}) e^{i\omega_s(\underline{q})t} \quad (2.40)$$

und damit

$$\underline{u}_{n\tau} = \frac{1}{\sqrt{NM_{\tau}}} \sum_{qs} Q^s(\underline{q}, t) \underline{e}_{\tau}^s(\underline{q}) e^{iqR_n^0}. \quad (2.41)$$

Damit diese Lösungen reell sind, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein [19, 20]:

$$Q^s(\underline{q}, t) = Q^{s*}(-\underline{q}, t), \quad \underline{e}_{\tau j}^s(\underline{q}) = \underline{e}_{\tau j}^{s*}(-\underline{q}). \quad (2.42)$$

Mit Hilfe der Größen $Q^s(\underline{q}, t)$ können wir nun die Hamiltonfunktion in eine Summe harmonischer Oszillatoren überführen. Anschließend können diese in Abschnitt 2.2.2 quantisiert werden. Man beobachtet zunächst

$$\underline{P}_{n\tau i} = M_{\tau} \dot{\underline{u}}_{n\tau i} = \sqrt{\frac{M_{\tau}}{N}} \sum_{qs} \dot{Q}^s(\underline{q}, t) \underline{e}_{\tau}^s(\underline{q}) e^{iqR_n^0}. \quad (2.43)$$

Damit lässt sich die Lagrangefunktion aufstellen [19, 20]

$$L = \frac{1}{2} \left(\sum_{\tau i} \sum_{ss'q} \dot{Q}^s(\underline{q}, t) \dot{Q}^{s'*}(\underline{q}, t) \underline{e}_{\tau j}^s(\underline{q}) \underline{e}_{\tau j}^{s'*}(\underline{q}) - \sum_{\tau i} \sum_{\sigma j} \sum_{ss'q} \dot{Q}^s(\underline{q}, t) \dot{Q}^{s'*}(\underline{q}, t) \underline{e}_{\tau j}^s(\underline{q}) \sum_{\sigma j} D_{\tau i \sigma j}(-\underline{q}) \underline{e}_{\sigma j}^{s'*}(\underline{q}) \right). \quad (2.44)$$

Hier sollen nun die $Q^s(\underline{q}, t)$ die Freiheitsgrade sein. Die konjugierten Impulse sind

$$P^s(\underline{q}, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}^s} = \dot{Q}^s(\underline{q}, t). \quad (2.45)$$

Man erhält die Hamiltonfunktion [19, 20]

$$H(\{Q^s, P^s\}) = \sum_{sq} [P^{s*}(\underline{q}, t)P^s(\underline{q}, t) + [\omega_s(\underline{q})]^2 Q^{s*}(\underline{q}, t)Q^s(\underline{q}, t)] . \quad (2.46)$$

Mit den hamiltonschen Bewegungsgleichungen folgt

$$\ddot{Q}^s(\underline{q}, t) = -[\omega_s(\underline{q})]^2 Q^s(\underline{q}, t) . \quad (2.47)$$

In diesen Koordinaten sind die Bewegungsgleichungen also entkoppelt.

2.2.2. Quantisierung

Um eine quantenmechanische Theorie von Phononen zu gewinnen, werden die Funktionen Q^s und P^s durch Operatoren ersetzt. Man setzt die kanonischen Vertauschungsrelationen an,

$$\left[Q^s(\underline{q}), P^{s'}(\underline{q}') \right] = i\hbar \delta_{ss'} \delta_{\underline{q}\underline{q}'}, \quad (2.48a)$$

$$\left[Q^s(\underline{q}), Q^{s'}(\underline{q}') \right] = \left[P^s(\underline{q}), P^{s'}(\underline{q}') \right] = 0, \quad (2.48b)$$

und definiert Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren:

$$a_s^\dagger(\underline{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_s(\underline{q})}} (\omega_s(\underline{q})Q^s(-\underline{q}) - iP^s(\underline{q})), \quad (2.49)$$

$$a_s(\underline{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_s(\underline{q})}} (\omega_s(\underline{q})Q^s(\underline{q}) + iP^s(-\underline{q})). \quad (2.50)$$

Diese erfüllen die bekannten Kommutatorrelationen

$$\left[a_s(\underline{q}), a_{s'}^\dagger(\underline{q}') \right] = \delta_{ss'} \delta_{\underline{q}\underline{q}'}, \quad (2.51a)$$

$$\left[a_s(\underline{q}), a_{s'}(\underline{q}') \right] = \left[a_s^\dagger(\underline{q}), a_{s'}^\dagger(\underline{q}') \right] = 0. \quad (2.51b)$$

Der Hamiltonoperator lautet dann [19–21]

$$H = \sum_{sq} \hbar\omega_s(\underline{q}) \left(a_s^\dagger(\underline{q})a_s(\underline{q}) + \frac{1}{2} \right). \quad (2.52)$$

Die Energieeigenzustände sind in zweiter Quantisierung durch die Besetzungszustände

$$|n_1, \dots, n_{sq}, \dots, n_N\rangle, \quad n_{sq} \in \mathbb{N}_0 \quad (2.53)$$

gegeben. Der Grundzustand ist das Vakuum $|\{0\}\rangle$. Die Grundzustandsenergie

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{sq} \hbar \omega_s \quad (2.54)$$

ist durch die Unschärferelation bedingt. Die $a_s^\dagger(\underline{q})$ und $a_s(\underline{q})$ erzeugen beziehungsweise vernichten eine Anregung, die auch als *Phonon* bezeichnet wird, in der Mode sq :

$$a_s^\dagger(\underline{q}) |n_1, \dots, n_{sq}, \dots, n_N\rangle = \sqrt{n_{sq} + 1} |n_1, \dots, n_{sq} + 1, \dots, n_N\rangle, \quad (2.55a)$$

$$a_s(\underline{q}) |n_1, \dots, n_{sq}, \dots, n_N\rangle = \sqrt{n_{sq}} |n_1, \dots, n_{sq} - 1, \dots, n_N\rangle. \quad (2.55b)$$

Mit ihnen lassen sich alle Besetzungszustände aus dem Vakuum erzeugen:

$$|\{n_{sq}\}\rangle = \prod_{sq} \frac{1}{\sqrt{n_s(\underline{q})!}} [a_s^\dagger(\underline{q})]^{n_s(\underline{q})} |\{0\}\rangle. \quad (2.56)$$

Wir sehen, dass sich in der harmonischen Näherung die Bewegungsgleichungen der Ionen im Festkörper entkoppeln lassen. Das Ergebnis sind kollektive Anregungen des Gitters. Neben ihrer Mode s sind sie durch den Vektor \underline{q} charakterisiert. Phononen verhalten sich in vielerlei Hinsicht, beispielsweise in Streuprozessen, wie Teilchen, deren Impuls durch diesen Vektor gegeben ist. Daher nennt man sie Quasiteilchen und \underline{q} ihren Quasiimpuls.

2.3. Elektronen im Festkörper

Wir betrachten den in Abschnitt 2.1.2 hergeleiteten Hamiltonoperator, wobei angenommen wird, dass die Atomrümpfe an ihren Gleichgewichtspositionen ruhen:

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_0} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{n\tau l} v(r_l - R_{n\tau}^0) + \frac{1}{2} \sum_{n\tau \neq m\sigma} V(R_{n\tau}^0 - R_{m\sigma}^0). \quad (2.57)$$

2.3.1. Freies Elektronengas

Zunächst betrachten wir ein stark vereinfachtes Modell. Die Wechselwirkung mit den Atomrümpfen wird zu einer Konstanten gemittelt, welche im Hamiltonoperator nicht mehr aufgeführt werden muss. Die Coulombabstoßung der Elektronen wird ebenfalls vernachlässigt. Man erhält den Hamiltonoperator eines freien Elektronengases

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_0}. \quad (2.58)$$

Mit einem Produktansatz lassen sich die Bewegungen aller Elektronen separieren,

$$\psi(\{\underline{r}_l\}) = \prod_{l=1}^{N_e} \psi_l(\underline{r}_l). \quad (2.59)$$

Wir nehmen periodische Randbedingungen mit einem Volumen von $V = L_1 L_2 L_3$ an. Dann sind die Lösungen ebene Wellen

$$\psi_l(\underline{r}_l) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}_l}, \quad (2.60)$$

mit dem Wellenvektor \underline{k} und der Eigenenergie

$$E(\underline{k}) = \frac{\hbar^2 \underline{k}^2}{2m_0}. \quad (2.61)$$

Mit periodischen Randbedingungen sind nur diskrete Werte für die Komponenten k_i möglich,

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i, \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.62)$$

Auf diese Weise erhält man auch diskrete Energieeigenwerte. Bei der Temperatur $T = 0$ werden diese beim Grundzustand beginnend aufgefüllt. Das höchste besetzte Niveau nennt man das Fermi-niveau. Zu diesem gehört die Fermienergie [19, 20]

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}, \quad (2.63)$$

mit der Elektronendichte n . Die Elektronen sind Fermionen und gehorchen bei nicht-verschwindender Temperatur T und chemischem Potential μ der Fermi-Dirac-Statistik [19, 20]

$$f(E, T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \quad (2.64)$$

mit $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Die Zustandsdichte ist [19, 20]

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}. \quad (2.65)$$

Wir nehmen die Coulomb-Wechselwirkung wieder in den Hamiltonoperator auf. Zusätzlich schreiben wir H_+ für die gemittelte Wechselwirkungsenergie mit den Ionen und erhalten das Jellium- oder Elektronengas-Modell [19, 20]:

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\underline{p}_i^2}{2m_0} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_i - \underline{r}_j|} + H_+. \quad (2.66)$$

Mit den Lösungen des freien Elektronengases können wir diesen Hamiltonoperator in zweiter Quantisierung darstellen. Seien dazu

$$c_{\underline{k}\sigma}^\dagger, \quad c_{\underline{k}\sigma} \quad (2.67)$$

Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Zustände mit der Wellenfunktion

$$\psi_{\underline{k}\sigma}(\underline{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} \chi_\sigma(s). \quad (2.68)$$

$\chi_\sigma(s)$ beschreibt dabei den Spinzustand des Elektrons. Damit hat man für den Hamiltonoperator [20]

$$H = \sum_{\underline{k}\sigma} \frac{\hbar^2 \underline{k}^2}{2m_0} c_{\underline{k}\sigma}^\dagger c_{\underline{k}\sigma} + \sum_{\substack{pqk\sigma\sigma' \\ \underline{k} \neq 0}} v_{\underline{k}} c_{\underline{p}+\underline{k}\sigma}^\dagger c_{\underline{q}-\underline{k}\sigma'}^\dagger c_{\underline{p}\sigma} c_{\underline{q}\sigma'}, \quad (2.69)$$

wobei

$$v_{\underline{k}} = \frac{e^2}{V \epsilon_0 \underline{k}^2} \quad (2.70)$$

die Koeffizienten für die Coulombwechselwirkung in zweiter Quantisierung sind.

2.3.2. Elektronen im periodischen Potential

Wir verwenden für die Elektronen nun eine Näherung, in welcher die Teilchen getrennt behandelt werden und die Wechselwirkung mit anderen Elektronen und Ionen über ein effektives periodisches Potential beschrieben wird [19]:

$$H = \sum_{l=1}^{N_e} \left(\frac{\underline{p}_l^2}{2m_0} + V_{\text{eff}}(\underline{r}_l) \right). \quad (2.71)$$

Da V_{eff} periodisch ist, kann das Bloch-Theorem angewandt werden. Die verwendete Blochfunktion kann auch wie folgt geschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.1.1) [19]:

$$\psi_{\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} u_{\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} c_{\underline{k}-\underline{G}} e^{i(\underline{k}-\underline{G}) \cdot \underline{r}}. \quad (2.72)$$

In dieser Form ist ersichtlich, dass die Eigenfunktionen periodisch im reziproken Raum sind:

$$\psi_{\underline{k}+\underline{G}'}(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} c_{\underline{k}-\underline{G}+\underline{G}'} e^{i(\underline{k}+\underline{G}'-\underline{G}) \cdot \underline{r}} = \sum_{\underline{G}} c_{\underline{k}-\underline{G}} e^{i(\underline{k}-\underline{G}) \cdot \underline{r}} = \psi_{\underline{k}}(\underline{r}). \quad (2.73)$$

Man sieht, dass der Wellenvektor \underline{k} nur bis auf Addition eines reziproken Gittervektors bestimmt ist [19, 21]. Daher genügt es auch später, die Dispersionsrelation $E(\underline{k})$ in der ersten Brillouin-Zone aufzutragen. Dazu wird sie mit einem reziproken Gittervektor verschoben. Man erhält für ein festes \underline{k} eine unendliche Anzahl von Energien. Man unterteilt die Energien in Bänder und schreibt $E_n(\underline{k})$ mit dem Bandindex n . Die bei $T = 0\text{K}$ voll besetzten Bänder bezeichnet man als *Valenzbänder*, die darüberliegenden Bänder als *Leitungsbänder* [21]. Der Grund dafür hängt mit dem Pauliprinzip zusammen. In einem vollen Band ist für jeden besetzten Zustand mit Wellenvektor \underline{k} auch der Zustand mit $-\underline{k}$ besetzt. Aufgrund des Pauliverbotes kann kein zusätzliches Elektron unter Einfluss eines äußeren Feldes einen der besetzten Zustände mit \underline{k} annehmen. Es kann also kein Netto-Stromtransport stattfinden. Nur ein Elektron in einem Leitungsband, welches keinen Partner hat, der seinen Impuls exakt kompensiert, kann einen effektiven Ladungstransport vollführen. Es müssen also im Allgemeinen für eine nichtverschwindende Leitfähigkeit Elektronen in einem Leitungsband vorhanden sein.

2.3.3. Fast freie Elektronen

Die Schrödingergleichung zum Hamiltonoperator (2.71) lautet

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + V_{\text{eff}}\right)\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = E_n(\underline{k})\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}). \quad (2.74)$$

Wir setzen nun die Funktionen (2.72) ein und formen um [19, 20]:

$$\sum_{\underline{G}} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m_0}(\underline{k} + \underline{G})^2 - E(\underline{k}) \right) \delta_{\underline{G}\underline{G}'} + V(\underline{G} - \underline{G}') \right] c_{\underline{k}-\underline{G}} = 0 \quad (2.75)$$

mit dem fouriertransformierten Potential

$$V(\underline{G} - \underline{G}') = \frac{1}{V} \int_V V_{\text{eff}} e^{i(\underline{G}-\underline{G}') \cdot \underline{r}}. \quad (2.76)$$

Daraus lassen sich die Koeffizienten $c_{\underline{k}}$ und die Energieeigenwerte bestimmen.

2.3.4. Wannier-Funktionen

Wenn in die Einteilchenfunktionen $\psi_{n\underline{k}\sigma}(\underline{r})$ mit Spinquantenzahl σ bestimmt sind, kann man für den Vielteilchengrundzustand

$$\Phi_0(\{\underline{r}_l\}) = \mathcal{A}\psi_{n\underline{k}_1\alpha}(\underline{r}_1)\psi_{n\underline{k}_1\beta}(\underline{r}_2) \cdots \psi_{n\underline{k}_{\frac{N}{2}}\beta}(\underline{r}_N) \quad (2.77)$$

ansetzen. Dabei ist \mathcal{A} die Antisymmetrisierung. Die Grundzustandsenergie kann dann durch

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (2.78)$$

abgeschätzt werden. Will man räumlich lokalisierte Zustände, so verwendet man die Wannier-Funktionen [19, 20]

$$a_{nR_n^0} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n^0} \psi_{n\mathbf{k}\sigma}(\underline{r}). \quad (2.79)$$

Auch mit ihnen lässt sich der Grundzustand schreiben:

$$\Phi_0(\{\underline{r}_l\}) = \mathcal{A} a_{\nu R_{n_1}^0 \alpha}(\underline{r}_1) a_{\nu R_{n_2}^0 \alpha}(\underline{r}_2) \cdots a_{\nu R_{n_N}^0 \beta}(\underline{r}_N). \quad (2.80)$$

2.3.5. Die Näherung der effektiven Masse

Wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt, so ist ersteres anschließend nicht mehr voll besetzt. Diesen unbesetzten Zustand behandelt man häufig wie ein positive geladenes (Quasi-)Teilchen, ein *Loch*. Sowohl Elektronen- als auch Lochbewegung werden häufig über lokalisierte Wannierfunktionen beschrieben. Das Wellenpaket verhält sich dann unter Einfluss eines äußeren Feldes großer Wellenlänge näherungsweise wie ein klassisches Teilchen [22]. Die Gruppengeschwindigkeit \underline{v}_g des Wellenpaketes ist über die Dispersionsrelation gegeben:

$$\underline{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}). \quad (2.81)$$

Unter Einfluss einer äußeren Kraft \underline{F} gilt

$$\frac{dE(\mathbf{k})}{dt} = \underline{F} \cdot \underline{v}_g. \quad (2.82)$$

Mit

$$\frac{dE(\mathbf{k})}{dt} = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \hbar \underline{v}_g \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad (2.83)$$

hat man dann

$$\hbar \underline{v}_g \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \underline{F} \cdot \underline{v}_g, \quad (2.84)$$

und somit

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \underline{F}. \quad (2.85)$$

Kombiniert man diese Ergebnisse, so sieht man

$$\frac{d\underline{v}_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} (\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})) = \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} (\mathcal{H}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})) \underline{F}, \quad (2.86)$$

mit der Hesse-Matrix $\mathcal{H}_{\underline{k}}E(\underline{k})$. Die Bewegungsgleichung ist analog zum Newtonschen Kraftgesetz, falls man

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} := \left(\frac{1}{\hbar^2}(\mathcal{H}_{\underline{k}}E(\underline{k}))\right)_{ij} \quad (2.87)$$

mit einer inversen Masse identifiziert. Man spricht vom *Effektive-Masse-Tensor*. Häufig sind nur einige wenige Elektronen und Löcher am Minimum des Leitungsbandes beziehungsweise Maximum des Valenzbandes vorhanden. Dort sind die Bänder näherungsweise parabolisch

$$E_v(\underline{k} - \underline{k}_0) \approx E_v^0 - A\underline{k}^2, \quad (2.88a)$$

$$E_c(\underline{k} - \underline{k}_0) \approx E_c^0 + B\underline{k}^2, \quad (2.88b)$$

und die Hesse-Matrix ist ein Skalar. Unter diesen Annahmen kann der Einfluss der Bänder auf die Bewegung der Elektronen und Löcher also durch skalare *effektive Massen* m_e^* und m_h^* beschrieben werden. Im Allgemeinen jedoch ist die effektive Masse ein \underline{k} -abhängiger Tensor.

2.4. Exzitonen

Für das einfachste Modell eines Exzitons betrachten wir ein volles Valenz- und ein leeres Leitungsband. Nun wird durch eine äußere Anregung, wie beispielsweise ein Photon, ein Elektron in das Leitungsband gehoben. Man behandelt nun das fehlende Elektron im Valenzband wie ein positiv geladenes Loch. Elektron und Loch ziehen sich mit einer Coulomb-Wechselwirkung an. Die Wechselwirkung mit anderen Elektronen wird durch eine Dielektrizitätskonstante ϵ berücksichtigt. Man erhält für den Hamiltonoperator [19, 20]:

$$H_{e-h} = E_g + \frac{\underline{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\underline{p}_h^2}{2m_h} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|\underline{r}_e - \underline{r}_h|} \quad (2.89)$$

mit der Bandlücke E_g . Es besteht eine formale Analogie zum Wasserstoffproblem.

Die Lösung verläuft exakt analog zur Lösung des Coulombpotentials. Man verwendet Schwerpunkt- und Relativkoordinaten,

$$\underline{r} = \underline{r}_e - \underline{r}_h, \quad \underline{R} = \frac{m_e\underline{r}_e + m_h\underline{r}_h}{m_e + m_h}, \quad (2.90a)$$

$$\underline{P} = \underline{p}_e + \underline{p}_h, \quad \underline{p} = \frac{m_e\underline{p}_e - m_h\underline{p}_h}{m_e + m_h}, \quad (2.90b)$$

und führt die reduzierte Masse μ und die Gesamtmasse M über

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad M = m_e + m_h \quad (2.91)$$

ein. Damit hat man

$$H_{e-h} = E_g + \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|r|}. \quad (2.92)$$

Nun lässt sich die Schwerpunktbewegung abspalten. Man verwendet den Ansatz

$$\psi_{\nu\mathbf{K}}(\underline{r}, \underline{R}) = e^{i\mathbf{K}\underline{R}} F_\nu(\underline{r}), \quad (2.93)$$

wobei ν ein Index für Lösungen der Relativbewegung ist. Für das wasserstoffartige Modell steht ν also für das Tupel aus der Hauptquantenzahl n , Drehimpuls- oder Nebenquantenzahl l und magnetische Quantenzahl m in Analogie zum Coulombproblem. Für die Eigenenergien erhält man [19, 21]

$$E_{\nu\mathbf{K}} = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} - \frac{R_{\text{exc}}}{n^2} \quad (2.94)$$

mit der exzitonischen Rydbergenergie

$$R_{\text{exc}} = \frac{R_y \mu}{m_0 \epsilon^2}. \quad (2.95)$$

m_0 ist die Elektronenmasse und R_y die Rydbergenergie der Wasserstoffatoms. Auch der Radius des Exzitons ist eine reskalierte Version des Bohrradius. Für ihn gilt

$$a_{\text{exc}} = a_{\text{Bohr}} \frac{m\epsilon}{\mu}. \quad (2.96)$$

Typische Zahlenwerte für beide Größen bewegen sich im Bereich von [19, 21]

$$1\text{meV} \leq R_{\text{exc}} \leq 200\text{meV}, \quad (2.97a)$$

$$1\text{nm} \leq a_{\text{exc}} \lesssim 50\text{nm}. \quad (2.97b)$$

In zweiter Quantisierung werden Exzitonen als Quasiteilchen mit den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$B_{\nu\mathbf{K}}^\dagger, \quad B_{\nu\mathbf{K}} \quad (2.98)$$

beschrieben. Der Index gibt dabei den Schwerpunktsimpuls \mathbf{K} und den zur Relativbewegung gehörenden Zustand ν an. Der Hamiltonoperator in zweiter Quantisierung lautet [19, 23]

$$H_{\text{exc}} = \sum_{\nu\mathbf{K}} E_{\nu\mathbf{K}} \left(B_{\nu\mathbf{K}}^\dagger B_{\nu\mathbf{K}} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.99)$$

Es gilt [19, 23]

$$\left[B_{\nu\mathbf{K}}^\dagger, B_{\nu'\mathbf{K}'} \right] = \delta_{\nu\nu'} \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} + \mathcal{O} \left(\frac{N_{\text{exc}}}{N} \right) \quad (2.100)$$

mit der Anzahl der Exzitonen N_{exc} und der Anzahl der Gitterplätze N . Falls also nur wenige Exzitonen vorhanden sind, so verhalten sie sich wie Bosonen.

2.5. Elektron-Phonon-Wechselwirkung

In Abschnitt 2.6 soll die Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Phononen kurz skizziert werden. Dazu betrachten wir zunächst die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Man erhält unterschiedliche aber ähnliche Ausdrücke für akustische und optische Phononen. Die wichtigsten Varianten sind die Wechselwirkung über das Deformationspotential für akustische Phononen und die Fröhlich-Wechselwirkung für optische Phononen. Der Wechselwirkungsterm zwischen Elektronen und Atomrümpfen war durch Gleichung (2.17c)

$$H_{\text{el-Ion}} = \sum_{k=1}^{N_e} \sum_{\underline{n}\tau} v(r_k - \underline{R}_{\underline{n}\tau}) \quad (2.101)$$

gegeben. Wie zuvor nehmen wir an, dass sich die Ionen nahe ihrer Gleichgewichtspositionen befinden und wir eine Taylorentwicklung vornehmen können. Man erhält

$$H_{\text{el-Ion}} = \sum_{k=1}^{N_e} \sum_{\underline{n}\tau} v(r_k - \underline{R}_{\underline{n}\tau}^0) + H_{\text{el-ph}} + \mathcal{O}(|\underline{u}_{\underline{n}\tau}|^2) \quad (2.102)$$

mit der linearen Elektron-Phonon-Kopplung

$$H_{\text{el-ph}} = - \sum_{\underline{k}\underline{n}\tau} \nabla v(r_k - \underline{R}_{\underline{n}\tau}) \Big|_{\underline{R}_{\underline{n}\tau} = \underline{R}_{\underline{n}\tau}^0} \cdot \underline{u}_{\underline{n}\tau} \quad (2.103)$$

Mit den Gleichungen (2.41) und (2.50) erhält man für die Verschiebungen [19, 20]

$$\underline{u}_{\underline{n}\tau i} = \frac{1}{\sqrt{NM_{\tau}}} \sum_{\underline{q}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s(\underline{q})}} e_{\tau}^s(\underline{q}) e^{i\underline{q}\underline{R}_{\underline{n}}^0} [a_s^{\dagger}(-\underline{q}) + a_s(\underline{q})] \quad (2.104)$$

Für das Wechselwirkungspotential setzt man eine Fouriertransformation an und erhält für die Ableitung:

$$\sum_l \nabla v(r_k - \underline{R}_{\underline{n}\tau}) \Big|_{\underline{R}_{\underline{n}\tau}} = \sum_{\underline{l}\underline{\kappa}} i\underline{\kappa} v_{\underline{\kappa}} e^{i\underline{\kappa} \cdot (r_l - \underline{R}_{\underline{n}}^0)} \quad (2.105)$$

Setzt man die Terme ein, so erhält man für den Hamiltonoperator in zweiter Quantisierung nach einigen Umformungen folgendes Ergebnis [19, 20]:

$$H = \sum_{nn'\underline{k}} \sum_{sq} \sum_{\underline{G}} V_{s\underline{k},\underline{q}-\underline{G}} [a_s^{\dagger}(-\underline{q}) + a_s(\underline{q})] c_{n\underline{k}}^{\dagger} c_{n\underline{k}-\underline{q}+\underline{G}} \quad (2.106)$$

Der Ausdruck $V_{s\underline{k},\underline{q}-\underline{G}}$ ist durch

$$V_{s\underline{k},\underline{q}-\underline{G}} = \sum_{\tau} \sqrt{\frac{\hbar N}{2M_{\tau}\omega_s(\underline{q})}} M_{\underline{k},\underline{q}-\underline{K}} \left[i v_{\underline{q}-\underline{G}}(\underline{q}-\underline{G}) \cdot e_{\tau}^s(\underline{q}) \right] e^{-i(\underline{q}-\underline{G})\tau} \quad (2.107)$$

gegeben. $M_{\underline{k}, \underline{q}-\underline{K}}$ ist dabei über

$$\frac{1}{V} \int_V e^{i(\underline{k}' - \underline{k} + \underline{q} - \underline{G}) \cdot \underline{r}} u_{n\underline{k}}^*(\underline{r}) u_{n'\underline{k}'}(\underline{r}) d^3r =: M_{\underline{k}, \underline{q}-\underline{K}} \delta_{\underline{k}', \underline{k}-\underline{q}+\underline{G}} \quad (2.108)$$

definiert, wobei $u_{n\underline{k}}$ der gitterperiodische Teil der Blochwellen

$$\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = u_{n\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} \quad (2.109)$$

ist, welche von $c_{n\underline{k}}^\dagger$ und $c_{n\underline{k}}$ erzeugt beziehungsweise vernichtet werden. n ist der Bandindex.

Man erkennt, dass der Hamiltonoperator Streuprozesse beschreibt, bei welchen ein Phonon seinen Quasiimpuls \underline{q} auf ein Elektron abgibt, und dabei vernichtet wird, oder aber ein Elektron ein solches Phonon erzeugt, und dabei seinen Impuls verringert. Man unterscheidet dabei zwei verschiedene Arten von Prozessen: Zum einen gewöhnliche Streuprozesse, bei welchen der Impuls des Elektrons vor und nach der Streuung in der ersten Brillouin-Zone liegt. Das Verhalten ist analog zu anderen Stoßprozessen:

$$\underline{k} - \underline{q} \longrightarrow \underline{k}.$$

Zum anderen gibt es auch *Umklappprozesse*. Bei diesen reicht der Phononenquasiimpuls aus, um das Elektron aus der ersten Brillouin-Zone zu streuen. Durch Addition eines passenden reziproken Gittervektors muss es wieder in diese zurückverschoben werden. In den meisten Fällen wird der resultierende Impuls dann näherungsweise in die entgegengesetzte Richtung zum ursprünglichen zeigen:

$$\underline{k} - \underline{q} + \underline{G} \longrightarrow \underline{k}.$$

2.5.1. Kopplung an akustische Phononen, Deformationspotential

Zunächst betrachten wir den Einfluss akustischer Phononen. Dieser ergibt sich aus der von ihnen verursachten Verformung des Kristallgitters. Die Wellenlänge der Phononen soll groß gegenüber den Gitterkonstanten sein. Bei akustischen Phononen bewegen sich die Atome einer Einheitszelle gleichphasig. Daher können dann die Verschiebungen durch eine kontinuierliche Funktion

$$\underline{u}_{n\underline{r}} \longrightarrow \underline{u}(\underline{r}) \quad (2.110)$$

ersetzt werden. Die Wechselwirkung findet über

$$H_{\text{el-ph}}^D = \sum_{k=1}^{N_e} H_{\text{el-ph}}^{D(1)}(\underline{r}_k) \quad (2.111)$$

statt, mit [19, 20]

$$\begin{aligned} H_{\text{el-ph}}^{D(1)}(\underline{r}_k) &= -D \nabla u(\underline{r}) \\ &= -D \frac{1}{\sqrt{NM_\tau}} \sum_{sq} \frac{\hbar}{2\omega_s(\underline{q})} i[\underline{q} \cdot \underline{e}_\tau^s(\underline{q})] e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} [a_s^\dagger(-\underline{q}) + a_s(\underline{q})]. \end{aligned} \quad (2.112)$$

D ist hierbei das Deformationspotential, welches in der Größenordnung einiger Volt liegt. Aufgrund des Skalarproduktes $\underline{q} \cdot \underline{e}_\tau^s(\underline{q})$ spielen nur longitudinale Moden eine Rolle. Berechnet man schließlich den Hamiltonoperator in zweiter Quantisierung, so erhält man schließlich für die Kopplung über das Deformationspotential [19, 20]

$$H_{\text{el-ph}}^D = \sum_{\underline{k} \underline{q} \underline{G}} V_{\text{LA}}(\underline{q}) [a_{\text{LA}}^\dagger(-\underline{q}) + a_{\text{LA}}(\underline{q})] c_{\underline{k}}^\dagger c_{\underline{k}-\underline{q}+\underline{G}} \quad (2.113)$$

mit

$$V_{\text{LA}}(\underline{q}) = D \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_{\text{LA}}}} q. \quad (2.114)$$

Hierbei ist

$$M = \sum_{\tau} M_\tau \quad (2.115)$$

die Gesamtmasse der Atome in einer Einheitszelle. Daher gilt

$$NM = \rho V \quad (2.116)$$

mit dem Gesamtvolumen V . Nimmt man noch an, dass q sehr viel kleiner ist als die Ausdehnung der ersten Brillouin-Zone, so kann für $\omega_{\text{LA}}(\underline{q})$ mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit c_{LA} der Phononen die lineare Dispersionsrelation

$$\omega_{\text{LA}}(\underline{q}) = c_{\text{LA}} q \quad (2.117)$$

verwendet werden. Man erhält für V_{LA} schließlich [19, 20]

$$V_{\text{LA}}(\underline{q}) = D \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V c_{\text{LA}}}} q^{\frac{1}{2}}. \quad (2.118)$$

2.5.2. Kopplung an optische Phononen, Fröhlichwechselwirkung

Liegen in einer Einheitszelle zwei oder mehrere unterschiedlich geladene Atome vor, so rufen longitudinale optische Phononen eine Polarisierung $\underline{P}(\underline{r})$ im Festkörper hervor. Die Wechselwirkungsenergie E_{int} mit den umliegenden Elektronen lautet [19, 20]

$$E_{\text{int}} = - \int_V \underline{P}(\underline{r}) \cdot \underline{E}(\underline{r}) \quad (2.119)$$

mit dem elektrischen Feld

$$\underline{E}(\underline{r}) = -\underline{\nabla} \int_V \frac{\rho(\underline{r}')}{4\pi\epsilon_0\epsilon_b|\underline{r}-\underline{r}'|} d^3r \quad (2.120)$$

und der Dielektrizitätskonstante bei hohen Frequenzen ϵ_b [19, 20]. Die Dielektrizitätskonstante bei niedrigen Frequenzen sei ϵ_s . Betrachten wir einen Kristall, in dessen Einheitszellen zwei unterschiedlich geladene Teilchen vorhanden sind. Das Dipolmoment \underline{M} lautet

$$\underline{M} = \sum_n (\eta_1 \underline{u}_{n1} + \eta_2 \underline{u}_{n2}) \quad (2.121)$$

mit den dynamischen, effektiven Ladungen [19, 20]

$$\eta_1 = -\eta_2 =: \eta = \sqrt{\frac{\mu V \epsilon_0}{N} \left(\frac{1}{\epsilon_b} - \frac{1}{\epsilon_s} \right)} \epsilon_b \omega_{\text{LO}}(\underline{q}). \quad (2.122)$$

Für die Verschiebungen verwendet man

$$\underline{u}_{n\tau} = \frac{1}{\sqrt{NM_\tau}} \sum_{qs} Q^s(\underline{q}, t) \underline{e}_\tau^s(\underline{q}) e^{iqR_n^0}. \quad (2.123)$$

Die Ladungsdichte der Elektronen ergibt sich in zweiter Quantisierung zu [19, 20]

$$\rho(\underline{r}) = -\frac{e}{V} \sum_{q'} e^{iq' \cdot \underline{r}} \sum_{\underline{k}G} c_{\underline{k}}^\dagger c_{\underline{k}}. \quad (2.124)$$

Für die Wechselwirkungsenergie erhält man damit nach einiger Rechnung [19, 20] den Fröhlich-Hamiltonoperator

$$H_{\text{el-ph}}^{\text{F}} = \sum_{\underline{k}qG} V_{\text{LO}}(\underline{q}) \left[a_{\text{LA}}^\dagger(-\underline{q}) + a_{\text{LA}}(\underline{q}) \right] c_{\underline{k}}^\dagger c_{\underline{k}-\underline{q}+G} \quad (2.125)$$

mit

$$V_{\text{LO}}(\underline{q}) = \sqrt{\frac{e^2 \hbar \omega_{\text{LO}}}{2V \epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_b} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{q}}. \quad (2.126)$$

Wie auch bei der Kopplung akustischer Phononen nehmen wir an, dass q klein gegen die Ausdehnung der ersten Brillouin-Zone ist. Für optische Phononen hat man dann die Dispersionrelation

$$\omega_{\text{LO}}(\underline{q}) = \omega_{\text{LO}}, \quad (2.127)$$

wobei ω_{LO} konstant ist.

2.6. Exziton-Phonon-Wechselwirkung

Nach der Behandlung der Elektron-Phonon-Kopplung können wir nun zur Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Phononen übergehen. Zunächst schreiben wir den Wechselwirkungsoperator $H_{\text{el-ph}}$ zwischen Elektronen und Phononen etwas um, d.h. in einen Teil, der auf die Exzitonen wirkt $\tilde{H}_s(\underline{q})$ und einen, der auf die Phononen wirkt Q^s :

$$H_{\text{el-ph}} = \sum_{sq} \tilde{H}_s(\underline{q}) Q^s(\underline{s}). \quad (2.128)$$

Damit setzen wir nun einen Ausdruck für die Exziton-Phonon-Wechselwirkungsenergie in zweiter Quantisierung an [19, 23]:

$$H_{\text{exc-ph}} = \sum_{sq\underline{G}} \sum_{\nu\underline{K}} \sum_{\nu'\underline{K}'} \langle \psi_{\nu\underline{K}} | \tilde{H}_s(\underline{q}) | \psi_{\nu'\underline{K}'} \rangle Q^s(\underline{q}) B_{\nu\underline{K}}^\dagger B_{\nu'\underline{K}'}. \quad (2.129)$$

Für das auftretende Matrixelement gilt [19, 23]

$$\langle \psi_{\nu\underline{K}} | \tilde{H}_s(\underline{q}) | \psi_{\nu'\underline{K}'} \rangle = \delta_{\underline{q}, \underline{K} - \underline{K}' + \underline{G}} \sqrt{\frac{2\omega_s(\underline{q})}{\hbar}} G_{sq}(\nu\underline{K}, \nu'\underline{K}'), \quad (2.130)$$

mit einem noch zu bestimmenden Kopplungselement $G_{sq}(\nu\underline{K}, \nu'\underline{K}')$. Für die Kopplung über das Deformationspotential und die Fröhlichwechselwirkung erhält man für große Ausdehnungen des Exzitons gegen die Gitterkonstanten [19, 23]

$$\begin{aligned} G_{sq}(\nu\underline{K}, \nu'\underline{K}') &= \delta_{s,\text{LA}} \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_{\text{LA}}(\underline{q})}} q [D_{cc} q_e(\underline{K} - \underline{K}', \nu\nu') - D_{vv} q_h(\underline{K} - \underline{K}', \nu\nu')] \right) \\ &+ \delta_{s,\text{LO}} \left(\sqrt{\frac{e^2 \hbar \omega_{\text{LO}}(\underline{q})}{2V \epsilon_0}} \left(\frac{1}{\epsilon_b} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) q [q_e(\underline{K} - \underline{K}', \nu\nu') - q_h(\underline{K} - \underline{K}', \nu\nu')] \right) \end{aligned} \quad (2.131)$$

mit den effektiven Ladungen

$$q_e(\underline{q}, \nu\underline{K}\nu'\underline{K}') = \langle \underline{K}\nu | e^{i\frac{m_h}{M}\underline{q}\cdot\underline{r}} | \underline{K}'\nu' \rangle, \quad (2.132a)$$

$$q_h(\underline{q}, \nu\underline{K}\nu'\underline{K}') = \langle \underline{K}\nu | e^{-i\frac{m_e}{M}\underline{q}\cdot\underline{r}} | \underline{K}'\nu' \rangle. \quad (2.132b)$$

2.6.1. Einfluss der Exziton-Phonon-Wechselwirkung auf die Absorptionslinien von Exzitonen

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der in den 1950er und 60er Jahren von Toyozawa entwickelten Theorie zum Einfluss der Phononen auf Exzitonenspektren kurz vorgestellt

werden. Die folgenden Formeln wurden mit der Dämpfungstheorie von van Hove hergeleitet [13, 14]. Sie sind gültig unter der Annahme, dass die Linienverschiebungen und -verbreiterungen klein sind gegen die Energieabstände der Exzitonspektrellinien.

Sei der Hamiltonoperator der Exziton-Phonon-Wechselwirkung durch Gleichung (2.129) gegeben. Wir schreiben kompakter

$$H_{\text{exc-ph}} = i \sum_{s\underline{q}\underline{G}} \sum_{\nu\underline{K}} \sum_{\nu'\underline{K}'} \lambda_s(\underline{q}, \nu\nu') [a_s(\underline{q}) - a_s^\dagger(-\underline{q})] B_{\nu\underline{K}}^\dagger B_{\nu'\underline{K}'} \quad (2.133)$$

mit den Matrixelementen $\lambda_s(\underline{q}, \nu\nu')$. ν und ν' bezeichnen hierbei wieder die Zustände der Relativbewegung der Exzitonen, $s = \text{LA, LO}$ bezeichnet die Phonon-Mode, die hier entweder longitudinal akustisch oder longitudinal optisch ist. Für das Spektrum erhält man eine Reihe asymmetrischer Lorentz-Peaks [13, 14]. Der Absorptionskoeffizient α in Abhängigkeit von der Frequenz des einfallenden Lichtes ω lautet:

$$\alpha(\omega) = \sum_{\nu} \frac{\alpha_0}{\omega} \tilde{F}_{\nu}(\omega) \frac{\hbar\tilde{\Gamma}_{\nu\underline{0}}(\omega) + 2\tilde{A}_{\nu}(\omega)[\hbar\omega - \tilde{E}_{\nu\underline{0}}(\omega)]}{[\hbar\omega - \tilde{E}_{\nu\underline{0}}(\omega)]^2 + [\hbar\tilde{\Gamma}_{\nu\underline{0}}(\omega)]^2}. \quad (2.134)$$

Hierbei ist

$$\tilde{E}_{\nu\underline{0}}(\omega) = E_{\nu\underline{0}} + \tilde{\Delta}_{\nu\underline{0}}(\omega) = E_{\nu\underline{0}} + \Delta_{\nu\nu\underline{0}}(\omega) + \sum_{\nu \neq \nu'} \frac{|\Delta_{\nu\nu'\underline{0}}(\omega)|^2 - |\Gamma_{\nu\nu'\underline{0}}(\omega)|^2}{E_{\nu\underline{0}} - E_{\nu'\underline{0}}} \quad (2.135)$$

die verschobene Energie der Absorptionsmaxima und

$$\tilde{\Gamma}_{\nu\underline{0}}(\omega) = \Gamma_{\nu\nu\underline{0}}(\omega) + \sum_{\nu \neq \nu'} 2\text{Re} \left(\frac{\Delta_{\nu\nu'\underline{0}}(\omega)\Gamma_{\nu\nu'\underline{0}}(\omega)}{E_{\nu\underline{0}} - E_{\nu'\underline{0}}} \right) \quad (2.136)$$

die Linienverbreiterung. Die Funktion \tilde{F}_{ν} ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{\nu}(\omega) = & |M_{\nu g}|^2 + \sum_{\nu \neq \nu'} 2\text{Re} \left(\frac{M_{\nu g}^* \Delta_{\nu\nu'\underline{0}}(\omega) M_{\nu' g}}{E_{\nu\underline{0}} - E_{\nu'\underline{0}}} \right) \\ & + \sum_{\nu \neq \nu'} \sum_{\nu'' \neq \nu'''} 2\text{Re} \left(\frac{M_{\nu g}^* (\Delta_{\nu\nu''\underline{0}}(\omega)\Delta_{\nu''\nu'\underline{0}}(\omega) - \Gamma_{\nu\nu''\underline{0}}(\omega)\Gamma_{\nu''\nu'\underline{0}}(\omega)) M_{\nu' g}}{(E_{\nu\underline{0}} - E_{\nu''\underline{0}})(E_{\nu\underline{0}} - E_{\nu'\underline{0}})} \right) \\ & + \sum_{\nu \neq \nu'} \sum_{\nu'' \neq \nu'''} \text{Re} \left(\frac{M_{\nu' g}^* (\Delta_{\nu''\nu\underline{0}}(\omega)\Delta_{\nu\nu''\underline{0}}(\omega) - \Gamma_{\nu'\nu\underline{0}}(\omega)\Gamma_{\nu\nu''\underline{0}}(\omega)) M_{\nu'' g}}{(E_{\nu'\underline{0}} - E_{\nu''\underline{0}})(E_{\nu'\underline{0}} - E_{\nu\underline{0}})} \right) \end{aligned} \quad (2.137)$$

und die Asymmetrie \tilde{A}_ν berechnet man über [14]

$$\begin{aligned}
 \tilde{A}_\nu(\omega)\tilde{F}_\nu(\omega) &= \sum_{\nu \neq \nu'} \operatorname{Re} \left(\frac{M_{\nu g}^* \Gamma_{\nu\nu'\underline{0}}(\omega) M_{\nu'g}}{E_{\nu\underline{0}} - E_{\nu'\underline{0}}} \right) \\
 &+ \sum_{\nu \neq \nu'} \sum_{\nu' \neq \nu''} \operatorname{Re} \left(\frac{M_{\nu g}^* (\Delta_{\nu\nu''\underline{0}}(\omega) \Gamma_{\nu''\nu'\underline{0}}(\omega) + \Gamma_{\nu\nu''\underline{0}}(\omega) \Delta_{\nu''\nu'\underline{0}}(\omega)) M_{\nu'g}}{(E_{\nu\underline{0}} - E_{\nu'\underline{0}})(E_{\nu\underline{0}} - E_{\nu''\underline{0}})} \right) \\
 &+ \sum_{\nu \neq \nu'} \sum_{\nu' \neq \nu''} \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\frac{M_{\nu'g}^* (\Delta_{\nu''\nu\underline{0}}(\omega) \Gamma_{\nu\nu''\underline{0}}(\omega) - \Gamma_{\nu'\nu\underline{0}}(\omega) \Delta_{\nu\nu''\underline{0}}(\omega)) M_{\nu''g}}{(E_{\nu'\underline{0}} - E_{\nu''\underline{0}})(E_{\nu'\underline{0}} - E_{\nu\underline{0}})} \right).
 \end{aligned} \tag{2.138}$$

$M_{\nu g}$ ist durch [19]

$$M_{\nu g} = c \frac{n^2 - 1}{n^5} \delta_{L,1} \delta_{M,0} \tag{2.139}$$

gegeben. Es handelt sich um das Matrixelement für einen Übergang aus dem exzitonen Grundzustand zum Zustand $|\nu\underline{0}\rangle$. Die zentralen zu berechnenden Größen sind $\Delta_{\nu\nu'\underline{0}}$ und $\Gamma_{\nu\nu'\underline{0}}$. Dazu müssen folgende Ausdrücke ausgewertet werden, wobei \mathcal{P} den Cauchy-Hauptwert bezeichnet:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\nu_2\nu_1\underline{0}}(\omega) &= \sum_{s\underline{q}} \sum_{\nu_3} \lambda_s^*(\underline{q}, \nu_3\nu_2) \lambda_s(\underline{q}, \nu_3\nu_1) \times \\
 &\left[(n_s(\underline{q}, T) + 1) \mathcal{P} \frac{1}{\hbar\omega - E_{\nu_3\underline{q}} - \hbar\omega_s(\underline{q})} + n_s(\underline{q}, T) \mathcal{P} \frac{1}{\hbar\omega - E_{\nu_3\underline{q}} + \hbar\omega_s(\underline{q})} \right],
 \end{aligned} \tag{2.140}$$

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{\nu_2\nu_1\underline{0}}(\omega) &= \frac{\pi}{\hbar} \sum_{s\underline{q}} \sum_{\nu_3} \lambda_s^*(\underline{q}, \nu_3\nu_2) \lambda_s(\underline{q}, \nu_3\nu_1) \times \\
 &\left[(n_s(\underline{q}, T) + 1) \delta(\hbar\omega - E_{\nu_3\underline{q}} - \hbar\omega_s(\underline{q})) + n_s(\underline{q}, T) \delta(\hbar\omega - E_{\nu_3\underline{q}} + \hbar\omega_s(\underline{q})) \right].
 \end{aligned} \tag{2.141}$$

$n_s(\underline{q}, T)$ bezeichnet dabei die temperaturabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit für die Phononen-Zustände. Hier handelt es sich um die Bose-Einstein-Statistik:

$$n_s(\underline{q}, T) = \frac{1}{e^{\hbar\beta\omega_s(\underline{q})} - 1}. \tag{2.142}$$

Sind $\Delta_{\nu\nu'\underline{0}}$ und $\Gamma_{\nu\nu'\underline{0}}$ berechnet, so können mit ihnen die Energiverschiebungen $\tilde{\Delta}_{\nu\underline{0}}(\omega)$ und $\tilde{\Gamma}_{\nu\underline{0}}$ bestimmt werden. Für diese Arbeit wird vor allem die Energiverschiebung von Interesse sein. Sie ist in einer ersten Näherung durch den zweiten Term in Gleichung

(2.135), das heißt durch $\Delta_{\nu\nu\bar{0}}(\omega)$ gegeben. Ausgewertet an einem Energieeigenwert $E_{\nu\bar{K}}$ des Exzitons hat man

$$\begin{aligned} \Delta_{\nu\nu\bar{0}}(E_{\nu\bar{K}}) &= \sum_{s\bar{q}} \sum_{\nu_3} |\lambda_s(\bar{q}, \nu_3\nu)|^2 \\ &\times \left[(n_s(\bar{q}, T) + 1) \mathcal{P} \frac{1}{E_{\nu\bar{K}} - E_{\nu_3\bar{q}} - \hbar\omega_s(\bar{q})} + n_s(\bar{q}, T) \mathcal{P} \frac{1}{E_{\nu\bar{K}} - E_{\nu_3\bar{q}} + \hbar\omega_s(\bar{q})} \right]. \end{aligned} \quad (2.143)$$

Wie wir später sehen werden, ist das identisch zu einem Ausdruck der sich aus einem Ansatz über eine Mastergleichung gewinnen lässt.

3. Mastergleichung in Born-Markow-Näherung und Drehwellennäherung

Ziel dieses Kapitels ist es, eine effektive Beschreibung eines Systems im Kontakt mit einem sehr viel größeren Wärmebad zu erhalten. Die Situation ist wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Gesamthamiltonoperator des Systems sei durch

$$H(t) = H_S + H_B + H_I(t) \tag{3.1}$$

gegeben, wobei H_S und H_B die freien, stationären Hamiltonoperatoren des Systems respektive des Bades sind und $H_I(t)$ die im Allgemeinen zeitabhängige Wechselwirkung beschreibt. Die folgende Herleitung orientiert sich an ähnlichen Darstellungen in [15, 24]. Wir setzen $\hbar = 1$.

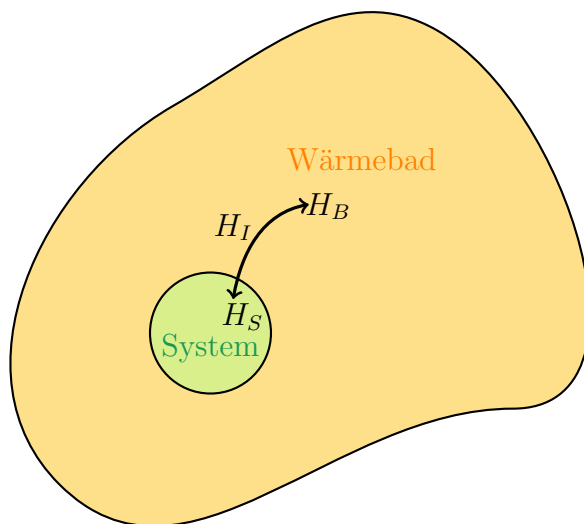


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung eines Systems, welches mit einem Wärmebad wechselwirkt.

3.1. Dichtematrix und Liouville-von Neumann Gleichung

Wir beginnen mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung:

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle . \quad (3.2)$$

Hieraus erhält man den unitären Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ mit

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle . \quad (3.3)$$

Er erfüllt ebenso die Schrödingergleichung:

$$i\frac{\partial}{\partial t}U(t, t_0) = H(t)U(t, t_0), \quad U(t_0, t_0) = \mathbb{1} . \quad (3.4)$$

Einen expliziten formalen Ausdruck liefert die Dyson-Reihe:

$$U(t, t_0) = T_{\leftarrow} \exp \left(-i \int_{t_0}^t H(s) ds \right) , \quad (3.5)$$

wobei T_{\leftarrow} den Zeitordnungsoperator bezeichnet, der alle nachfolgenden Operatoren fallend nach ihren Zeitargumenten ordnet. Betrachten wir nun die Dichtematrix eines reinen Zustands:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| &= \left(\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle \right) \langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle \left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi(t)| \right) \\ &\stackrel{(3.2)}{=} -iH(t)|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|iH(t)^\dagger \\ &= -i[H(t), |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|] . \end{aligned} \quad (3.6)$$

Für eine beliebige Dichtematrix

$$\rho(t) = \sum_i p_i |\psi_i(t)\rangle\langle\psi_i(t)| \quad (3.7)$$

erhält man somit aufgrund der Linearität des Kommutators die *Liouville-von Neumann-Gleichung*

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = -i[H(t), \rho(t)] . \quad (3.8)$$

3.2. Wechselwirkungsbild

Nun wechseln wir in das Wechselwirkungsbild, d.h. der Hamiltonoperator wird in zwei Teile aufgespalten:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I(t). \quad (3.9)$$

Hierbei ist \hat{H}_0 der zeitunabhängige freie Hamiltonian, der aus einem Teil für das System \hat{H}_S und einem Teil für das Bad \hat{H}_B bestehe: $\hat{H}_0 = \hat{H}_S + \hat{H}_B$. \hat{H}_I sei der nichttriviale Wechselwirkungshamiltonoperator. Man unterteilt die Zeitentwicklung ebenso in zwei Teile

$$U(t, t_0) = U_0(t, t_0)U_I(t, t_0) \quad (3.10)$$

mit $U_0(t, t_0) \stackrel{(3.5)}{=} \exp(-i\hat{H}_0(t - t_0))$, da \hat{H}_0 zeitunabhängig ist. Für den anderen Teil ergibt sich

$$U_I(t, t_0) = U_0^\dagger(t, t_0)U(t, t_0). \quad (3.11)$$

In der Quantenmechanik sind nur die Erwartungswerte von Operatoren physikalisch relevant. Somit ist die getrennte Zeitentwicklung von Operatoren und Zuständen nicht wichtig, sondern nur deren Kombination. Für das Wechselwirkungsbild erhält man für einen beliebigen, im Allgemeinen zeitabhängigen Operator $A(t)$:

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \text{Tr}(A(t)\rho(t)) \\ &= \text{Tr}(A(t)U(t, t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t, t_0)) \\ &= \text{Tr}(A(t)U_0(t, t_0)U_I(t, t_0)\rho(t_0)U_I^\dagger(t, t_0)U_0^\dagger(t, t_0)) \\ &= \text{Tr}\left(\underbrace{U_0^\dagger(t, t_0)A(t)U_0(t, t_0)}_{A_I(t)}\underbrace{U_I(t, t_0)\rho(t_0)U_I^\dagger(t, t_0)}_{\rho_I(t)}\right). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Die letzte Zeile definiert hierbei den Operator $A_I(t)$ und die Dichtematrix $\rho_I(t)$ im Wechselwirkungsbild. Der Operator erhält also die triviale Zeitentwicklung des freien Hamiltonoperators und die Zustände entwickeln sich gemäß des Wechselwirkungshamiltonians. Der Zeitentwicklungsoperator $U_I(t, t_0)$ im Wechselwirkungsbild erfüllt eine analoge Differentialgleichung zum Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ im Schrödingerbild, (3.4):

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}U_I(t, t_0) &= i\left(\left(\frac{\partial}{\partial t}U_0^\dagger(t, t_0)\right)U(t, t_0) + U_0^\dagger(t, t_0)\left(\frac{\partial}{\partial t}U(t, t_0)\right)\right) \\ &= -U_0^\dagger(t, t_0)\hat{H}_0U(t, t_0) + U_0^\dagger(t, t_0)\hat{H}(t)U(t, t_0) \\ &= U_0^\dagger(t, t_0)(\hat{H}(t) - \hat{H}_0)U(t, t_0) \\ &= U_0^\dagger(t, t_0)\hat{H}_I(t)U(t, t_0) \quad , \end{aligned} \quad (3.13)$$

also

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) = H_I(t) U_I(t, t_0), \quad U_I(t_0, t_0) = \mathbb{1}, \quad (3.14)$$

mit dem Wechselwirkungshamiltonian im Wechselwirkungsbild $H_I(t)$. Man erhält also analog zur Liouville-von Neumann-Gleichung (3.8):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) = -i [H_I(t), \rho_I(t)]. \quad (3.15)$$

3.3. Die Born-, Markow,- und die Drehwellennäherung

Ab hier werden die I 's in der Notation für die Dichtematrix fallengelassen, $\rho_I \rightarrow \rho$. Wir sind weiterhin im Wechselwirkungsbild. Mit Hilfe von Gleichung (3.15) lässt sich schreiben:

$$\rho(t) = \rho(t_0) - i \int_{t_0}^t [H_I(s), \rho(s)] ds. \quad (3.16)$$

Wieder in Gleichung (3.15) eingesetzt ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -i [H_I(t), \rho(t_0)] - \int_{t_0}^t [H_I(t), [H_I(s), \rho(s)]] ds. \quad (3.17)$$

Das Gesamtsystem sei nun unterteilt in das betrachtete System mit zugehöriger Dichtematrix ρ_S und einem Bad ρ_B . Nun wird die partielle Spur über das Bad ausgeführt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_s(t) = \underbrace{\text{Tr}_B(-i [H_I(t), \rho(t_0)])}_{=0} - \int_{t_0}^t \text{Tr} \{ [H_I(t), [H_I(s), \rho(s)]] \} ds. \quad (3.18)$$

Es wird angenommen, dass die Dichtematrix zu Beginn so gewählt ist, dass der erste Term verschwindet. Dies kann stets erreicht werden, indem der Term $\text{Tr}_B(H_I \rho_B(t_0))$ in den Hamiltonoperator des Systems gezogen wird [24]. Die erhaltene Gleichung ist noch exakt, allerdings auch genauso kompliziert zu lösen wie das ursprüngliche Problem. Um dem Abhilfe zu schaffen, müssen einige Näherungen getroffen werden.

3.3.1. Die Born-Näherung

Für die Born-Näherung nehmen wir an, dass die Kopplung zwischen System und Bad so schwach ist, dass das Bad vom System auf der betrachteten vergrößerten Zeitskala nur vernachlässigbar wenig beeinflusst wird und sich die Gesamtdichtematrix so zu jedem Zeitpunkt als Tensorprodukt schreiben lässt [15]:

$$\rho(t) \approx \rho_S(t) \otimes \rho_B. \quad (3.19)$$

Man erhält:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t) = - \int_{t_0}^t \text{Tr}_B [H_I(t), [H_I(s), \rho_S(s) \otimes \rho_B]] ds. \quad (3.20)$$

3.3.2. Die Markow-Näherung

Wir betrachten das System auf einer vergrößerten Zeitskala, in welcher die Relaxationszeit des Reservoirs τ_B nicht aufgelöst wird. Wir nehmen an, dass auf dieser Zeitskala Gedächtniseffekte vernachlässigbar sind. Dann hängt die momentane Änderungsrate der Dichtematrix nicht mehr von der Geschichte des Systems ab und im Integral in Gleichung (3.20) kann $\rho_S(s)$ durch $\rho_S(t)$ ersetzt werden. Selbst nach dieser Ersetzung wird das Integral immer noch von der Anfangszeit t_0 abhängen. Um dem Abhilfe zu schaffen, wird die Substitution $s = t - u$ durchgeführt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t) &= - \int_{t-t_0}^0 \text{Tr}_B [H_I(t), [H_I(t-u), \rho_S(u) \otimes \rho_B]] (-du) \\ (\text{Umbenennung } u \rightarrow s) &= - \int_0^{t-t_0} \text{Tr}_B [H_I(t), [H_I(t-s), \rho_S(s) \otimes \rho_B]] ds. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Wenn nun die Zeitskala τ_R , auf welcher der Integrand verschwindet, sehr viel kleiner ist als die Zeit $t - t_0$, so kann die obere Grenze des Integrals zu Unendlich ausgedehnt werden. Man erhält [15]

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t) = - \int_0^\infty \text{Tr}_B [H_I(t), [H_I(t-s), \rho_S(s) \otimes \rho_B]] ds. \quad (3.22)$$

3.3.3. Die Drehwellennäherung

Die Gleichung in der nun erhaltenen Form garantiert noch kein Halbgruppenverhalten. Gewöhnlicherweise will man erzwingen, dass stets $\langle \psi | \rho_S(t) | \psi \rangle \geq 0$ gilt. Eine Möglichkeit dies sicherzustellen besteht darin, die Gleichung auf Lindblad-Form zu bringen [16]. Eine Mastergleichung in Lindblad-Form hat im Allgemeinen die Gestalt [16, 18]

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t) = -i[H_S, \rho_S(t)] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \gamma_{\alpha\beta} \left\{ [S_\alpha, \rho_S(t) S_\beta^\dagger] + [S_\alpha \rho_S(t), S_\beta^\dagger] \right\} \quad (3.23)$$

mit Lindblad-Operatoren S_α und zeitunabhängigen Koeffizienten $\gamma_{\alpha\beta}$. Es wird noch die Drehwellennäherung (engl. Rotating-Wave-Approximation) angewandt. Die Idee hierbei

ist es, iber schnell oszillierendes Verhalten des Systems zu mitteln.

Zunächst wird der Hamiltonoperator in eine Summe aus Tensorprodukten zerlegt [15]:

$$H_I(t) = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \otimes B_{\alpha}. \quad (3.24)$$

Hierbei wirke A_{α} für alle α auf das System und B_{α} auf das Bad. Betrachte nun die Eigenwerte ϵ des freien Hamiltonoperators des Systems H_S und die zugehörigen Projektionsoperatoren $\Pi(\epsilon)$. Mit ihnen lassen sich die Operatoren A_{α} in unterschiedlich schnell oszillierende Teile zerlegen:

$$A_{\alpha}(\omega) = \sum_{\epsilon' - \epsilon = \omega} \Pi(\epsilon) A_{\alpha} \Pi(\epsilon'). \quad (3.25)$$

Das ermöglicht es später, schnell oszillierende Terme zu identifizieren und zu vernachlässigen. Die $A_{\alpha}(\omega)$ sind Eigenoperatoren des Hamiltonoperator H_S mit Eigenfrequenzen ω :

$$\begin{aligned} [H_S, A_{\alpha}(\omega)] &= \sum_{\epsilon' - \epsilon = \omega} [H_S, \Pi(\epsilon) A_{\alpha} \Pi(\epsilon')] \\ &= \sum_{\epsilon' - \epsilon = \omega} \left(\underbrace{H_S \Pi(\epsilon)}_{\epsilon \Pi(\epsilon)} A_{\alpha} \Pi(\epsilon') - \Pi(\epsilon) A_{\alpha} \underbrace{\Pi(\epsilon') H_S}_{\epsilon' \Pi(\epsilon')} \right) \\ &= \sum_{\epsilon' - \epsilon = \omega} (\epsilon - \epsilon') \Pi(\epsilon) A_{\alpha} \Pi(\epsilon') = -\omega A_{\alpha}(\omega). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Die Zeitentwicklung für Operatoren ergibt sich nach Gleichung (3.12) mit dem trivialen Hamiltonoperator:

$$\dot{A}_{\alpha}(\omega) = i [H_S, A_{\alpha}(\omega)] = -i\omega A_{\alpha}(\omega), \quad (3.27)$$

und somit

$$A_{\alpha}(\omega)(t) = e^{-i\omega t} A_{\alpha}(\omega)(0). \quad (3.28)$$

Da für beliebige Operatoren A und B stets

$$[A, B]^{\dagger} = (AB - BA)^{\dagger} = B^{\dagger} A^{\dagger} - A^{\dagger} B^{\dagger} = [B^{\dagger}, A^{\dagger}] = -[A^{\dagger}, B^{\dagger}] \quad (3.29)$$

gilt, sowie $H_S^{\dagger} = H_S$, folgt für den adjungierten Operator $A_{\alpha}(\omega)^{\dagger}$:

$$[H_S, A_{\alpha}(\omega)^{\dagger}] = \omega A_{\alpha}(\omega)^{\dagger} \quad (3.30)$$

und somit

$$A_{\alpha}(\omega)^{\dagger}(t) = e^{i\omega t} A_{\alpha}(\omega)^{\dagger}(0). \quad (3.31)$$

Die Zeitentwicklung der Komponenten ist also wie gewünscht.

Der später in Gleichung (3.56) definierte Lamb-Shift-Hamiltonoperator H_{LS} , der die im System durch das Bad induzierten Energieverschiebungen beschreibt, setzt sich aus Termen der Form $A_\alpha(\omega)^\dagger A_\beta(\omega)$ zusammen. Diese Terme kommutieren für beliebige α , β mit dem Hamiltonoperator des Systems [15]:

$$\begin{aligned} [H_S, A_\alpha(\omega)^\dagger A_\beta(\omega)] &= A_\alpha(\omega)^\dagger [H_S, A_\beta(\omega)] + [H_S, A_\alpha(\omega)^\dagger] A_\beta(\omega) \\ &= -\omega A_\alpha(\omega)^\dagger A_\beta(\omega) + \omega A_\alpha(\omega)^\dagger A_\beta(\omega) \\ &= 0. \end{aligned} \tag{3.32}$$

Es folgt, dass auch H_{LS} mit H_S vertauscht, und es somit gemeinsame Eigenzustände gibt.

Es bleibt zu zeigen, dass die Summe der $A_\alpha(\omega)$ auch wieder den Operator A_α ergibt. Hierzu bezeichne ψ_ϵ^i den i -ten Eigenzustand aus dem Eigenraum zum Eigenwert ϵ . Aufgrund der Vollständigkeitsrelation ergibt sich für einen beliebige Zustand $|\psi\rangle$:

$$\sum_{\epsilon'} \Pi(\epsilon') |\psi\rangle = \sum_{\epsilon'} \sum_{\epsilon} \sum_i \Pi(\epsilon') |\psi_\epsilon^i\rangle \langle \psi_\epsilon^i | \psi \rangle = \sum_{\epsilon'} \sum_i |\psi_{\epsilon'}^i\rangle \langle \psi_{\epsilon'}^i | \psi \rangle = |\psi\rangle.$$

$\sum_{\epsilon'} \Pi(\epsilon')$ ist also gleich der Identität,

$$\sum_{\epsilon'} \Pi(\epsilon') = \mathbb{1}. \tag{3.33}$$

Hieraus ergibt sich wie gewünscht, dass die $A_\alpha(\omega)$ gerade eine Zerlegung des Operators A_α bilden:

$$\begin{aligned} \sum_{\omega} A_\alpha(\omega) &= \sum_{\omega} \sum_{\epsilon' - \epsilon = \omega} \Pi(\epsilon) A_\alpha \Pi(\epsilon') = \sum_{\epsilon, \epsilon'} \Pi(\epsilon) A_\alpha \Pi(\epsilon') \\ &= \sum_{\epsilon} \Pi(\epsilon) A_\alpha \sum_{\epsilon'} \Pi(\epsilon') = A_\alpha. \end{aligned} \tag{3.34}$$

Somit erhalten wir insgesamt für den Wechselwirkungshamiltonian:

$$H_I = \sum_{\alpha, \omega} A_\alpha(\omega) \otimes B_\alpha. \tag{3.35}$$

Da wir im Wechselwirkungsbild sind, haben Operatoren die triviale Zeitentwicklung des

freien Hamiltonoperators. Für H_I ergibt sich also

$$\begin{aligned}
 H_I(t) &= e^{i(H_S+H_B)t} \sum_{\alpha,\omega} A_\alpha(\omega) \otimes B_\alpha e^{-i(H_S+H_B)t} \\
 &= \sum_{\alpha,\omega} e^{iH_S t} A_\alpha(\omega) e^{-iH_S t} \otimes e^{iH_B t} B_\alpha e^{-iH_B t} \\
 &= \sum_{\alpha,\omega} A_\alpha(\omega)(t) \otimes B_\alpha(t) \\
 &\stackrel{(3.28)}{=} \sum_{\alpha,\omega} e^{-i\omega t} A_\alpha(\omega) \otimes B_\alpha(t). \tag{3.36}
 \end{aligned}$$

Das wird nun in die Mastergleichung (3.22) eingesetzt (Unterdrücke Tensorprodukt: $\rho_S(t) \otimes \rho_B \rightarrow \rho_S(t)\rho_B$):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t) &= - \int_0^\infty \text{Tr}_B [H_I(t), [H_I(t-s), \rho_S(t) \otimes \rho_B]] ds \\
 &= \int_0^\infty \text{Tr}_B \{ - H_I(t) H_I(t-s) \rho_S(t) \rho_B + H_I(t) \rho_S(t) \rho_B H_I(t-s) \\
 &\quad + H_I(t-s) \rho_S(t) \rho_B H_I(t) - \rho_S(t) \rho_B H_I(t-s) H_I(t) \} ds. \tag{3.37}
 \end{aligned}$$

Man beachte, dass die Terme in hermitesch konjugierten Paaren auftreten. Für die einzelnen Teile ergibt sich unter Zuhilfenahme der Hermitizität von $H_I(t)$,

$$H_I(t) = H_I(t)^\dagger = \sum_{\alpha,\omega} e^{i\omega t} A_\alpha^\dagger \otimes B_\alpha^\dagger(t), \tag{3.38}$$

dann

$$\begin{aligned}
 H_I(t) H_I(t-s) \rho_S(t) \rho_B &= \sum_{\omega,\omega',\alpha,\beta} e^{i\omega' t} A_\alpha^\dagger(\omega) \otimes B_\alpha^\dagger(t) e^{-i\omega(t-s)} A_\beta(\omega) \otimes B_\beta(t) \rho_S(t) \rho_B \\
 &= \sum_{\omega,\omega',\alpha,\beta} e^{i\omega s} e^{i(\omega'-\omega)t} B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-s) A_\alpha^\dagger(\omega') A_\beta(\omega) \rho_S(t) \rho_B, \tag{3.39}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_I(t-s) \rho_S(t) \rho_B H_I(t) &= \sum_{\omega,\omega',\alpha,\beta} e^{-i\omega(t-s)} A_\beta(\omega) \otimes B_\beta(t) \rho_S(t) \rho_B e^{i\omega' t} A_\alpha^\dagger(\omega) \otimes B_\alpha^\dagger(t) \\
 &= \sum_{\omega,\omega',\alpha,\beta} e^{i\omega s} e^{i(\omega'-\omega)t} A_\beta(\omega) B_\beta(t-s) \rho_S(t) \rho_B A_\alpha^\dagger(\omega') B_\alpha^\dagger(t). \tag{3.40}
 \end{aligned}$$

Die partielle Spur hat keine Wirkung auf die A_α und $\rho_S(t)$. Man definiert

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\omega) = \int_0^\infty e^{i\omega s} \langle B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-s) \rangle ds \quad (3.41)$$

mit den Badkorrelationsfunktionen [15]

$$\langle B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-s) \rangle = \text{Tr}_B(\rho_B B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-s)). \quad (3.42)$$

Die Badkorrelationsfunktionen geben an, wie stark die Größen B_α und B_β im zeitlichen Verlauf korreliert sind. Einsetzen ergibt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t) = \sum_{\omega, \omega', \alpha, \beta} e^{i(\omega' - \omega)t} \Gamma_{\alpha\beta}(\omega) (A_\beta(\omega) \rho_S(t) A_\alpha^\dagger(\omega') - A_\alpha^\dagger(\omega') A_\beta(\omega) \rho_S(t)) + \text{h.c.} \quad (3.43)$$

Der Integrand in $\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)$ hängt nicht von t ab, und somit $\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)$ selbst auch nicht. Das kann wie folgt gezeigt werden:

$$\begin{aligned} \langle B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-s) \rangle &= \text{Tr}_B(\rho_B B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-s)) \\ &= \text{Tr}_B(\rho_B e^{iH_B t} B_\alpha^\dagger e^{-iH_B t} e^{iH_B(t-s)} B_\beta e^{-iH_B(t-s)}). \end{aligned} \quad (3.44)$$

Für beliebige Operatoren A, B gilt $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$. Ausserdem sei angenommen, dass ρ_B einen stationären Zustand des Bades beschreibt, $[H_B, \rho_B] = 0$. Es folgt weiter

$$\langle B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-s) \rangle = \text{Tr}_B(\rho_B B_\alpha^\dagger e^{-iH_B s} B_\beta e^{iH_B s}). \quad (3.45)$$

Also ist $\langle B_\alpha^\dagger(t) B_\beta(t-s) \rangle$ unabhängig von t und man kann überall $t = s$ wählen und $\langle B_\alpha^\dagger(s) B_\beta(0) \rangle$ schreiben. Wenn die Badkorrelationsfunktionen schnell genug abfallen, ist die Ersetzung der oberen Grenze im Integral in Gleichung (3.22) durch Unendlich gerechtfertigt. Wenn nun für $\omega \neq \omega'$ die durch $\tau_S = \frac{1}{|\omega' - \omega|}$ gegebene Zeitskala sehr viel kürzer ist als die Zeitskala der relevanten Zeitentwicklung des Systems, so können analog zu Abbildung 3.2 in der Mastergleichung (3.43) alle Terme mit $\omega' \neq \omega$ als schnell oszillierend vernachlässigt werden [15]. Sie lautet mit den bisherigen Näherungen und Umformungen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t) = \sum_{\omega, \alpha, \beta} \Gamma_{\alpha\beta}(\omega) (A_\beta(\omega) \rho_S(t) A_\alpha^\dagger(\omega) - A_\alpha^\dagger(\omega) A_\beta(\omega) \rho_S(t)) + \text{h.c.} \quad (3.46)$$

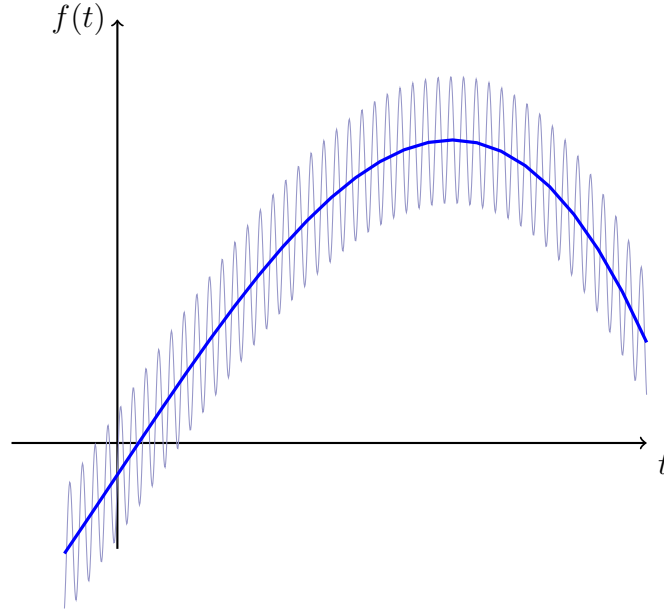


Abbildung 3.2.: Veranschaulichung der Drehwellennäherung: Über den schnell oszillierenden Teil einer Funktion $f(t)$ wird gemittelt.

3.4. Die finale Form der Mastergleichung

Nachdem alle Näherungen ausgeführt sind, ist es nun möglich die Mastergleichung (3.46) in ihre endgültige Form zu bringen. Dazu unterteilt man zunächst $\Gamma_{\alpha\beta}(\omega)$ in zwei Teile:

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\beta}(\omega) + iS_{\alpha\beta}(\omega), \quad (3.47)$$

mit

$$S_{\alpha\beta}(\omega) := \frac{1}{2i} (\Gamma_{\alpha\beta}(\omega) - \Gamma_{\beta\alpha}(\omega)^*) \quad (3.48)$$

und

$$\gamma_{\alpha\beta}(\omega) := \Gamma_{\alpha\beta}(\omega) + \Gamma_{\beta\alpha}(\omega)^*. \quad (3.49)$$

Die beiden Terme gehören später zum unitären respektive nicht-unitären Beitrag zur Zeitentwicklung. $\gamma_{\alpha\beta}(\omega)$ lässt sich noch in eine einfachere Form bringen. Betrachte dazu die komplex konjugierten Badkorrelationsfunktionen,

$$\begin{aligned} \langle B_{\beta}^{\dagger}(s)B_{\alpha}(0) \rangle^* &= \text{Tr}_B \left(\rho_B e^{iH_B s} B_{\beta}^{\dagger} e^{-iH_B s} B_{\alpha} \right)^* = \text{Tr}_B \left(B_{\alpha}^{\dagger} e^{iH_B s} B_{\beta} e^{-iH_B s} \rho_B \right) \\ &= \text{Tr}_B \left(B_{\alpha}^{\dagger}(-s)B_{\beta}(0)\rho_B \right) = \langle B_{\alpha}^{\dagger}(-s)B_{\beta}(0) \rangle, \end{aligned} \quad (3.50)$$

und damit

$$\begin{aligned}
 \gamma_{\alpha\beta}(\omega) &= \Gamma_{\alpha\beta}(\omega) + \Gamma_{\beta\alpha}(\omega)^* \\
 &= \int_0^\infty \left(e^{i\omega s} \langle B_\alpha^\dagger(s) B_\beta(0) \rangle + e^{-i\omega s} \langle B_\beta^\dagger(s) B_\alpha(0) \rangle^* \right) ds \\
 &= \int_0^\infty e^{i\omega s} \langle B_\alpha^\dagger(s) B_\beta(0) \rangle ds + \int_0^\infty e^{i\omega s} \langle B_\alpha^\dagger(-s) B_\beta(0) \rangle ds \\
 &= \int_{-\infty}^\infty e^{i\omega s} \langle B_\alpha^\dagger(s) B_\beta(0) \rangle ds.
 \end{aligned} \tag{3.51}$$

Aus den Gleichungen (3.48) und (3.49) ist sofort ersichtlich, dass die Operatoren mit Einträgen $S_{\alpha\beta}$ und $\gamma_{\alpha\beta}$ hermitesch sind, d.h.

$$S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}^*, \quad \gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\beta\alpha}^*. \tag{3.52}$$

Die Mastergleichung lässt sich nun in Lindblad-Form bringen, im Folgenden sind die Argumente ω und t unterdrückt.

$$\begin{aligned}
 &\sum_{\omega, \alpha, \beta} \left(\frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} + i S_{\alpha\beta} \right) [A_\beta \rho_S, A_\alpha^\dagger] + \text{h.c.} \\
 &= \sum_{\omega, \alpha, \beta} \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} (A_\beta \rho_S A_\alpha^\dagger - A_\alpha^\dagger A_\beta \rho_S) + i S_{\alpha\beta} (A_\beta \rho_S A_\alpha^\dagger - A_\alpha^\dagger A_\beta \rho_S) \\
 &\quad - \frac{1}{2} \gamma_{\beta\alpha} (\rho_S A_\beta^\dagger A_\alpha - A_\alpha \rho_S A_\beta^\dagger) + i S_{\beta\alpha} (\rho_S A_\beta^\dagger A_\alpha - A_\alpha \rho_S A_\beta^\dagger) \\
 &= \sum_{\omega, \alpha, \beta} \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} (A_\beta \rho_S A_\alpha^\dagger - A_\alpha^\dagger A_\beta \rho_S) - \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} (\rho_S A_\alpha^\dagger A_\beta - A_\beta \rho_S A_\alpha^\dagger) \\
 &\quad + i S_{\alpha\beta} (A_\beta \rho_S A_\alpha^\dagger - A_\alpha^\dagger A_\beta \rho_S) + i S_{\alpha\beta} (\rho_S A_\alpha^\dagger A_\beta - A_\beta \rho_S A_\alpha^\dagger), \\
 &= \sum_{\omega, \alpha, \beta} \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} (A_\beta \rho_S A_\alpha^\dagger + A_\beta \rho_S A_\alpha^\dagger - A_\alpha^\dagger A_\beta \rho_S - \rho_S A_\alpha^\dagger A_\beta) \\
 &\quad + i S_{\alpha\beta} (\rho_S A_\alpha^\dagger A_\beta - A_\alpha^\dagger A_\beta \rho_S).
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

Im ersten Schritt wird die Hermizität (3.52) verwendet. Im zweiten Schritt lassen sich in den unteren beiden Summanden die Indizes α und β durch Umbenennung vertauschen und die Reihenfolge der Zeilen verändern.

Insgesamt bekommt man für die Mastergleichung [15]

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_S(t) = -i[H_{LS}, \rho_S(t)] + D(\rho_S(t)), \quad (3.54)$$

mit dem Dissipator

$$D(\rho_S(t)) = \sum_{\omega, \alpha, \beta} \gamma_{\alpha\beta} \left(A_\beta(\omega)\rho_S(t)A_\alpha^\dagger(\omega) - \frac{1}{2} \{A_\alpha^\dagger(\omega)A_\beta(\omega), \rho_S(t)\} \right) \quad (3.55)$$

und dem hermiteschen *Lamb-Shift-Hamiltonoperator*

$$H_{LS} = \sum_{\omega, \alpha, \beta} S_{\alpha\beta} A_\alpha^\dagger(\omega)A_\beta(\omega). \quad (3.56)$$

Der Dissipator beschreibt die nicht-unitäre Zeitentwicklung, die durch das Bad im System induziert wird. Der Lamb-Shift-Hamiltonoperator charakterisiert den unitären Teil. Letzterer stellt also Energieverschiebungen dar, die sich im System aufgrund der Wechselwirkung mit dem Bad ergeben.

3.4.1. Rücktransformation ins Schrödingerbild

Die Mastergleichung (3.54) ist jetzt noch im Wechselwirkungsbild. Um die Dynamik im Schrödingerbild zu erhalten, muss also noch eine Rücktransformation durchgeführt werden. Die Indizes S , B und I benennen im Folgenden stets Terme, die zum System, Bad respektive zur Wechselwirkung gehören. Herzuleiten ist eine Formel, die einen Zusammenhang zwischen der zeitlichen Ableitung der Dichtematrix im Schrödingerbild zur zeitlichen Ableitung im Wechselwirkungsbild herstellt. Es gilt

$$\rho_{\text{Schröd.}} = U_{S+B+I}\rho_0 U_{S+B+I}^\dagger \quad (3.57)$$

im Schrödingerbild. Im Wechselwirkungsbild hingegen ist die Dynamik wie folgt gegeben:

$$\begin{aligned} \rho_I(t) &= U_I \rho_0 U_I^\dagger \\ &= U_0^\dagger U_{S+B+I} \rho_0 U_{S+B+I}^\dagger U_0 \\ &= U_0^\dagger \rho_{\text{Schröd.}}(t) U_0. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Der triviale Hamiltonoperator setzt sich aus dem Term für das System H_S und dem Term für das Bad H_B zusammen, also $U_0 = U_{S+B}$. Damit erhält man

$$\rho_I(t) = e^{iH_0 t} \rho_{\text{Schröd.}}(t) e^{-iH_0 t}, \quad (3.59a)$$

$$\rho_{S,I}(t) \otimes \rho_{B,I}(t) = e^{-iH_S t} \rho_{S,\text{Schröd.}}(t) e^{iH_S t} e^{-iH_B t} \rho_{B,\text{Schröd.}}(t) e^{iH_B t}, \quad (3.59b)$$

wobei im zweiten Schritt die Dichtematrix als Tensorprodukt der Dichtematrizen von System und Bad geschrieben wurde. Wendet man nun die partielle Spur über das Bad Tr_B an, so ergibt sich:

$$\rho_{S,I}(t) = e^{iH_S t} \rho_{S,\text{Schröd.}}(t) e^{-iH_S t}. \quad (3.60)$$

Um einen Zusammenhang mit der Mastergleichung herzustellen, wird nun die zeitliche Ableitung gebildet,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{S,I}(t) &= iH_0 e^{iH_0 t} \rho_{S,\text{Schröd.}}(t) e^{-iH_0 t} - i e^{iH_0 t} \rho_{S,\text{Schröd.}}(t) e^{-iH_0 t} H_0 \\ &\quad + e^{iH_0 t} \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho_{S,\text{Schröd.}}(t) \right) e^{-iH_0 t} \\ &= i[H_0, \rho_{S,I}(t)] + e^{iH_0 t} \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho_{S,\text{Schröd.}}(t) \right) e^{-iH_0 t}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Wir sind an einem Ausdruck für $\frac{d}{dt} \rho_{S,\text{Schröd.}}(t)$ interessiert. Aufgelöst ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{S,\text{Schröd.}}(t) = -i [H_0, e^{-iH_0 t} \rho_{S,I}(t) e^{iH_0 t}] + e^{-iH_0 t} \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho_{S,I}(t) \right) e^{iH_0 t}. \quad (3.62)$$

Das ist die gesuchte Verbindung zwischen Schrödingerbild und Wechselwirkungsbild. Mit Gleichung (3.59a) muss jetzt noch der oben bestimmte Ausdruck (3.54) für $\frac{\partial}{\partial t} \rho_{S,I}(t)$ eingesetzt werden.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{S,\text{Schröd.}}(t) &= -i [H_0, \rho_{S,\text{Schröd.}}(t)] + e^{-iH_0 t} (-i [H_{LS}, \rho_{S,I}] + D(\rho_{S,I}(t))) e^{iH_0 t} \\ &= -i [H_0 + H_{LS}, \rho_{S,\text{Schröd.}}(t)] + e^{-iH_0 t} D(\rho_{S,I}(t)) e^{iH_0 t}. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Nun gilt

$$\begin{aligned} &e^{-iH_0 t} D(\rho_{S,I}(t)) e^{iH_0 t} \\ &= e^{-iH_0 t} \sum_{\omega, \alpha, \beta} \gamma_{\alpha\beta} \left(A_\beta(\omega) \rho_{S,I}(t) A_\alpha^\dagger(\omega) - \frac{1}{2} \{ A_\alpha^\dagger(\omega) A_\beta(\omega), \rho_{S,I}(t) \} \right) e^{iH_0 t} \end{aligned} \quad (3.64)$$

und

$$\begin{aligned} e^{-iH_0 t} A_\beta(\omega) \rho_{S,I}(t) A_\alpha^\dagger(\omega) e^{iH_0 t} &= \underbrace{e^{-iH_0 t} A_\beta(\omega) e^{iH_0 t}}_{e^{i\omega t} A_\beta(\omega)} \underbrace{e^{-iH_0 t} \rho_{S,I}(t) e^{iH_0 t}}_{\rho_{\text{Schröd.}}(t)} \underbrace{e^{-iH_0 t} A_\alpha^\dagger(\omega) e^{iH_0 t}}_{e^{-i\omega t} A_\alpha^\dagger(\omega)} \\ &= A_\beta(\omega) \rho_{S,\text{Schröd.}}(t) A_\alpha^\dagger(\omega), \end{aligned} \quad (3.65)$$

sowie analog

$$e^{-iH_0 t} \{ A_\alpha^\dagger(\omega) A_\beta(\omega), \rho_{S,I}(t) \} e^{iH_0 t} = \{ A_\alpha^\dagger(\omega) A_\beta(\omega), \rho_{S,\text{Schröd.}}(t) \}. \quad (3.66)$$

Es folgt, dass der Übergang ins Schrödingerbild durch Addition des Hamiltonoperators H_0 im Kommutator geschieht. Man erhält als Ergebnis für die Mastergleichung im Schrödingerbild also schließlich

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{S,\text{Schröd.}}(t) = -i [H_0 + H_{LS}, \rho_{S,\text{Schröd.}}] + D(\rho_{S,\text{Schröd.}}). \quad (3.67)$$

Dies soll nun die Mastergleichung sein, mit der in den folgenden Kapiteln gearbeitet wird. Da der Dissipator eine nichtunitäre Zeitentwicklung der Dichtematrix beschreibt, ist er in den meisten Anwendungen der Mastergleichung der interessante Teil. Bei Wechselwirkung mit einem Wärmebad beschreibt er zum Beispiel die Relaxation ins thermische Gleichgewicht. Zum Anderen beschreibt er Dekohärenzeffekte, welche quantenmechanisches Verhalten unterdrücken. Solche Dekohärenzeffekte sind in Anwendungen in der Quanteninformationstechnologie häufig nicht gewünscht. Andererseits sind solche Effekte für makroskopische Objekte praktisch nicht zu vermeiden und tragen somit einen wichtigen Teil dazu bei, dass sich aus den Gesetzen der Quantenmechanik für makroskopische Objekte die klassische Beschreibung ergibt [16].

In dieser Arbeit wird hingegen in erster Linie untersucht, wie die Wirkung des Wärmebades die Energieniveaus im System beeinflusst. Daher wird das Hauptaugenmerk in späteren Kapiteln auf dem hergeleiteten Lamb-Shift-Hamiltonoperator H_{LS} liegen. Konkret werden später die Phononen im Festkörper das Wärmebad darstellen. Die gesuchten Energieverschiebungen sind gerade die Korrekturen, die sich für die Energielevels von Exzitonen im Kontakt mit einem Phononbad ergeben.

3.5. Beispielrechnung zur Anwendung der Mastergleichung

Im Folgenden soll die hergeleitete Mastergleichung auf ein einfaches Modell angewandt werden. Wir betrachten ein Zweiniveausystem, welches mit einem Bad aus harmonischen Oszillatoren wechselwirkt. Der Hamiltonoperator des Systems sei gegeben durch

$$H_S = \frac{\epsilon}{2} \sigma_z \quad (3.68)$$

mit der Paulimatrix

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.69)$$

und mit den Eigenzuständen

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.70)$$

Für den Hamiltonoperator des Bades setzen wir

$$H_B = \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha} \quad (3.71)$$

an, wobei die Summe über alle vorhandenen Moden α im Wärmebad geht. b_{α} und b_{α}^{\dagger} sind hierbei bosonische Erzeuger und Vernichter. Der Wechselwirkungsterm sei wie folgt:

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} &= \sigma_z \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} x_{\alpha} = \sigma_z \sum_{\alpha} \underbrace{\sqrt{\frac{1}{2m_{\alpha}\omega_{\alpha}}}}_{c_{\alpha}} (b_{\alpha} + b_{\alpha}^{\dagger}) \\ &= \sigma_z \otimes \sum_{\alpha} c_{\alpha} (b_{\alpha}^{\dagger} + b_{\alpha}). \end{aligned} \quad (3.72)$$

Der zum System gehörige Teil des Wechselwirkungsoperators ist also σ_z .

3.5.1. Zerlegung des Wechselwirkungsterms

Für die Zerlegung in Eigenoperatoren (vgl. Gleichung (3.25)) ergibt sich mit $\sigma_z = \frac{2}{\epsilon} H_S$:

$$\begin{aligned} H_S(\omega) &= \sum_{E'-E=\omega} \Pi(E) \sigma_z \Pi(E') = \sum_{E'-E=\omega} E' \Pi(E) \Pi(E') \\ &= \sum_{E'-E=\omega} |E\rangle \underbrace{\langle E|E'\rangle}_{\delta_{EE'}} \langle E'| = \delta_{\omega 0} \sum_E E \Pi(E) \\ &= \delta_{\omega 0} H_S, \end{aligned} \quad (3.73)$$

$$\implies \sigma_z(\omega) = \delta_{\omega 0} \sigma_z. \quad (3.74)$$

Die Zerlegung ist also trivial und die Drehwellennäherung ist somit unnötig, da es nur eine Eigenfrequenz gibt. Schreiben wir den Wechselwirkungsterm im Wechselwirkungsbild, so erhalten wir für die Zeitentwicklung

$$H_{\text{int}}(t) = \sigma_z \otimes e^{i\sum_{\alpha} b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha} t} \sum_{\alpha'} c_{\alpha'} (b_{\alpha'}^{\dagger} + b_{\alpha'}) e^{-i\sum_{\alpha} b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha} t}. \quad (3.75)$$

Für die Größe Γ aus Gleichung (3.41) ergibt sich

$$\Gamma(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega s} \langle B^{\dagger}(s) B(0) \rangle ds \quad (3.76)$$

mit der Badkorrelationsfunktion

$$\langle B^\dagger(s)B(0) \rangle = \text{Tr}_B \left(\rho_B \sum_{\alpha} c_{\alpha}^* (b_{\alpha}^\dagger(s) + b_{\alpha}(s)) \sum_{\alpha'} c_{\alpha'} (b_{\alpha'}^\dagger(s) + b_{\alpha'}(s)) \right). \quad (3.77)$$

Im Wechselwirkungsbild gilt für die Zeitentwicklung der b_{α}

$$b_{\beta}(s) = e^{i\sum_{\alpha} b_{\alpha}^\dagger b_{\alpha} s} b_{\beta} e^{-i\sum_{\alpha'} b_{\alpha'}^\dagger b_{\alpha'} s} = e^{i\sum_{\beta} b_{\beta}^\dagger b_{\beta} s} b_{\beta} e^{-i\sum_{\beta} b_{\beta}^\dagger b_{\beta} s} = e^{-i\omega_{\beta} s} b_{\beta}, \quad (3.78)$$

analog ist dann

$$b_{\beta}^\dagger(s) = e^{i\omega_{\beta} s} b_{\beta}^\dagger. \quad (3.79)$$

Eingesetzt:

$$\begin{aligned} \langle B^\dagger(s)B(0) \rangle &= \sum_{\alpha, \alpha'} c_{\alpha}^* c_{\alpha'} \langle (b_{\alpha}^\dagger e^{i\omega_{\alpha} s} + b_{\alpha} e^{-i\omega_{\alpha} s})(b_{\alpha'}^\dagger + b_{\alpha'}) \rangle \\ &= \sum_{\alpha, \alpha'} c_{\alpha}^* c_{\alpha'} \left(e^{i\omega_{\alpha} s} \langle b_{\alpha}^\dagger b_{\alpha'}^\dagger \rangle + e^{i\omega_{\alpha} s} \langle b_{\alpha}^\dagger b_{\alpha'} \rangle + e^{-i\omega_{\alpha} s} \langle b_{\alpha} b_{\alpha'}^\dagger \rangle + e^{-i\omega_{\alpha} s} \langle b_{\alpha} b_{\alpha'} \rangle \right). \end{aligned} \quad (3.80)$$

3.5.2. Berechnung der Korrelationsfunktionen

Das Wärmebad sei nun in einem thermischen Zustand mit inverser Temperatur β , welcher durch die Dichtematrix

$$\rho_B = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_B} \quad (3.81)$$

charakterisiert ist. Die Zustandssumme Z ist gegeben durch

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr}_B (e^{-\beta \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} b_{\alpha}^\dagger b_{\alpha}}) = \sum_{\{n_i\}} \langle n_1, \dots | e^{-\beta \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} b_{\alpha}^\dagger b_{\alpha}} | n_1, \dots \rangle \\ &= \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} n_{\alpha}} = \sum_{\{n_i\}} \prod_{i \geq 1} (e^{-\beta \omega_i})^{n_i} \\ &= \prod_{i \geq 1} \sum_{n_i \geq 0} (e^{-\beta \omega_i})^{n_i} = \prod_{i \geq 1} \frac{1}{1 - e^{-\beta \omega_i}}. \end{aligned} \quad (3.82)$$

Damit lassen sich die Erwartungswerte in Gleichung (3.80) berechnen. Man erhält

$$\begin{aligned}
\langle b_\alpha^\dagger b_{\alpha'}^\dagger \rangle &= \text{Tr}_B(\rho_B b_\alpha^\dagger b_{\alpha'}^\dagger) \\
&= \text{Tr}_B \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_\gamma \omega_\gamma b_\gamma^\dagger b_\gamma} b_\alpha^\dagger b_{\alpha'}^\dagger \right) \\
&= \sum_{\{n_i\}} \langle n_1, \dots | \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_\gamma \omega_\gamma b_\gamma^\dagger b_\gamma} b_\alpha^\dagger b_{\alpha'}^\dagger | n_1, \dots \rangle \\
&= \sum_{\{n_i\}} \langle n_1, \dots | \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_\gamma \omega_\gamma b_\gamma^\dagger b_\gamma} | n_1, \dots, n_\alpha + 1, \dots, n_{\alpha'} + 1, \dots \rangle \\
&= \sum_{\{n_i\}} \langle n_1, \dots | \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_\gamma \omega_\gamma \tilde{n}_\gamma} | n_1, \dots, n_\alpha + 1, \dots, n_{\alpha'} + 1, \dots \rangle \\
&= \sum_{\{n_i\}} \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_\gamma \omega_\gamma \tilde{n}_\gamma} \langle n_1, \dots | n_1, \dots, n_\alpha + 1, \dots, n_{\alpha'} + 1, \dots \rangle = 0, \tag{3.83}
\end{aligned}$$

wobei $\tilde{n}_{\alpha'} = n_{\alpha'+1}$, $\tilde{n}_\alpha = n_\alpha + 1$ und $\tilde{n}_\gamma = n_\gamma$ für $\gamma \neq \alpha, \alpha'$. Weiterhin gilt

$$\begin{aligned}
\langle b_\alpha^\dagger b_{\alpha'} \rangle &= \text{Tr}_B(\rho_B b_\alpha^\dagger b_{\alpha'}) = \text{Tr}_B \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_\gamma \omega_\gamma b_\gamma^\dagger b_\gamma} b_\alpha^\dagger b_{\alpha'} \right) \\
&= \sum_{\{n_i\}} \langle n_1, \dots | \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_\gamma \omega_\gamma b_\gamma^\dagger b_\gamma} b_\alpha^\dagger b_{\alpha'} | n_1, \dots \rangle \\
&= \delta_{\alpha\alpha'} \sum_{\{n_i\}} \langle n_1, \dots | \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_\gamma \omega_\gamma n_\gamma} n_\alpha | n_1, \dots \rangle \\
&= \delta_{\alpha\alpha'} \sum_{\{n_i\}} \frac{n_\alpha}{Z} \prod_{i \geq 1} e^{-\beta \omega_i n_i} \\
&= \frac{\delta_{\alpha\alpha'}}{Z} \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{\beta \omega_1 n_1} \dots \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} n_\alpha e^{-\beta \omega_\alpha n_\alpha} \dots \\
&= \frac{\delta_{\alpha\alpha'}}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial \omega_\alpha} \left(\prod_{i \geq 1} \left(\sum_{n_i \geq 1} (e^{-\beta \omega_i})^{n_i} \right) \right) \\
&= -\frac{\delta_{\alpha\alpha'}}{\beta} \frac{\partial}{\partial \omega_\alpha} \ln(Z). \tag{3.84}
\end{aligned}$$

Um diesen Ausdruck zu berechnen benötigt man noch

$$\partial_{\omega_\alpha} Z = \frac{-\beta e^{-\beta \omega_\alpha}}{(1 - e^{-\beta \omega_\alpha})^2} \prod_{\substack{i \geq 1 \\ i \neq \alpha}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \omega_i}} = \frac{-\beta e^{-\beta \omega_\alpha}}{1 - e^{-\beta \omega_\alpha}} Z. \tag{3.85}$$

Insgesamt hat man also

$$\langle b_\alpha^\dagger b_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \frac{1}{e^{\beta\omega_\alpha} - 1} =: \delta_{\alpha\alpha'} n_\beta(\omega_\alpha). \quad (3.86)$$

Die Moden des Wärmebades sind also nach einer Bose-Einstein-Verteilung besetzt. Analog dazu erhält man

$$\langle b_\alpha b_{\alpha'} \rangle = 0, \quad \langle b_\alpha b_{\alpha'}^\dagger \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} (n_\beta(\omega_\alpha) + 1). \quad (3.87)$$

Für die Badkorrelationsfunktion (3.80) ergibt sich damit

$$\begin{aligned} \langle B^\dagger(s)B(0) \rangle &= \sum_\alpha |c_\alpha|^2 \left[e^{i\omega_\alpha s} n_\beta(\omega_\alpha) + e^{-i\omega_\alpha s} (n_\beta(\omega_\alpha) + 1) \right] \\ &= \sum_\alpha |c_\alpha|^2 \left[\cos(\omega_\alpha s) \frac{2}{e^{\beta\omega_\alpha} - 1} + \cos(\omega_\alpha s) - \cos(\omega_\alpha s) + e^{-i\omega_\alpha s} \right] \\ &= \sum_\alpha |c_\alpha|^2 \left[\cos(\omega_\alpha s) \left(\frac{2}{e^{\beta\omega_\alpha} - 1} + \frac{e^{\beta\omega_\alpha} - 1}{e^{\beta\omega_\alpha} - 1} \right) - \frac{1}{2} (e^{i\omega_\alpha s} - e^{-i\omega_\alpha s}) \right] \\ &= \sum_\alpha |c_\alpha|^2 \left[\cos(\omega_\alpha s) \frac{e^{\beta\omega_\alpha} + 1}{e^{\beta\omega_\alpha} - 1} - i \sin(\omega_\alpha s) \right] \\ &= \sum_\alpha |c_\alpha|^2 \left[\cos(\omega_\alpha s) \frac{e^{\frac{1}{2}\beta\omega_\alpha} + e^{-\frac{1}{2}\beta\omega_\alpha}}{e^{\frac{1}{2}\beta\omega_\alpha} - e^{-\frac{1}{2}\beta\omega_\alpha}} - i \sin(\omega_\alpha s) \right] \\ &= \sum_\alpha |c_\alpha|^2 \left[\cos(\omega_\alpha s) \coth \left(\frac{1}{2} \beta \omega_\alpha \right) - i \sin(\omega_\alpha s) \right]. \end{aligned} \quad (3.88)$$

Häufig beschreibt man die Eigenfrequenzen in einem Wärmebad durch eine kontinuierliche spektrale Dichte $J(\omega)$ [17]. Sie ist definiert als

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_\alpha \frac{\lambda_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha} \delta(\omega - \omega_\alpha). \quad (3.89)$$

Damit erhält man die Badkorrelationsfunktion in Integraldarstellung

$$\langle B^\dagger(s)B(0) \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty J(\omega) \left[\cos(\omega s) \coth \left(\frac{1}{2} \beta \omega \right) - i \sin(\omega s) \right] d\omega. \quad (3.90)$$

In unserem einfachen Modell sei die spektrale Dichte durch die Funktion

$$J(\omega) = \eta \omega e^{-\frac{\omega}{\Lambda}} \quad (3.91)$$

gegeben, d.h. sie ist für kleine ω näherungsweise linear mit Steigung η , fällt aber für $\omega \gtrsim \Lambda$ exponentiell ab. Eine solche spektrale Dichte modelliert ein Bad, in welchem Reibung der Form

$$F_R = -\eta v \quad (3.92)$$

auftritt [17].

3.5.3. Bestimmung des Lamb-Shift-Hamiltonoperators und des Dissipators

Der nächste Schritt ist es nun, Γ zu bestimmen. Die Zerlegung des Operators σ_z in Eigenoperatoren des Systemhamiltonian war trivial, und die einzige auftretende Frequenz war $\omega = 0$. Es ist also nur $\Gamma(0)$ zu berechnen:

$$\begin{aligned}\Gamma(0) &= \int_0^\infty \langle B^\dagger(s)B(0) \rangle ds \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\eta}{\pi} \omega e^{-\frac{\omega}{\lambda}} \left[\cos(\omega s) \coth\left(\frac{1}{2}\beta\omega_\alpha\right) - i \sin(\omega s) \right] d\omega ds.\end{aligned}\quad (3.93)$$

Wir betrachten zunächst den Realteil

$$\begin{aligned}& \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\eta}{\pi} \omega e^{-\frac{\omega}{\lambda}} \cos(\omega s) \coth\left(\frac{1}{2}\beta\omega_\alpha\right) d\omega ds \\ &= \int_0^\infty \frac{\eta}{\pi} e^{-\frac{\omega}{\lambda}} \coth\left(\frac{1}{2}\beta\omega\right) \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty \cos(\omega s) ds \\ &= \int_0^\infty \frac{\eta}{2\pi} \omega e^{-\frac{\omega}{\lambda}} \coth\left(\frac{1}{2}\beta\omega\right) \pi \delta(\omega) d\omega.\end{aligned}\quad (3.94)$$

Hier nutzen wir die Identität

$$\int_0^\infty f(x)\delta(x)dx = \frac{1}{2}f(0)\quad (3.95)$$

und erhalten

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\eta}{\pi} \omega e^{-\frac{\omega}{\lambda}} \cos(\omega s) \coth\left(\frac{1}{2}\beta\omega_\alpha\right) d\omega ds = \frac{\eta}{4} \lim_{\omega \rightarrow 0} \omega \coth\left(\frac{1}{2}\beta\omega\right).\quad (3.96)$$

Um diesen Term auszurechnen, verwenden wir die Regel von l'Hôpital:

$$\begin{aligned}\lim_{\omega \rightarrow 0} \omega \coth\left(\frac{1}{2}\beta\omega\right) &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega \cosh\left(\frac{1}{2}\beta\omega\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\omega\right)} \\ &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\cosh\left(\frac{1}{2}\beta\omega\right) + \omega \frac{1}{2}\beta \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\omega\right)}{\frac{1}{2}\beta \cosh\left(\frac{1}{2}\beta\omega\right)} \\ &= \frac{2}{\beta}.\end{aligned}\quad (3.97)$$

Damit erhalten wir schließlich

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\eta}{\pi} \omega e^{-\frac{\omega}{\lambda}} \cos(\omega s) \coth\left(\frac{1}{2}\beta\omega_\alpha\right) d\omega ds = \frac{2\eta}{\beta}.\quad (3.98)$$

Nun zum Imaginärteil:

$$\begin{aligned}
 -i\frac{\eta}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \omega e^{-\frac{\omega}{\Lambda}} \sin(\omega s) d\omega ds &= -i\frac{\eta}{\pi} \int_0^\infty \omega e^{-\frac{\omega}{\Lambda}} \int_0^\infty \sin(\omega s) ds d\omega \\
 &= -i\frac{\eta}{\pi} \int_0^\infty \omega e^{-\frac{\omega}{\Lambda}} \mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega}\right) d\omega \\
 &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} -i\frac{\eta}{\pi} \int_\epsilon^\infty \omega e^{-\frac{\omega}{\Lambda}} \frac{1}{\omega} d\omega \\
 &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} -i\frac{\eta}{\pi} \int_\epsilon^\infty e^{-\frac{\omega}{\Lambda}} d\omega \\
 &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} -i\frac{\eta}{\pi} \Lambda e^{-\frac{\epsilon}{\Lambda}} \\
 &= -i\frac{\eta\Lambda}{\pi}.
 \end{aligned} \tag{3.99}$$

Damit hat man nun schließlich

$$\Gamma(0) = \frac{\eta}{2\beta} - i\frac{\eta\Lambda}{\pi} \tag{3.100}$$

und somit mit den Gleichungen (3.48) und (3.49)

$$\gamma = \frac{\eta}{\beta}, \quad S = -\frac{\eta\Lambda}{\pi}. \tag{3.101}$$

Damit kann nun die Mastergleichung (3.67) hingeschrieben werden. Sie lautet:

$$\dot{\rho}_S(t) = -i \left[\frac{\epsilon}{2} \sigma_z - \frac{\eta\Lambda}{\pi} \sigma_z^2, \rho_S(t) \right] + \frac{\eta}{\beta} (\sigma_z \rho_S(t) \sigma_z - \frac{1}{2} \{ \sigma_z^2, \rho_S(t) \}). \tag{3.102}$$

Man sieht, dass in diesem einfachen Beispiel der Lamb-Shift-Hamiltonian durch

$$H_{LS} = -\frac{\eta\Lambda}{\pi} \mathbb{1} \tag{3.103}$$

gegeben ist. Die Wechselwirkung mit der Umgebung induziert also eine einfache Verschiebung beider Energieniveaus ohne eine Veränderung der Aufspaltung zwischen ihnen. Der Einfluss auf die Zeitentwicklung ist somit trivial. Der nichttriviale Anteil kommt hier also durch den Dissipator.

3.5.4. Lösung und Diskussion der Mastergleichung

Zur Auswertung schreiben wir die Dichtematrix mit konkreten Einträgen. Hierbei ist $\rho_{ij} = |j\rangle\langle i|$.

$$\rho_S(t) = \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{10}(t) \\ \rho_{01}(t) & \rho_{00}(t) \end{pmatrix}. \quad (3.104)$$

Zunächst einmal gilt

$$\sigma_z^2 = \mathbb{1}, \quad (3.105)$$

und somit ist der Antikommutatorterm leicht berechnet:

$$\{\sigma_z^2, \rho_S(t)\} = 2\rho_S(t). \quad (3.106)$$

Für den anderen Teil des Dissipators hat man:

$$\begin{aligned} \sigma_z \rho_S(t) \sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{10}(t) \\ \rho_{01}(t) & \rho_{00}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{10}(t) \\ -\rho_{01}(t) & -\rho_{00}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & -\rho_{10}(t) \\ -\rho_{01}(t) & \rho_{00}(t) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.107)$$

Für den unitären Teil muss noch der Kommutator berechnet werden. Man erhält:

$$\begin{aligned} [\sigma_z, \rho_S(t)] &= \sigma_z \rho_S(t) - \rho_S(t) \sigma_z \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{10}(t) \\ \rho_{01}(t) & \rho_{00}(t) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{10}(t) \\ \rho_{01}(t) & \rho_{00}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{10}(t) \\ \rho_{01}(t) & -\rho_{00}(t) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & -\rho_{10}(t) \\ \rho_{01}(t) & -\rho_{00}(t) \end{pmatrix} \\ &= 2 \begin{pmatrix} 0 & \rho_{10}(t) \\ -\rho_{01}(t) & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.108)$$

Jetzt setzen wir alle ermittelten Terme in die Mastergleichung ein.

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_S(t) &= \begin{pmatrix} \dot{\rho}_{11}(t) & \dot{\rho}_{10}(t) \\ \dot{\rho}_{01}(t) & \dot{\rho}_{00}(t) \end{pmatrix} \\ &= -i\epsilon \begin{pmatrix} 0 & \rho_{10}(t) \\ \rho_{01}(t) & 0 \end{pmatrix} + \frac{\eta}{\beta} \left[\begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & -\rho_{10}(t) \\ -\rho_{01}(t) & \rho_{00}(t) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{10}(t) \\ \rho_{01}(t) & \rho_{00}(t) \end{pmatrix} \right] \\ &= -i\epsilon \begin{pmatrix} 0 & \rho_{10}(t) \\ \rho_{01}(t) & 0 \end{pmatrix} + \frac{2\eta}{\beta} \begin{pmatrix} 0 & -\rho_{10}(t) \\ -\rho_{01}(t) & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.109)$$

Man erhält für die einzelnen Komponenten folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{11}(t) &= 0, & \dot{\rho}_{00}(t) &= 0, \\ \dot{\rho}_{10}(t) &= -\left(i\epsilon + \frac{2\eta}{\beta}\right)\rho_{10}(t), \\ \dot{\rho}_{01}(t) &= -\left(-i\epsilon + \frac{2\eta}{\beta}\right)\rho_{01}(t).\end{aligned}\tag{3.110}$$

Das ist eine Reihe leicht zu lösender Differentialgleichungen. Es folgt

$$\begin{aligned}\rho_{11}(t) &= \rho_{11}^0, & \rho_{00}(t) &= \rho_{00}^0, \\ \rho_{10}(t) &= \rho_{10}^0 e^{-i\epsilon t} e^{-\frac{2\eta}{\beta}t}, \\ \rho_{01}(t) &= \rho_{01}^0 e^{i\epsilon t} e^{-\frac{2\eta}{\beta}t}.\end{aligned}\tag{3.111}$$

Die Diagonalelemente sind konstant. Der Einfluss des Dissipators ist im exponentiellen Zerfall der Nichtdiagonalelemente zu sehen. Sie sind ein Maß für die im System vorhandene Kohärenz. Durch die Wechselwirkung mit der Umgebung entkommt Information über die relative Phase der Zustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$ aus dem System. Dies geschieht selbst dann, wenn es keinen Energieaustausch mit der Umgebung gibt, was daran zu sehen ist, dass sich die Elemente der Dichtematrix, die zu den Energieeigenzustanden gehören, zeitlich nicht ändern.

Die zeitliche Abnahme der quantenmechanischen Kohärenz eines Systems durch Wechselwirkung mit seiner Umgebung wird als *Dekohärenz* bezeichnet. Sie unterdrückt quantenmechanische Interferenzeffekte, die zu nichtklassischem Verhalten führen [16]. Daher ist sie auch in den meisten Anwendungen der Quanteninformationstechnologie nicht erwünscht. Um sie zu vermeiden, muss das System so gut wie möglich von seiner Umgebung abgeschirmt werden. Die Dekohärenz ist aber auch wichtiger Teil der Erklärung, wie aus den Gesetzen der Quantenmechanik klassisches Verhalten hervorgehen kann. Reale makroskopische Objekte haben sehr viele Freiheitsgrade und stehen ständig im Kontakt mit vielen weiteren. Es ist daher nicht praktisch möglich, sie von ihrer Umgebung abzuschirmen. Auf makroskopischen Skalen ist die relative Phaseninformation also instantan verloren. Das System verhält sich dann wie ein klassischer statistischer Zustand, in welchem die Elemente $\rho_{11}(t)$ und $\rho_{00}(t)$ die Wahrscheinlichkeiten für die Zustände $|1\rangle$ und $|0\rangle$ angeben.

3.6. Anwendung der Mastergleichung auf die Exziton-Phonon-Wechselwirkung

In den Abschnitten 3.1 bis 3.4 wurde eine Mastergleichung mit der Born-, Markow- und Drehwellennäherung hergeleitet. Der sich daraus ergebende Lamb-Shift-Hamiltonian

(3.56) soll nun für Exzitonen in einem Phononbad ausgewertet werden. Hierzu sei der Wechselwirkungsterm wie in Abschnitt 2.6 gegeben:

$$H_{\text{exc-ph}} = \sum_{s\mathbf{q}\mathbf{G}} \sum_{\nu\mathbf{K}} \sum_{\nu'\mathbf{K}'} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{K}-\mathbf{K}'+\mathbf{G}} G_{s\mathbf{q}}(\nu\mathbf{K}, \nu'\mathbf{K}') (a_s^\dagger(-\mathbf{q}) + a_s(\mathbf{q})) B_{\nu\mathbf{K}}^\dagger B_{\nu'\mathbf{K}'}, \quad (3.112)$$

mit

$$G_{s\mathbf{q}}(\nu\mathbf{K}, \nu'\mathbf{K}') = \delta_{s,\text{LA}} \left(\sqrt{\frac{1}{2\rho V \omega_{\text{LA}}(\mathbf{q})}} [D_{cc}q_e(\mathbf{K} - \mathbf{K}', \nu\nu') - D_{vv}q_h(\mathbf{K} - \mathbf{K}', \nu\nu')] \right) \\ + \delta_{s,\text{LO}} \left(\sqrt{\frac{e^2\omega_{\text{LO}}(\mathbf{q})}{2V\epsilon_0}} [q_e(\mathbf{K} - \mathbf{K}', \nu\nu') - q_h(\mathbf{K} - \mathbf{K}', \nu\nu')] \right). \quad (3.113)$$

Dabei sind

$$q_e(\mathbf{q}, \nu\mathbf{K}\nu'\mathbf{K}') = \langle \mathbf{K}\nu | e^{i\frac{m_h}{M}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{K}'\nu' \rangle, \quad q_h(\mathbf{q}, \nu\mathbf{K}\nu'\mathbf{K}') = \langle \mathbf{K}\nu | e^{-i\frac{m_e}{M}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{K}'\nu' \rangle \quad (3.114)$$

die effektiven Ladungen nach Toyozawa [13, 14]. $a_s(\mathbf{q})^\dagger$ und $a_s(\mathbf{q})$ sind Erzeuger und Vernichter von Phononen der Mode $s = \text{LA}, \text{LO}$ mit Quasiimpuls \mathbf{q} . $B_{\nu\mathbf{K}}^\dagger$ und $B_{\nu\mathbf{K}}$ erzeugen beziehungsweise vernichten Exzitonen mit Schwerpunktswellenvektor \mathbf{K} im Relativzustand ν . Zunächst müssen die Terme A_α und B_α wie in Gleichung (3.24) identifiziert werden. Hierzu wird angenommen, dass Umklappprozesse vernachlässigbar sind und $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ gesetzt werden kann. Dann erhält man

$$H_{\text{exc-ph}} = \sum_{q,s} \lambda_s(\mathbf{q}) (a_s^\dagger(-\mathbf{q}) + a_s(\mathbf{q})) \\ \otimes \sum_{\nu\nu'\mathbf{K}} (D_{cc}^s q_e(\mathbf{q}, \nu\mathbf{K}, \nu'\mathbf{K} - \mathbf{q}) - D_{vv}^s q_h(\mathbf{q}, \nu\mathbf{K}, \nu'\mathbf{K} - \mathbf{q})) B_{\nu\mathbf{K}}^\dagger B_{\nu'\mathbf{K}-\mathbf{q}}. \quad (3.115)$$

Hierbei ist

$$\lambda_{\text{LA}} = \sqrt{\frac{1}{2\rho V \omega_{\text{LA}}(\mathbf{q})}}, \quad \lambda_{\text{LO}} = \sqrt{\frac{e^2\omega_{\text{LO}}(\mathbf{q})}{2V\epsilon_0}}, \quad (3.116)$$

sowie

$$D_{cc/vv}^{\text{LA}} = D_{cc/vv}, \quad D_{cc/vv}^{\text{LO}} = 1. \quad (3.117)$$

Man identifiziert

$$\lambda_s \mathbf{q} (a_s^\dagger(-\mathbf{q}) - a_s(\mathbf{q})) =: B_{\mathbf{q}}^s, \quad (3.118a)$$

$$\sum_{\nu\nu'\mathbf{K}} F^s(\mathbf{q}, \nu\mathbf{K}, \nu'\mathbf{K} - \mathbf{q}) B_{\nu\mathbf{K}}^\dagger B_{\nu'\mathbf{K}-\mathbf{q}} =: A_{\mathbf{q}}^s \quad (3.118b)$$

mit

$$D_{cc}^s q_e(\underline{q}, \nu \underline{K}, \nu' \underline{K} - \underline{q}) - D_{vv}^s q_h(\underline{q}, \nu \underline{K}, \nu \underline{K} - \underline{q}) =: F^s(\underline{q}, \nu \underline{K}, \nu' \underline{K} - \underline{q}). \quad (3.119)$$

Als erstes können damit die Badkorrelationsfunktionen berechnet werden. Die Rechnung verläuft zunächst analog zu den Gleichungen (3.80) und (3.88) und liefert

$$\begin{aligned} \langle B_{\underline{q}}^{s\dagger}(t') B_{\underline{q}'}^s(0) \rangle &= |\lambda_s(\underline{q})|^2 \delta_{\underline{q}\underline{q}'} \delta_{ss'} \left(e^{-i\omega_s(-\underline{q})} \left(\frac{1}{e^{\beta\omega_s(-\underline{q})t'} + 1} \right) + e^{i\omega_s(\underline{q})t'} \frac{1}{e^{\beta\omega_s(\underline{q})}} \right) \\ &\stackrel{\omega_s(\underline{q}) = \omega_s(-\underline{q})}{=} |\lambda_s(\underline{q})|^2 \delta_{\underline{q}\underline{q}'} \delta_{ss'} \left(\cos(\omega_s(\underline{q})t') \coth \left(\frac{1}{2} \beta \omega_s(\underline{q}) \right) - i \sin(\omega_s(\underline{q})t') \right). \end{aligned} \quad (3.120)$$

Für die Größen $\Gamma_{\underline{q}\underline{q}'}^{ss'}$ erhält man damit:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\underline{q}\underline{q}'}^{ss'} &= \delta_{\underline{q}\underline{q}'} \delta_{ss'} \int_0^\infty e^{i\omega t'} |\lambda_s(\underline{q})|^2 \left(\cos(\omega_s(\underline{q})t') \coth \left(\frac{1}{2} \beta \omega_s(\underline{q}) \right) - i \sin(\omega_s(\underline{q})t') \right) dt' \\ &= \delta_{\underline{q}\underline{q}'} \delta_{ss'} |\lambda_s(\underline{q})|^2 \\ &\quad \times \int_0^\infty \left(\cos(\omega t') \cos(\omega_s(\underline{q})t') \coth \left(\frac{1}{2} \beta \omega_s(\underline{q}) \right) + \sin(\omega t') \sin(\omega_s(\underline{q})t') \right) dt' \\ &\quad + i \delta_{\underline{q}\underline{q}'} \delta_{ss'} |\lambda_s(\underline{q})|^2 \\ &\quad \times \int_0^\infty \left(\sin(\omega t') \cos(\omega_s(\underline{q})t') \coth \left(\frac{1}{2} \beta \omega_s(\underline{q}) \right) - \cos(\omega t') \sin(\omega_s(\underline{q})t') \right) dt' \end{aligned} \quad (3.121)$$

und somit für $S_{\underline{q}\underline{q}'}^{ss'}(\omega)$ mit Gleichung (3.48)

$$S_{\underline{q}\underline{q}'}^{ss'}(\omega) = \delta_{\underline{q}\underline{q}'} \delta_{ss'} |\lambda_s(\underline{q})|^2 \quad (3.122)$$

$$\times \int_0^\infty \left(\sin(\omega t') \cos(\omega_s(\underline{q})t') \coth \left(\frac{1}{2} \beta \omega_s(\underline{q}) \right) - \cos(\omega t') \sin(\omega_s(\underline{q})t') \right) dt'. \quad (3.123)$$

Wir definieren

$$S_{\underline{q}\underline{q}'}^{ss'}(\omega) =: \delta_{\underline{q}\underline{q}'} \delta_{ss'} S_{\underline{q}}^s(\omega). \quad (3.124)$$

Für den Lamb-Shift-Hamiltonoperator gilt

$$H_{LS} = \sum_{\omega} \sum_{\underline{q}s, \underline{q}'s'} S_{\underline{q}\underline{q}'}^{ss'}(\omega) A_{\underline{q}}^{s\dagger}(\omega) A_{\underline{q}'}^s(\omega), \quad (3.125)$$

3.6. Anwendung der Mastergleichung auf die Exziton-Phonon-Wechselwirkung

mit den noch zu bestimmenden Operatoren $A_{\underline{q}}^{s\dagger}(\omega)$ und $A_{\underline{q}'}^s(\omega)$. Mit Gleichung (3.25) erhält man

$$\begin{aligned}
A_{\underline{q}}^{s\dagger}(\omega) &= \sum_{\nu\nu'\underline{K}} F^s(\underline{q}, \nu\underline{K}, \nu'\underline{K} - \underline{q}) \sum_{\epsilon(\nu''\underline{K}'') - \epsilon(\hat{\nu}\hat{K}) = \omega} |\hat{\nu}\hat{K}\rangle \langle \hat{\nu}\hat{K} | B_{\nu\underline{K}}^\dagger B_{\nu'\underline{K} - \underline{q}} | \nu''\underline{K}'' \rangle \langle \nu''\underline{K}'' | \\
&= \sum_{\nu\nu'\underline{K}} F^s(\underline{q}, \nu\underline{K}, \nu'\underline{K} - \underline{q}) \sum_{\epsilon(\nu''\underline{K}'') - \epsilon(\hat{\nu}\hat{K}) = \omega} |\hat{\nu}\hat{K}\rangle \langle \hat{\nu}\hat{K} | \nu\underline{K} \rangle \langle 0|0\rangle \langle \nu'\underline{K}\underline{K} - \underline{q} | \nu''\underline{K}'' \rangle \langle \nu''\underline{K}'' | \\
&= \sum_{\nu\nu'\underline{K}} F^s(\underline{q}, \nu\underline{K}, \nu'\underline{K} - \underline{q}) \sum_{\epsilon(\nu''\underline{K}'') - \epsilon(\hat{\nu}\hat{K}) = \omega} |\hat{\nu}\hat{K}\rangle \delta_{\hat{\nu}\nu} \delta_{\hat{K}\underline{K}} \delta_{\nu'\nu''} \delta_{\underline{K}'\underline{K}''} \langle \nu''\underline{K}'' | \\
&= \sum_{\substack{\nu''\hat{\nu}\hat{K}, \\ \epsilon(\nu''\underline{K}'') - \epsilon(\hat{\nu}\hat{K}) = \omega}} F^s(\underline{q}, \hat{\nu}\hat{K}, \nu''\hat{K} - \underline{q}) |\hat{\nu}\hat{K}\rangle \langle \nu''\hat{K} - \underline{q} | \\
&= \sum_{\substack{\nu\hat{\nu}\underline{K}, \\ \epsilon(\hat{\nu}\underline{K} - \underline{q}) - \epsilon(\nu\underline{K}) = \omega}} F^s(\underline{q}, \nu\underline{K}, \hat{\nu}\underline{K} - \underline{q}) | \nu\underline{K} \rangle \langle \hat{\nu}\underline{K} - \underline{q} |. \tag{3.126}
\end{aligned}$$

Analog dazu gilt

$$A_{\underline{q}}^s(\omega) = \sum_{\substack{\nu'\nu''\underline{K}', \\ \epsilon(\nu''\underline{K}' - \underline{q}) - \epsilon(\nu'\underline{K}') = \omega}} F^{*s}(\underline{q}, \nu'\underline{K}', \nu''\underline{K}' - \underline{q}) | \nu''\underline{K}' - \underline{q} \rangle \langle \nu'\underline{K}' |. \tag{3.127}$$

Kombiniert man beide Ergebnisse, so erhält man

$$\begin{aligned}
&A_{\underline{q}}^{s\dagger}(\omega) A_{\underline{q}'}^s(\omega) \\
&= \sum_{\substack{\nu'\nu''\underline{K}', \\ \epsilon(\nu''\underline{K}' - \underline{q}) - \epsilon(\nu'\underline{K}') = \omega}} \sum_{\substack{\underline{K}, \nu\hat{K}, \hat{\nu}\underline{K} - \underline{q}', \\ \epsilon(\hat{\nu}\underline{K} - \underline{q}') - \epsilon(\nu\underline{K}) = \omega}} F^{*s}(\underline{q}, \nu'\underline{K}', \nu''\underline{K}' - \underline{q}) F^{s'}(\underline{q}', \nu\underline{K}, \hat{\nu}\underline{K} - \underline{q}') \\
&\quad \times | \nu''\underline{K}' - \underline{q} \rangle \langle \nu'\underline{K}' | \nu\underline{K} \rangle \langle \hat{\nu}\underline{K} - \underline{q}' | \\
&= \sum_{\substack{\nu\hat{\nu}\nu''\underline{K}, \\ \epsilon(\nu''\underline{K} - \underline{q}) = \epsilon(\hat{\nu}\underline{K} - \underline{q}) = \epsilon(\nu\underline{K}) + \omega}} F^{*s}(\underline{q}, \nu\underline{K}, \nu''\underline{K} - \underline{q}) F^s(\underline{q}', \nu\underline{K}, \hat{\nu}\underline{K} - \underline{q}') | \nu''\underline{K} - \underline{q} \rangle \langle \hat{\nu}\underline{K} - \underline{q}' |. \tag{3.128}
\end{aligned}$$

Eingesetzt hat man somit

$$\begin{aligned}
 H_{LS} &= \sum_{\omega} \sum_{\underline{q}s, \underline{q}'s'} S_{\underline{q}\underline{q}'}^{ss'} A_{\underline{q}}^{s\dagger}(\omega) A_{\underline{q}'}^s(\omega) \\
 &= \sum_{\omega} \sum_{\underline{q}s, \underline{q}'s'} \delta_{\underline{q}\underline{q}'} \delta_{ss'} S_{\underline{q}}^s(\omega) \\
 &\times \sum_{\substack{\nu\hat{\nu}\nu''\underline{K}, \\ \epsilon(\nu''\underline{K}-\underline{q})=\epsilon(\hat{\nu}\underline{K}-\underline{q})=\epsilon(\nu\underline{K})+\omega}} F^{*s}(\underline{q}, \nu\underline{K}, \nu''\underline{K}-\underline{q}) F^s(\underline{q}', \nu\underline{K}, \hat{\nu}\underline{K}-\underline{q}') |\nu''\underline{K}-\underline{q}\rangle \langle \hat{\nu}\underline{K}-\underline{q}'| \\
 &= \sum_{\underline{q}s} \sum_{\substack{\nu\hat{\nu}\nu''\underline{K}, \\ \epsilon(\nu''\underline{K}-\underline{q})=\epsilon(\hat{\nu}\underline{K}-\underline{q})}} S_{\underline{q}}^s(\epsilon(\nu''\underline{K}-\underline{q}) - \epsilon(\nu\underline{K})) \\
 &\quad \times F^{*s}(\underline{q}, \nu\underline{K}, \nu''\underline{K}-\underline{q}) F^s(\underline{q}, \nu\underline{K}, \hat{\nu}\underline{K}-\underline{q}) |\nu''\underline{K}-\underline{q}\rangle \langle \hat{\nu}\underline{K}-\underline{q}|. \tag{3.129}
 \end{aligned}$$

Wir nehmen nun an, dass die Exzitonzustände nicht entartet sind, beispielsweise weil sich das Exziton in einem Magnetfeld befindet. Es folgt

$$\epsilon(\nu''\underline{K}-\underline{q}) = \epsilon(\hat{\nu}\underline{K}-\underline{q}) \quad \Rightarrow \quad \nu'' = \hat{\nu}, \tag{3.130}$$

und damit

$$H_{LS} = \sum_{\underline{q}s} \sum_{\nu\nu''\underline{K}} S_{\underline{q}}^s(\epsilon(\nu''\underline{K}-\underline{q}) - \epsilon(\nu\underline{K})) |F^s(\underline{q}, \nu\underline{K}, \nu''\underline{K}-\underline{q})|^2 |\nu''\underline{K}-\underline{q}\rangle \langle \nu''\underline{K}-\underline{q}|. \tag{3.131}$$

Mit der Verschiebung $\underline{K}-\underline{q} \rightarrow \underline{K}$ und der Umbenennung $\nu'' \rightarrow \nu'$ hat man schließlich

$$H_{LS} = \sum_{\nu'\underline{K}} \left(\sum_{\underline{q}s, \nu} S_{\underline{q}}^s(\epsilon(\nu'\underline{K}) - \epsilon(\nu\underline{K} + \underline{q})) |F^s(\underline{q}, \nu\underline{K} + \underline{q}, \nu'\underline{K})|^2 \right) |\nu'\underline{K}\rangle \langle \nu'\underline{K}|. \tag{3.132}$$

Der Ausdruck in Klammern ist somit die Korrektur an das Energieniveau zum Zustand $|\nu'\underline{K}\rangle$. Zur Auswertung führen wir die Umbenennung $\nu' \leftrightarrow \nu$ aus und setzen ein:

$$\sum_{\underline{q}s, \nu'} S_{\underline{q}}^s(\epsilon(\nu\underline{K}) - \epsilon(\nu'\underline{K} + \underline{q})) |F^s(\underline{q}, \nu'\underline{K} + \underline{q}, \nu\underline{K})|^2. \tag{3.133}$$

3.6. Anwendung der Mastergleichung auf die Exziton-Phonon-Wechselwirkung

Zunächst ist das Integral in $S_{\underline{q}}^s(\omega)$ mit $\omega = \epsilon(\nu\underline{K} - \underline{q}) - \epsilon(\nu'\underline{K})$ zu lösen. Der Integrand lässt sich wie folgt umformen:

$$\begin{aligned}
& \sin(\omega t') \cos(\omega_s(\underline{q})t') \coth\left(\frac{1}{2}\beta\omega_s(\underline{q})\right) - \cos(\omega t') \sin(\omega_s(\underline{q})t') \\
&= \frac{1}{4i} \left(e^{i\omega t'} - e^{-i\omega t'} \right) \left(e^{i\omega_s(\underline{q})t'} + e^{-i\omega_s(\underline{q})t'} \right) \frac{e^{\frac{1}{2}\beta\omega_s(\underline{q})} + e^{-\frac{1}{2}\beta\omega_s(\underline{q})}}{e^{\frac{1}{2}\beta\omega_s(\underline{q})} - e^{-\frac{1}{2}\beta\omega_s(\underline{q})}} \\
&\quad - \frac{1}{4i} \left(e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'} \right) \left(e^{i\omega_s(\underline{q})t'} - e^{-i\omega_s(\underline{q})t'} \right) \\
&= \frac{1}{4i} \left(e^{i(\omega+\omega_s(\underline{q}))t'} + e^{i(\omega-\omega_s(\underline{q}))t'} - e^{-i(\omega-\omega_s(\underline{q}))t'} - e^{-i(\omega+\omega_s(\underline{q}))t'} \right) \left(1 + \frac{2}{e^{\beta\omega_s(\underline{q})} - 1} \right) \\
&\quad - \frac{1}{4i} \left(e^{i(\omega+\omega_s(\underline{q}))t'} - e^{i(\omega-\omega_s(\underline{q}))t'} + e^{-i(\omega-\omega_s(\underline{q}))t'} - e^{-i(\omega+\omega_s(\underline{q}))t'} \right) \\
&= \sin((\omega - \omega_s(\underline{q}))t') + \frac{1}{e^{\beta\omega_s(\underline{q})} - 1} (\sin((\omega + \omega_s(\underline{q}))t') + \sin((\omega - \omega_s(\underline{q}))t')). \quad (3.134)
\end{aligned}$$

Sei \mathcal{P} der Cauchy-Hauptwert. Mit der Gleichung für Distributionen

$$\int_0^\infty \sin(\omega t') dt' = \mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega} \right) \quad (3.135)$$

folgt

$$\begin{aligned}
S_{\underline{q}}^s(\omega) &= |\lambda_s(\underline{q})|^2 \left(\mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega - \omega_s(\underline{q})} \right) + \frac{1}{e^{\beta\omega_s(\underline{q})} - 1} \left(\mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega + \omega_s(\underline{q})} \right) + \mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega - \omega_s(\underline{q})} \right) \right) \right) \\
&= |\lambda_s(\underline{q})|^2 \left(\mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega - \omega_s(\underline{q})} \right) \frac{e^{\beta\omega_s(\underline{q})}}{e^{\beta\omega_s(\underline{q})} - 1} + \mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega + \omega_s(\underline{q})} \right) \frac{1}{e^{\beta\omega_s(\underline{q})} - 1} \right) \quad (3.136)
\end{aligned}$$

und man erhält schließlich für die Korrektur $\Delta_{\nu\underline{K}}$ zum Energieniveau $|\nu\underline{K}\rangle$:

$$\begin{aligned}
\Delta_{\nu\underline{K}} &= \sum_{\underline{q}s, \nu'} |F^s(\underline{q}, \nu'\underline{K} + \underline{q}, \nu\underline{K})|^2 |\lambda_s(\underline{q})|^2 \\
&\quad \times \left(\mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega - \omega_s(\underline{q})} \right) \frac{e^{\beta\omega_s(\underline{q})}}{e^{\beta\omega_s(\underline{q})} - 1} + \mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega + \omega_s(\underline{q})} \right) \frac{1}{e^{\beta\omega_s(\underline{q})} - 1} \right) \quad (3.137)
\end{aligned}$$

mit $\omega = \epsilon(\nu\underline{K} - \underline{q}) - \epsilon(\nu'\underline{K})$ und $\lambda^s(\underline{q})$ aus Gleichung (3.116), $F^s(\underline{q}, \nu'\underline{K} + \underline{q}, \nu\underline{K})$ aus Gleichung (3.119). Der Ausdruck ist identisch zum ersten Korrekturterm in Gleichung (2.135). Wir sehen also, dass diese Beschreibung der Exziton-Phonon-Wechselwirkung einen Teilaspekt der Theorie von Toyozawa reproduziert, aber zumindest in den hier verwendeten Näherungen nicht darüber hinaus geht.

4. Energieverschiebungen in Kupferoxydul

4.1. Erster Ansatz mit Rekursionsrelationen

Im folgenden Kapitel wollen wir Energieverschiebungen auswerten, die sich aus der Exziton-Phonon-Wechselwirkung in einem konstanten Magnetfeld ergeben. Wir verwenden hierbei die Materialparameter von Kupferoxydul. Die Formel, die hierzu ausgewertet werden muss, lautet nach Gleichung (3.137):

$$\Delta_{\nu\underline{K}\underline{K}} = \sum_{\underline{q}^s, \nu' \underline{K} + \underline{q}} |F^s(\underline{q}, \nu' \underline{K} + \underline{q}, \nu \underline{K})|^2 |\lambda_s(\underline{q})|^2 \times \left(\mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega - \omega^s(\underline{q})} \right) \frac{e^{\beta\omega^s(\underline{q})}}{e^{\beta\omega^s(\underline{q})} - 1} + \mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega + \omega^s(\underline{q})} \right) \frac{1}{e^{\beta\omega^s(\underline{q})} - 1} \right) \quad (4.1)$$

mit

$$F^s(\underline{q}, \nu \underline{K}, \nu' \underline{K} - \underline{q}) = D_{cc}^s q_e(\underline{q}, \nu \underline{K}, \nu' \underline{K} - \underline{q}) - D_{vv}^s q_h(\underline{q}, \nu \underline{K}, \nu' \underline{K} - \underline{q}) \quad (4.2)$$

und

$$\lambda_{\text{LA}} = \sqrt{\frac{1}{2\rho V \omega_{\text{LA}}(\underline{q})}}, \quad \lambda_{\text{LO}} = \sqrt{\frac{e^2 \omega_{\text{LO}}(\underline{q})}{2V \epsilon_0}}, \quad (4.3)$$

sowie

$$D_{cc/vv}^{\text{LA}} = D_{cc/vv}, \quad D_{cc/vv}^{\text{LO}} = 1. \quad (4.4)$$

Hierzu müssen die effektiven Ladungen

$$q_e(\underline{q}, \nu \underline{K}, \nu' \underline{K}') = \langle \underline{K} \nu | e^{i \frac{m\hbar}{M} \underline{q} \cdot \underline{r}} | \underline{K}' \nu' \rangle, \quad q_h(\underline{q}, \nu \underline{K}, \nu' \underline{K}') = \langle \underline{K} \nu | e^{-i \frac{m_e}{M} \underline{q} \cdot \underline{r}} | \underline{K}' \nu' \rangle \quad (4.5)$$

berechnet werden. Dies führt auf Integrale der Form

$$\int_{\mathbb{R}^3} \Psi_{\nu' \underline{K}'}^* e^{i \alpha \underline{q} \cdot \underline{r}} \Psi_{\nu \underline{K}} dV \quad (4.6)$$

mit den Wellenfunktionen $\Psi_{\nu \underline{K}}$ zu den Zuständen $|\nu \underline{K}\rangle$ im Ortsraum. Da wir im Allgemeinen Exzitonen im Magnetfeld betrachten wollen, sind diese Funktionen nicht analytisch bekannt. Ein möglicher Ansatz ergibt sich wie folgt.

4. Energieverschiebungen in Kupferoxydul

1. Zunächst wird die Schrödingergleichung für das Exziton im Magnetfeld numerisch gelöst. Dazu werden die Eigenzustände in eine geeignete Basis $\{|\underline{n}\rangle\}$ entwickelt,

$$|\nu\underline{K}\rangle = \sum_{\underline{n}} c_{\underline{n}}^{\nu\underline{K}} |\underline{n}\rangle. \quad (4.7)$$

Im Allgemeinen wären hierzu unendlich viele Basiselemente notwendig. Da das nicht praktikabel ist, wird nur eine endliche Teilmenge der Basis verwendet. Ein Teil der Eigenenergien wird dann immer noch mit hinreichender Genauigkeit konvergieren [25]. Die Schrödingergleichung ist dann eine Eigenwertgleichung mit einer endlichdimensionalen Matrix, die numerisch gelöst werden kann.

2. Die Exponentialfunktion in Gleichung (4.6) wird in einer Taylorreihe entwickelt, θ bezeichne den Winkel zwischen \underline{r} und \underline{q} .

$$e^{i\alpha\underline{q} \cdot \underline{r}} = e^{i\alpha q r \cos(\theta)} = 1 + i\alpha q r \cos(\theta) - \frac{1}{2}\alpha^2 q^2 r^2 \cos^2(\theta) + \dots \quad (4.8)$$

3. Es bleiben Ausdrücke der Form

$$\int_{\mathbb{R}^3} \Psi_{\underline{n}}^* r^n \cos^n(\theta) \Psi_{\underline{n}} dV \quad (4.9)$$

zu berechnen. Wählt man als Entwicklungsbasis die Coulomb-Sturmsche Basis, so sind diese Integrale mit Hilfe der in Anhang A angegebenen Rekursionsrelationen algebraisch lösbar.

Die bestimmten Matrixelemente werden in Gleichung (4.1) eingesetzt. Für die Summe über \underline{q} verwendet man die Näherung [20]

$$\sum_{\underline{q}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\underline{q}} \quad (4.10)$$

und wertet die Hauptwerte beispielsweise über

$$\mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega} \right) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R} \setminus [-\epsilon, \epsilon]} \frac{1}{E} \delta(E - w) dE \quad (4.11)$$

aus. In der Berechnung der Matrixelemente wird angenommen, dass \underline{q} im Integral in z -Richtung weist. Dies kann durch passende Substitution der Ortskoordinaten erreicht werden. Dies ergibt im Ortsraum gedrehte Wellenfunktionen $\Psi_{\underline{n}}(R^{-1}\underline{r})$. Die Winkelabhängigkeit der Coulomb-Sturmschen Basiselemente ist durch die Kugelflächenfunktion gegeben. Diese transformieren sich unter räumlichen Drehungen nach einer Darstellung $D_{mm'}^l$ der Drehgruppe $SO(3)$ [26]. Daher können die gedrehten Kugelflächenfunktionen wieder als Linearkombination gewöhnlicher Kugelflächenfunktionen dargestellt werden und das Integral kann wie beschrieben berechnet werden.

4.1.1. Berechnung der effektiven Ladungen mit Hilfe von Rekursionsrelationen

In diesem Abschnitt soll erläutert werden, wie die Berechnung der Matrixelemente vonstatten geht. Wir verwenden die Coulomb-Sturmsche Basis aus Anhang A. Es wurde folgende Rekursionsrelation hergeleitet:

$$r^{i+1} \cos^i \theta \Phi_{n,l,m} = \sum_{\frac{k}{2}=-\frac{i}{2}}^{\frac{i}{2}} \sum_{j=-k-i-1}^{-k+i+1} (LN_i R_1)_{n,l,m}^{j,k} \Phi_{n+j,l+k,m}. \quad (4.12)$$

Die Koeffizienten $(LN_i R_1)_{n,l,m}^{j,k}$ lassen sich hierbei aus den in Anhang A gelisteten Größen rekursiv berechnen. Es gilt die Orthogonalitätsrelation (A.6)

$$\int \Phi_{n'l'm'}^*(r) \frac{1}{r} \Phi_{nlm}(r) d^3r = \frac{1}{b(n+l+1)} \delta_{n'n} \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (4.13)$$

für die Coulomb-Sturmschen Basisfunktionen Φ . Unter Hinzunahme von Gleichung (4.12) ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \langle n'l'm' | r^i \cos^i \theta | nlm \rangle &= \langle n'l'm' | r^{-1} \sum_{\frac{k}{2}=-\frac{i}{2}}^{\frac{i}{2}} \sum_{j=-k-i-1}^{-k+i+1} (LN_i R_1)_{n,l,m}^{j,k} | n+j, l+k, m \rangle \\ &= \sum_{\frac{k}{2}=-\frac{i}{2}}^{\frac{i}{2}} \sum_{j=-k-i-1}^{-k+i+1} (LN_i R_1)_{n,l,m}^{j,k} \frac{1}{b(n'+l'+1)} \delta_{j(n'-n)} \delta_{k(l'-l)} \delta_{mm'}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Für die Berechnung der effektiven Ladungen (4.6) war die Exponentialfunktion in eine Taylorreihe entwickelt worden:

$$\langle n'l'm' | e^{i\alpha q \cdot r} | nlm \rangle = \sum_{i \geq 0} \frac{i^i \alpha^i q^i}{i!} \langle n'l'm' | r^i \cos^i \theta | nlm \rangle. \quad (4.15)$$

Die Summe auf der rechten Seite gibt nun immer dann einen Beitrag, wenn $j = n' - n$ und $k = l' - l$ in den durch die Summen in Gleichung (4.14) vorgegebenen Grenzen liegt. Um zu verstehen, wie die Summe unter diesen Umständen auszuwerten ist, betrachte man Abbildung 4.1. Ab einem gewissen minimalen Wert $i = i_0$ verschwindet der zugehörige Summand nicht. Da die Summe über k in Schritten der Größe zwei geschieht, gibt es nur für jeden zweiten Wert von i einen Beitrag. i_0 erhält man als das kleinste i , für welches die Summationsindices in Gleichung (4.14) auf $j = n' - n$ und $k = l' - l$ fallen. Man erhält

$$i_0 = |l' - l| + \Theta(|(n' - n) + (l' - l)| - (|l' - l| + 1)) \cdot 2 \left\lceil \frac{|(n' - n) + (l' - l)| - (|l' - l| + 1)}{2} \right\rceil. \quad (4.16)$$

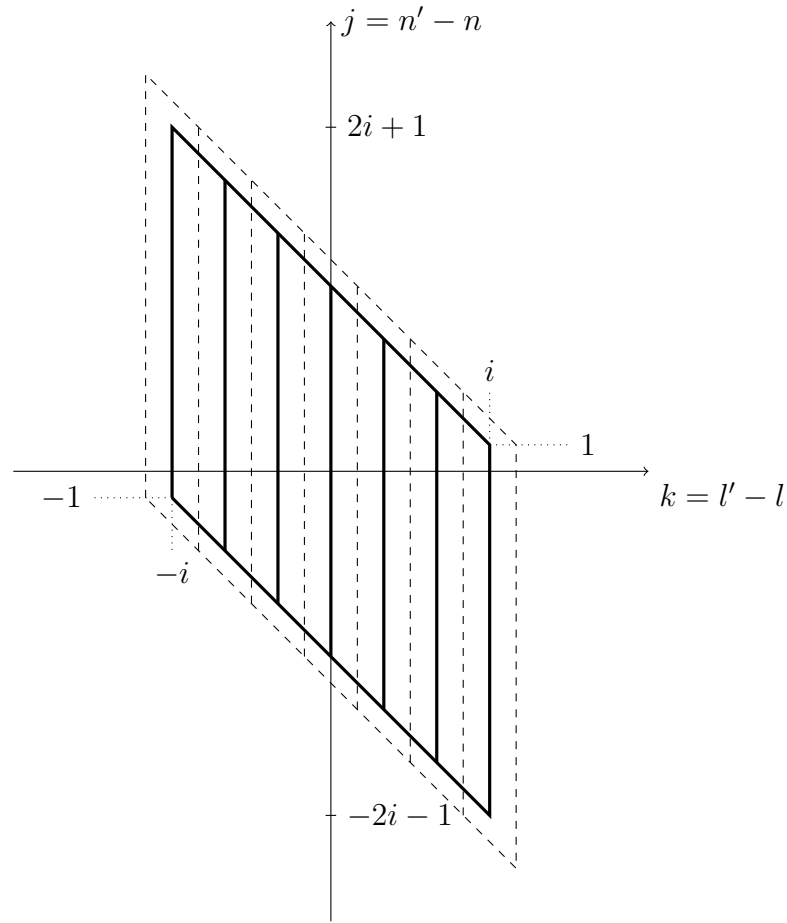


Abbildung 4.1.: Ausdehnung der Summe (4.14) im k - j -Raum für ein festes i (durchgezogene Linien) und $i + 1$ (gestrichelte Linie). Einen Beitrag zur Summe über i gibt es nur dann, wenn der Punkt mit Koordinaten $k = l' - l$ und $j = n' - n$ überdeckt wird. Dabei ist darauf zu achten, dass nur jeder zweite k -Wert getroffen wird.

Die Matrixelemente für die Exponentialfunktion in Coulomb-Sturmscher Basis berechnet man damit zu

$$\langle n'l'm' | e^{i\alpha q \cdot r} | nlm \rangle = \sum_{\frac{i}{2} \geq \frac{i_0}{2}} \frac{i^i \alpha^i q^i}{i!} (LN_i R_1)_{n,l,m}^{n'-n, l'-l} \frac{\delta_{mm'}}{b(n' + l' + 1)}. \quad (4.17)$$

Mithilfe dieser Ausdrücke lassen sich nun die Matrixelemente (4.6) berechnen. Man erhält sie durch Linearkombination:

$$\begin{aligned}
 \langle \nu' \underline{K}' | e^{i\alpha \underline{q} \cdot \underline{r}} | \nu \underline{K} \rangle &= \sum_{n,l,m,n',l',m'} c_{n',l',m'}^{\nu' \underline{K}'} c_{n,l,m}^{\nu \underline{K}} \sum_{\substack{i \geq \frac{i_0}{2} \\ \frac{i}{2} \geq \frac{i_0}{2}}} \frac{i^i \alpha^i q^i}{i!} (LN_i R_1)_{n,l,m}^{n'-n, l'-l} \frac{\delta_{mm'}}{b(n'+l'+1)} \\
 &= \sum_{n,l,m,n',l'} c_{n',l',m'}^{\nu' \underline{K}'} c_{n,l,m}^{\nu \underline{K}} \sum_{\substack{i \geq \frac{i_0}{2} \\ \frac{i}{2} \geq \frac{i_0}{2}}} \frac{i^i \alpha^i q^i}{i!} \frac{(LN_i R_1)_{n,l,m}^{n'-n, l'-l}}{b(n'+l'+1)}. \quad (4.18)
 \end{aligned}$$

4.1.2. Konvergenzradius und Padé-Approximation

Die im Unterabschnitt 4.1.1 verwendete Taylorreihe der Matrixelemente in der Coulomb-Sturmschen Basis hat nur einen endlichen Konvergenzradius. Um sich das klar zu machen, betrachten wir als einfaches Beispiel den Grundzustand $n = n' = l = l' = m = m' = 0$. Wir haben zum einen

$$\begin{aligned}
 \langle 000 | e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} | 000 \rangle &= \int U_{00}^*(r) Y_{00}^*(\theta, \phi) e^{iqr \cos \theta} U_{00}(r) Y_{00}(\theta, \phi) d^3r \\
 &= \frac{4}{b^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{2r}{b}} e^{iqr \cos \theta} \left| L_0^1 \left(\frac{2r}{b} \right) \right|^2 |Y_{00}(\theta, \phi)|^2.
 \end{aligned}$$

Nun ist

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad L_0^1 = 1, \quad (4.19)$$

und mit der Substitution $u = \cos \theta$ erhält man

$$\begin{aligned}
 \langle 000 | e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} | 000 \rangle &= \frac{4}{b^3} \frac{2\pi}{4\pi} \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{2r}{b}} \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{iqr \cos \theta} \\
 &= \frac{2}{b^3} \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{2r}{b}} \int_{-1}^1 du e^{iqr u} \\
 &= \frac{2}{b^3} \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{2r}{b}} \frac{1}{iqr} (e^{iqr} - e^{-iqr}) \\
 &= \frac{2}{iqb^3} \left[\int_0^\infty dr r e^{-\left(\frac{2}{b} - iq\right)r} - \int_0^\infty dr r e^{-\left(\frac{2}{b} + iq\right)r} \right] \\
 &= \frac{2}{iqb^3} \left[\frac{1}{\left(\frac{2}{b} - iq\right)} \int_0^\infty dr e^{-\left(\frac{2}{b} - iq\right)r} - \frac{1}{\left(\frac{2}{b} + iq\right)} \int_0^\infty dr e^{-\left(\frac{2}{b} + iq\right)r} \right] \\
 &= \frac{2}{iqb^3} \left(\frac{8 \frac{iq}{b}}{\left(\frac{4}{b^2} + q^2\right)^2} \right) \\
 &= \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{4} b^2 q^2\right)^2}. \quad (4.20)
 \end{aligned}$$

Diese rationale Funktion von q hat Pole in der komplexen Ebene, welche bei $q = \frac{2i}{b}$ liegen. Eine Taylorentwicklung um den Ursprung kann also nur auf einer Scheibe mit einem Radius $|q| < \frac{2}{b}$ konvergieren. Das gleiche Ergebnis liefert auch die Betrachtung der Taylorreihe. Man berechnet wieder mit $u = \cos \theta$:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{n!} \langle 000 | (i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})^n | 000 \rangle &= \frac{i^n}{n!} \frac{4}{b^3} \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{2r}{b}} \int_0^\pi d\theta \sin \theta q^n r^n \cos^n \theta \\
 &= \frac{1}{b^3} \frac{2i^n}{n!} \int_0^\infty dr r^{n+2} e^{-\frac{2r}{b}} \int_{-1}^1 du u^n q^n \\
 &= \frac{1}{b^3} \frac{2i^n}{n!} \int_0^\infty dr r^{n+2} e^{-\frac{2r}{b}} \frac{1}{n+1} (1 - (-1)^{n+1}) q^n \\
 &= \frac{1}{b^3} \frac{2i^n}{(n+1)!} (1 + (-1)^n) q^n \int_0^\infty dr r^{n+2} e^{-\frac{2r}{b}} \\
 &\stackrel{(z=\frac{2r}{b})}{=} \frac{1}{b^3} \frac{2i^n}{n!} (1 + (-1)^n) \frac{b^{n+3}}{2^{n+3}} q^n \int_0^\infty dz z^{n+2} e^{-z} \\
 &= \frac{b^n i^n q^n (1 + (-1)^n)}{2^{n+2} (n-1)!} (n+2)! . \tag{4.21}
 \end{aligned}$$

Für ungerade n verschwindet der Term. Für gerades n hingegen hat man

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{n!} \langle 000 | (iqr)^n | 000 \rangle &= \frac{(-1)^{\frac{n}{2}} b^n (n+2) q^n}{2^{n+1}} \\
 &= (-1)^{\frac{n}{2}} \left(\frac{n}{2} + 1 \right) \left(\left(\frac{bq}{2} \right)^2 \right)^{\frac{n}{2}} . \tag{4.22}
 \end{aligned}$$

Vergleich mit Gleichung (4.17) liefert schließlich für gerade i :

$$(LN_i R)_{0,0,0}^{0,0} = \frac{i! (i+2)}{2^{i+1}} . \tag{4.23}$$

Für ungerade i verschwindet der Koeffizient. Man sieht sowohl in Gleichung (4.20) als auch in Gleichung (4.21), dass es einen endlichen Konvergenzradius gibt, der sich aus der Bedingung

$$\left| \frac{bq}{2} \right| < 1 \Leftrightarrow |q| < \left| \frac{2}{b} \right| . \tag{4.24}$$

ergibt.

Padé-Approximation

Um die Matrixelemente auch in Parameterbereichen berechnen zu können, wo die Reihe divergiert, können die Summanden der Taylorreihe für eine Padé-Approximation [27]

4.2. Zweiter Ansatz mit Vernachlässigung der Schwerpunkt-Relativbewegung-Kopplung

verwendet werden. Während die Taylorreihe ausserhalb des Konvergenzradius divergiert, können die Koeffizienten c_k der Potenzreihe

$$f(x) = \sum_{k \geq 0} c_k x^k \quad (4.25)$$

auch dazu verwendet werden, die Funktion durch eine rationale Funktion statt durch ein Polynom anzunähern. Der *Padé-Approximant* einer vorgegebenen Ordnung ist diejenige rationale Funktion

$$R(x) = \frac{\sum_{k=0}^M a_k x^k}{1 + \sum_{k=1}^N b_k x^k}, \quad (4.26)$$

deren Potenzreihenentwicklung mit der Potenzreihe der zu nähernden Funktion bis zur höchsten Ordnung übereinstimmt [27]. Die Koeffizienten a_k, b_k sind aus den Koeffizienten c_k bestimmbar. In vielen Fällen wird dieser Ansatz dann in einem größerem Gebiet konvergieren. Wie im obigen Beispiel zu sehen war, ist das hier ein guter Ansatz, da die Matrixelemente rationale Funktionen in q sind.

Numerische Grenzen des Ansatzes

Diese Herangehensweise, die Energieverschiebungen in Kupferoxydul zu berechnen wird ab dieser Stelle nicht weiter verfolgt. Die Gründe dafür sollen hier kurz dargelegt werden. Das Hauptproblem mit diesem Ansatz besteht in der q -Abhängigkeit der Matrixelemente. Der Ausdruck (4.1) verlangt, dass die Matrixelemente über q integriert werden. Hierbei ist zu beachten, dass in

$$\langle \nu \underline{K} + \underline{q} | e^{i \alpha \underline{q} \cdot \underline{r}} | \nu' \underline{K} \rangle \quad (4.27)$$

nicht nur die Exponentialfunktion, sondern auch der Bra-Basisvektor eine q -Abhängigkeit trägt. Das bedeutet, dass die Koeffizienten in Gleichung (4.7) q -abhängig sind. Diese sind jedoch nur numerisch bekannt. Zur Auswertung des Integrals ist es also notwendig, entweder sämtliche Koeffizienten für alle Werte des Vektors q in der Integration zwischenspeichern, oder aber für jeden q -Schritt in der Integration die Diagonalisierung bei festem q zu wiederholen. Beide Möglichkeiten stoßen an die Grenzen des numerisch Möglichen. Zusammen mit den Schwierigkeiten, die sich auch bei den anderen Schritten der Berechnung noch ergeben, ist dieser Ansatz zu aufwendig, um ihn im Rahmen dieser Masterarbeit zu Ende zu führen.

4.2. Zweiter Ansatz mit Vernachlässigung der Schwerpunkt-Relativbewegung-Kopplung

Die Hauptproblematik des ersten Ansatzes bestand in der q -Abhängigkeit der Basisvektoren. Das Problem ist die Kopplung der Schwerpunktsbewegung an die Relativbewegung des Elektron-Loch-Paares, die sich im Magnetfeld ergibt. Der Schrödingergleichung

lautet

$$\begin{aligned} \left(E_g + \frac{1}{M}(-K_1y + K_2x)B - \frac{1}{2\mu}\Delta + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) BL_z \right. \\ \left. + \frac{1}{8\mu}B^2(x^2 + y^2) - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{1}{r} - E \right) Y = 0 \end{aligned} \quad (4.28)$$

mit der Wellenfunktion Y , der Bandlücke E_g , dem Wellenvektor der Schwerpunktsbewegung \underline{K} , dem Drehimpulsoperator in z -Richtung L_z und dem Magnetfeld B . m_e und m_h sind die effektiven Massen des Elektrons respektive des Lochs, M bezeichnet die Gesamtmasse und μ die reduzierte Masse. Die Kopplung der Relativbewegung an die Schwerpunktsbewegung ergibt sich durch den Term

$$\frac{1}{M}(-K_1y + K_2x)B = \frac{1}{M}(\underline{B} \times \underline{K}) \cdot \underline{r} =: F_{\text{kin}} \cdot \underline{r}. \quad (4.29)$$

Er kann als ein durch die Schwerpunktsbewegung induzierter, effektiver Stark-Effekt interpretiert werden. Im Folgenden werden wir eine drastische Vereinfachung treffen und diesen Term vernachlässigen. Die Effekte dieses Terms werden später im Rahmen einer anderen Herangehensweise untersucht. Es wird sich herausstellen, dass selbst mit dieser Näherung die Berechnung der Verschiebungen immer noch auf große Probleme führt.

Prinzipiell erfolgt die Berechnung der Korrektur nun ähnlich wie im ersten Ansatz. Der Parameter b der Sturmischen Basis kann hier so gewählt werden, dass die Wellenfunktionen mit den Wasserstoffwellenfunktionen für eine feste Hauptquantenzahl übereinstimmt:

$$b = (n + l + 1)a_{exc}, \quad (4.30)$$

wobei wir hier den Exzitonradius a_{exc} verwenden. n bezeichnet hier nicht die Haupt-, sondern die radiale Quantenzahl. Für diese Wellenfunktionen können die Matrixelemente (4.1.1) analytisch bestimmt werden. Da somit die Problematik des ersten Ansatzes herausfällt, ist die Berechnung des Integrals über \underline{q} hier deutlich einfacher durchführbar.

4.2.1. Berechnung der Verschiebungen

Das Vorgehen ist sehr ähnlich zum Vorgehen in Referenz [28]. Zunächst trennen wir im Integral über \underline{q} den Winkelanteil vom radialen Anteil,

$$\begin{aligned} \Delta_{\nu_1\nu_20} &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{s,\gamma} \int_0^{q_{\text{Br}}} \Lambda_s(q, \gamma, \nu_2, \nu_1) \\ &\times \left[(n_s(q, T) + 1) \mathcal{P} \left(\frac{1}{E_{\nu_10} - E_{\nu_2q} - \hbar\omega_s(\underline{q})} \right) + n_s(q, T) \mathcal{P} \left(\frac{1}{E_{\nu_10} - E_{\nu_2q} + \hbar\omega_s(\underline{q})} \right) \right] dq, \end{aligned} \quad (4.31)$$

4.2. Zweiter Ansatz mit Vernachlässigung der Schwerpunkt-Relativbewegung-Kopplung

q_{Br} bezeichne dabei die Grenze der ersten Brillouin-Zone. Da wir sowohl für akustische, als auch für optische Phononen eine winkelunabhängige Dispersion annehmen, kann in der Bose-Einstein-Verteilung q statt \underline{q} geschrieben werden. Die Integration über die Winkel steckt in der Größe

$$\Lambda_s(q, \gamma, \nu_2, \nu_1) = \int_0^\pi dq_\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} dq_\phi \times [D_{cc}^s q_e(\underline{q}, \gamma \nu_2) - D_{vv}^s q_h(\underline{q}, \gamma \nu_2)] [D_{cc}^s q_e^*(\underline{q}, \gamma \nu_1) - D_{vv}^s q_h^*(\underline{q}, \gamma \nu_1)]. \quad (4.32)$$

Die effektiven Ladungen sind durch Matrixelemente gegeben, z.B.

$$q_e(\underline{q}, \gamma \nu_1) = \langle \gamma | e^{i \frac{m_h}{M} \underline{q} \cdot \underline{r}} | \nu_1 \rangle. \quad (4.33)$$

Die Zustände lassen sich in der Coulomb-Sturmschen Basis entwickeln,

$$\begin{aligned} |\nu_1\rangle &= \sum_{n,l,m} c_{n,l,m}^{\nu_1} |n, l, m\rangle, & |\nu_2\rangle &= \sum_{n_1, l_1, m_1} c_{n_1, l_1, m_1}^{\nu_2} |n_1, l_1, m_1\rangle, \\ |\gamma\rangle &= \sum_{n', l', m'} c_{n', l', m'}^\gamma |n', l', m'\rangle \quad \text{bzw.} \quad |\gamma\rangle &= \sum_{n'_1, l'_1, m'_1} c_{n'_1, l'_1, m'_1}^\gamma |n'_1, l'_1, m'_1\rangle, \end{aligned} \quad (4.34)$$

sodass man $\Lambda_s(q, \gamma, \nu_2, \nu_1)$ wie folgt schreiben kann:

$$\begin{aligned} \Lambda_s(q, \gamma, \nu_2, \nu_1) &= \sum_{n,l,m} \sum_{n_1, l_1, m_1} \sum_{n', l', m'} \sum_{n'_1, l'_1, m'_1} c_{n,l,m}^{\nu_1*} c_{n_1, l_1, m_1}^{\nu_2} c_{n', l', m'}^{\gamma*} c_{n'_1, l'_1, m'_1}^\gamma \\ &\times \int_0^{2\pi} dq_\phi \int_0^\pi dq_\theta \sin q_\theta [D_{cc}^s q_e^*(\underline{q}, (n' l' m')(n l m)) - D_{vv}^s q_h^*(\underline{q}, (n' l' m')(n l m))] \\ &\times [D_{cc}^s q_e(\underline{q}, (n'_1 l'_1 m'_1)(n_1 l_1 m_1)) - D_{vv}^s q_h(\underline{q}, (n'_1 l'_1 m'_1)(n_1 l_1 m_1))] \\ &=: \sum_{\substack{n,l,m \\ n_1, l_1, m_1}} \sum_{\substack{n', l', m' \\ n'_1, l'_1, m'_1}} c_{n,l,m}^{\nu_1*} c_{n_1, l_1, m_1}^{\nu_2} c_{n', l', m'}^{\gamma*} c_{n'_1, l'_1, m'_1}^\gamma \tilde{\Lambda}_s(\underline{q}, (n l m)(n_1 l_1 m_1)(n_1 l_1 m_1)(n'_1 l'_1 m'_1)). \end{aligned} \quad (4.35)$$

Die Matrixelemente der Form $q_e(\underline{q}, (n'_1 l'_1 m'_1)(n_1 l_1 m_1))$ lassen sich für den Fall, dass der Vektor \underline{q} entlang der z -Achse orientiert ist, $\underline{q} = q \underline{e}_z$, mit einem Computeralgebrasystem exakt berechnen. Um das verwenden zu können, beachtet man, dass sich die Kugelflächenfunktionen zu einem festen l nach einer $2l + 1$ -dimensionalen Darstellung der Raumdrehungen transformiert [26],

$$\mathcal{D}(q_\alpha, q_\theta, q_\phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \sum_{m'=-l}^l Y_{lm'}(u_\theta, u_\phi) D_{mm'}^l(q_\alpha, q_\theta, q_\phi), \quad (4.36)$$

4. Energieverschiebungen in Kupferoxydul

wobei u_θ und u_ϕ sich als die Winkelkomponenten von $A^T \underline{r}$ ergeben, wenn

$$A^T \underline{q} = q \underline{e}_z \quad (4.37)$$

gilt. Mit den Eigenschaften der Matrizen D^l lässt sich folgender Ausdruck für die $\tilde{\Lambda}_s(q, \gamma, \nu_2, \nu_1)$ finden [26, 28]:

$$\begin{aligned} & \tilde{\Lambda}_s(\underline{q}, (nlm)(n_1 l_1 m_1)(n' l' m')(n'_1 l'_1 m'_1)) \\ &= \sum_{u=\max(|l'-l|, |l'_1-l_1|)}^{\min(l'+l, l'_1+l_1)} \sum_{a_1=-\min(l', l)}^{\min(l', l)} \sum_{a_3=-\min(l'_1, l_1)}^{\min(l'_1, l_1)} 4\pi(2u+1) \delta_{(m+m')(m_1+m'_1)} \\ & \quad \times \begin{pmatrix} l'_1 & l_1 & u \\ m'_1 & m_1 & -(m'_1+m_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l & u \\ m' & m & -(m'+m) \end{pmatrix} \\ & \quad \times \begin{pmatrix} l'_1 & l_1 & u \\ a_1 & a_3 & -(a_1+a_3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l & u \\ a_3 & a_1 & -(a_1+a_3) \end{pmatrix} \\ & \quad \times (D_{cc}^s q_e^*(q \underline{e}_z, (n l a_1)(n' l' a_1)) - D_{cc}^s q_h^*(q \underline{e}_z, (n l a_1)(n' l' a_1))) \\ & \quad \times (D_{cc}^s q_e(q \underline{e}_z, (n'_1 l'_1 a_3)(n_1 l_1 a_3)) - D_{cc}^s q_h(q \underline{e}_z, (n'_1 l'_1 a_3)(n_1 l_1 a_3))) . \end{aligned} \quad (4.38)$$

Hierbei bezeichnet

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

die $3j$ -Symbole [26]. Als nächstes betrachten wir die Auswertung des Hauptwertintegrals über q . Man verwendet die Relation

$$\mathcal{P} \left(\frac{1}{x} \right) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R} \setminus [-\epsilon, \epsilon]} \frac{1}{E} \delta(E-x) dE \quad (4.40)$$

zusammen mit

$$\delta(E(q) - E_0) = \sum_i \frac{1}{\left| \frac{dE}{dq} \right|} \delta(q - q_i). \quad (4.41)$$

Man wertet zuerst die q -Integration aus, indem man für jedes feste E jene Werte $q_i = q_i(E)$ bestimmt, für welche der Nenner in Gleichung (4.31) verschwindet. Anschließend ist das Integral über E mit Hilfe einer Gauß-Legendre-Quadratur lösbar [28].

Tabelle 4.1.: Materialparameter von Kupferoxydul [29]

Bandlücke	$E_g = 2,17208 \text{ eV}$
Elektronenmasse	$m_e = 0,99m_0$
Dielektrizitätskonstante	$\epsilon = 7,5$
Spin-Bahn-Kopplungskonstante	$\Delta = 0,131 \text{ eV}$
Luttingerparameter	$\gamma_1 = 1,76$
	$\gamma_2 = 0,7532$
	$\gamma_3 = -0,3668$
	$\kappa = -0,5$
g -Faktor des Elektrons im Leitungsband	$g_c = 2,1$
g -Faktor des Lochs im Valenzband	$g \approx 2$

4.2.2. Ergebnisse und Diskussion

Die Formel (3.137) für die Verschiebungen ist nur der erste Term der Formel von Toyozawa (siehe Abschnitt 2.6.1). Für die Herleitung beider Formeln wurde angenommen, dass die Energieniveaus des ungestörten Exzitonsystems nicht entartet sind. Dennoch wurde in der Vergangenheit Toyozawas Theorie bereits erfolgreich auf ein einfaches wasserstoffartiges Modell eines Exzitons ohne Magnetfeld, also mit der bekannten Entartung, angewandt [28], wobei dort jedoch das Hauptaugenmerk auf den Linienverbreiterungen lag. In einem ersten Versuch wollen wir daher untersuchen, ob sich hier sinnvolle Korrekturen für die Energieaufspaltung der Exzitonenniveaus ohne Magnetfeld ergeben. Wir berechnen die Korrektur, die sich aus (2.135) für die Exzitonenzustände zur Hauptquantenzahl $N = n + l + 1 = 5$ ergeben. Die verwendeten Materialparameter in Gleichung (4.28) sind Tabelle 4.1 zu entnehmen. Hierzu wird nicht nur die Verschiebung berechnet, sondern in einem zweiten Schritt noch eine Näherung für die Position des Absorptionsmaximums in der zugehörigen Lorentzkurve bestimmt, indem die Nullstelle des Terms $\hbar\omega - \tilde{E}_{\nu 0}(\omega)$ in Formel (2.134) berechnet wird. Die auftretende Summe wird bei einer passenden Hauptquantenzahl N_{\max} abgeschnitten, mit der Hoffnung, dass für ein genügend hoch gewählten Abschneidewert die Summe bereits auskonvergiert ist. Leider stellt sich heraus, dass für die numerisch durchführbaren Werte von N_{\max} noch keine hinreichend gute Konvergenz erreicht ist, wie in Abbildung 4.2 und 4.3 zu sehen ist. Zunächst fällt auf, dass die Energieverschiebungen für alle betrachteten Niveaus eine große negative Komponente haben, sodass man eine kollektive Verschiebung zu niedrigeren Energien erhält. Diese Verschiebung ist physikalisch nicht relevant, ähnlich wie die bloße Verschiebung der Energieniveaus, die sich für das einfache Modell in Abschnitt 3.5 ergab. Zusätzlich hat sie keinen Einfluss auf die Nächste-Nachbar-Verteilung. Für uns interessant ist die Aufspaltung der Zustände. Der Vergleich mit Literaturwerten der Energieaufspaltung bei verschwindendem Magnetfeld [30, 31] zeigt jedoch schnell, dass die Werte bei den hier betrachteten niedrigen Abschneidewerten von N_{\max} noch zu groß sind, um als sinnvoll erachtet zu werden: Aus [30] entnimmt man für die gelbe Serie in

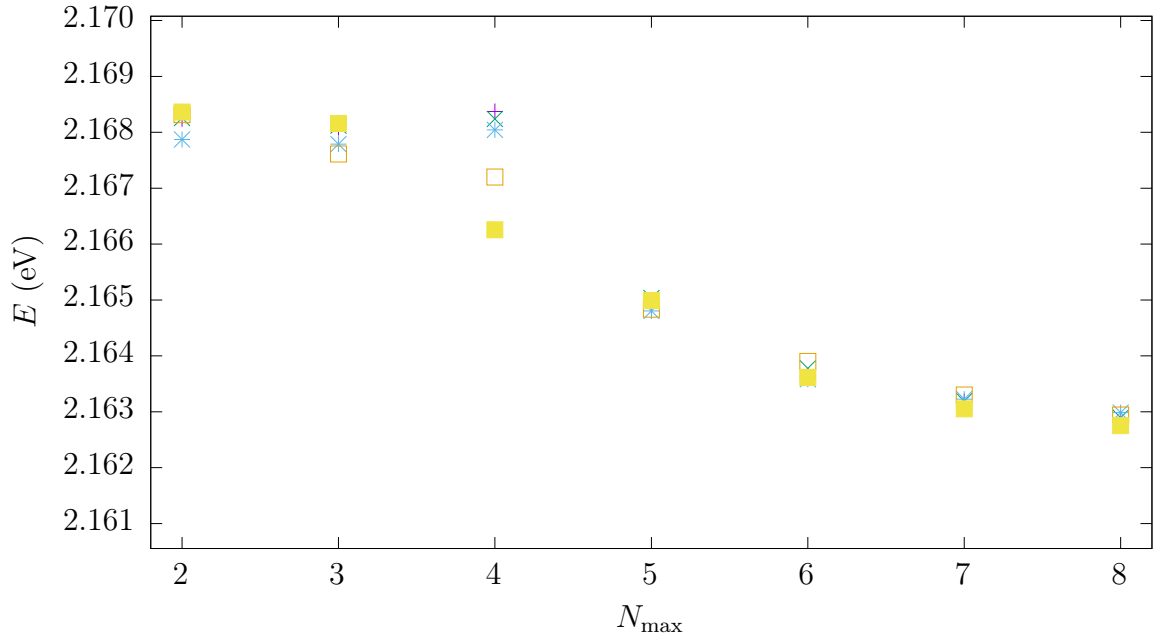


Abbildung 4.2.: Konvergenzverhalten der Energieeigenwerte ohne Magnetfeld. Numerisch bestimmte Positionen der Energieniveaus in Abhängigkeit von N_{\max} zu $N = 5$ mit $m = 0$, die fünf Linien gehören also zu je einem Wert der Drehimpulsquantenzahl l .

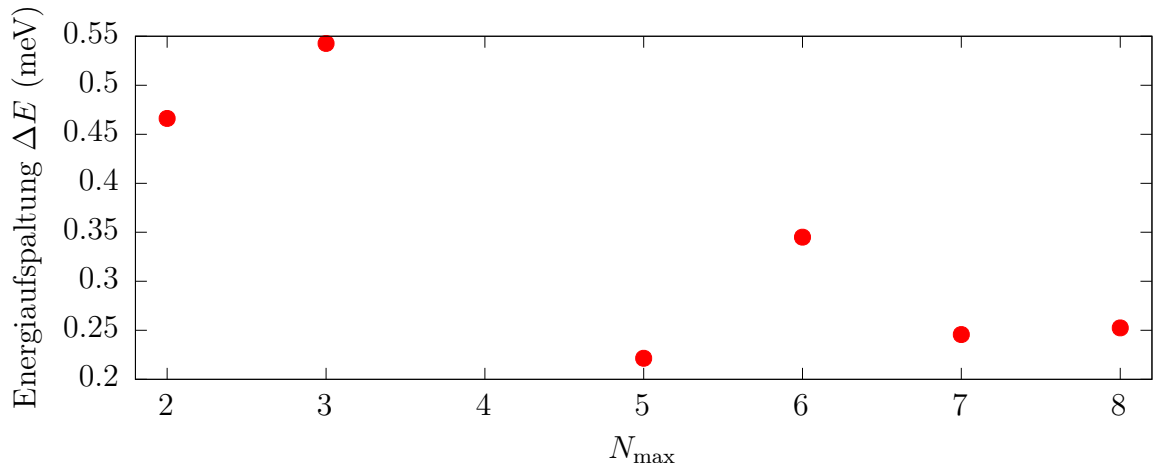


Abbildung 4.3.: Das Konvergenzverhalten der Aufspaltungen ohne Magnetfeld. Für zunehmendes N_{\max} nimmt die Aufspaltung ab. Das Verhalten zeigt jedoch zu große Schwankungen, um eine Extrapolation durchzuführen. Der Wert für $N_{\max} = 4$ ist $\Delta E = 2,095 \text{ meV}$ und ist hier nicht gezeigt.

4.2. Zweiter Ansatz mit Vernachlässigung der Schwerpunkt-Relativbewegung-Kopplung

Kupferoxydul für $N = 5$ eine Aufspaltung in der Größenordnung von $\Delta E \approx 0,5 \text{ meV}$. Ein Großteil dieser Aufspaltung ist allerdings auch schon durch den Einfluss der Bandstruktur bedingt [31]. Die Abweichungen von Theorie zu Experiment, die sich bei Berücksichtigung der Bandstruktur ohne Phononen ergeben, sind sehr viel kleiner, als die hier berechneten [31].

In Abbildung 4.3 sind nur die Aufspaltungen für verschiedene Werte von N_{\max} aufgetragen. Man kann einen sinkenden Trend erkennen. Ein Ansatz, aus den vorhandenen Ergebnissen vielleicht doch noch sinnvolle Aufspaltungen zu gewinnen besteht darin, die vorhandenen Werte für größere N_{\max} zu extrapolieren. Die wenigen vorhandenen Datenpunkte lassen jedoch leider keinen eindeutigen Fit zu, wie er beispielsweise in einer ähnlichen Situation in [28] zu finden ist, vergleiche Tabelle 4.2. Eine höhere Genauigkeit der Extrapolation könnte erreicht werden, wenn man zusätzlich Datenpunkte zu höheren N_{\max} ausrechnet. Die Rechendauer hierfür steigt jedoch mit wachsendem N_{\max} an und ist bereits für die hier verwendeten Werte teilweise von der Größenordnung mehrerer Tage. Es scheint also, dass das hier vorgestellte Verfahren erst durch eine verbesserte Numerik umsetzbar wird.

4. Energieverschiebungen in Kupferoxydul

Tabelle 4.2.: Verschiedene Ansätze, die Daten aus Abbildung 4.2 zu extrapolieren. Gefittet werden die Punkte zu $N_{\max} = 5$ bis $N_{\max} = 8$. Fitparameter sind b und c .

Fitfunktion	Extrapolierte Energieniveaus	Extrapolierte Aufspaltung
$E(N_{\max}) = E_{\infty} + \frac{b}{N_{\max}^2}$	$E_{l=0} = 2,161462 \text{ eV}$ $E_{l=1} = 2,161418 \text{ eV}$ $E_{l=2} = 2,161706 \text{ eV}$ $E_{l=3} = 2,161720 \text{ eV}$ $E_{l=4} = 2,161194 \text{ eV}$	$\Delta E = 0,526 \text{ meV}$
$E(N_{\max}) = E_{\infty} + \frac{b}{N_{\max}}$	$E_{l=0} = 2,159327 \text{ eV}$ $E_{l=1} = 2,159150 \text{ eV}$ $E_{l=2} = 2,159815 \text{ eV}$ $E_{l=3} = 2,159702 \text{ eV}$ $E_{l=4} = 2,158836 \text{ eV}$	$\Delta E = 0,979 \text{ meV}$
$E(N_{\max}) = E_{\infty} + be^{-cN_{\max}}$	$E_{l=0} = 2,162762 \text{ eV}$ $E_{l=1} = 2,162638 \text{ eV}$ $E_{l=2} = 2,162924 \text{ eV}$ $E_{l=3} = 2,162323 \text{ eV}$ $E_{l=4} = 2,162555 \text{ eV}$	$\Delta E = 0,601 \text{ meV}$
$E(N_{\max}) = E_{\infty} + \frac{b}{N_{\max}^c}$	$E_{l=0} = 2,162626 \text{ eV}$ $E_{l=1} = 2,162401 \text{ eV}$ $E_{l=2} = 2,162835 \text{ eV}$ $E_{l=3} = 2,161651 \text{ eV}$ $E_{l=4} = 2,162364 \text{ eV}$	$\Delta E = 1,184 \text{ meV}$

4.2. Zweiter Ansatz mit Vernachlässigung der Schwerpunkt-Relativbewegung-Kopplung

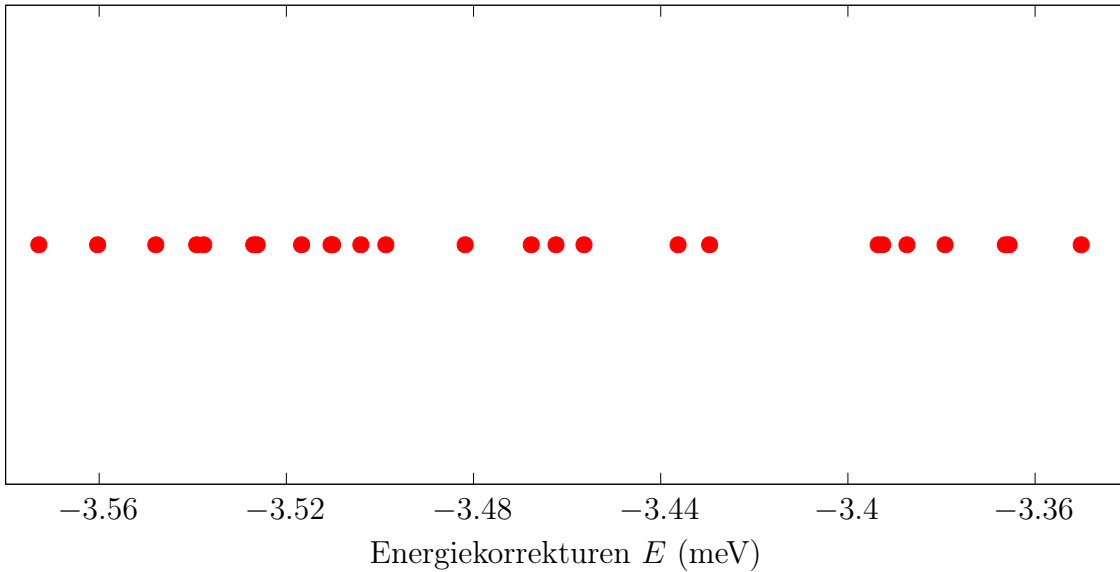


Abbildung 4.4.: Korrekturen zu den $n = 5$ Energieniveaus mit Magnetfeld $B = 2,82$ T bei $N_{\max} = 5$. Aus der Aufspaltung der Korrekturen ergibt sich die relative Verschiebung der Energieniveaus. Hier erhält man eine durch die Phononen bedingte Aufspaltung von $\Delta E = 0,223$ meV. Es ergibt sich das selbe Problem wie oben: Vergleich mit den Ergebnissen in [31] zeigt, dass diese Aufspaltung zu groß ist.

Hinzufügen eines Magnetfeldes

Das Scheitern des Ansatzes ohne Magnetfeld wirft die Frage auf, ob vielleicht die Entartung der Zustände zum Versagen der Theorie führt. Um dies zu überprüfen wird die Berechnung der Verschiebungen analog zum oberen Fall noch einmal mit einem Magnetfeld von $B = 2,82$ T wiederholt. Die Verschiebungen sind in Abbildung 4.4 für $N_{\max} = 5$ graphisch dargestellt. Man erhält das selbe Problem wie oben, da hier die Berechnung numerisch noch aufwendiger ist: Für die sinnvoll zu berechnenden Werte von N_{\max} ist noch keine Konvergenz eingetreten. Es fällt jedoch auf, dass die Aufspaltung kleiner ist, als für den selben Wert von $N_{\max} = 5$ ohne Magnetfeld. Möglicherweise ist das ein Hinweis darauf, dass das Aufheben der Entartung hier das Konvergenzverhalten verbessert.

5. Einfluss eines Bewegungs-Stark-Effektes auf die Levelstatistik

Um die experimentellen Befunde von Aßmann *et al.* [7] zu verstehen, soll in diesem Kapitel zunächst eine kurze Zusammenstellung der Grundlagen der Theorie der Zufallsmatrizen erfolgen. In diesem Zusammenhang werden dann die Erkenntnisse aus dem Experiment von Aßmann *et al.* kurz dargestellt. Schließlich finden wir über die Berücksichtigung eines Bewegungs-Stark-Effektes eine mögliche Erklärung für das Auftreten der GUE-Verteilung in der Levelstatistik von Rydbergexzitonen in Kupferoxydul [29].

5.1. Die Theorie der Zufallsmatrizen

Die Theorie der Zufallsmatrizen ist ein Ansatz zur Beschreibung quantenmechanischer Systeme, die im klassischen Limes chaotisches Verhalten zeigen. Die Problematik bei der quantenmechanischen Verallgemeinerung klassischer Chaostheorie besteht darin, dass das Konzept der Trajektorie in der Quantenmechanik seine Bedeutung verliert. Die Beschreibung über sensitive Abhängigkeit von Anfangsbedingungen und den Ljapunow-Exponenten wird somit unmöglich [10].

5.1.1. Klassisches Chaos

In der klassischen Mechanik wird Chaos häufig über die sensitive Abhängigkeit der Trajektorie von den Anfangsbedingungen definiert. Liegt chaotisches Verhalten vor, so trennen sich anfänglich im Phasenraum benachbarte Trajektorien exponentiell schnell. Im Folgenden werde ein konservatives System betrachtet. Es sei [8]

$$\underline{\gamma} = \begin{pmatrix} \underline{q} \\ \underline{p} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{2N} \quad (5.1)$$

der Phasenraumvektor für ein N -dimensionales System. Die klassische Bewegungsgleichung kann geschrieben werden als [8]

$$\dot{\underline{\gamma}} = \mathcal{J} \underline{\nabla}_{\underline{\gamma}} H \quad (5.2)$$

mit der symplektischen Matrix

$$\mathcal{J} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{1} \\ -\mathbb{1} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

und der klassischen Hamiltonfunktion H . Wir sind an dem Verhalten nahe benachbarter Trajektorien interessiert, daher betrachten wir das linearisierte Verhalten der Abweichung $\Delta\underline{\gamma}(t)$ von einer gegebenen Trajektorie, häufig von einem Fixpunkt [8, 9]:

$$\Delta\underline{\gamma}(t) = \mathcal{M}(t,0)\Delta\underline{\gamma}(0). \quad (5.4)$$

Hierbei ist $\mathcal{M}(t,0)$ die Monodromiematrix oder Stabilitätsmatrix. Sie ist ein Element der symplektischen Gruppe und erfüllt [8]

$$\mathcal{M}^T \mathcal{J} \mathcal{M} = \mathcal{J}. \quad (5.5)$$

Daraus ergibt sich eine wichtige Eigenschaft hinsichtlich der Eigenwerte. Es gilt [8]

$$\lambda \in \text{Spec}(\mathcal{M}) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda} \in \text{Spec}(\mathcal{M}), \quad (5.6)$$

wobei zu den beiden Eigenwerten verschiedene Eigenvektoren gehören. Die Eigenwerte treten also immer in Paaren auf. Es folgt

$$\det(\mathcal{M}) = \prod_{i=1}^N \lambda_i \frac{1}{\lambda_i} = 1. \quad (5.7)$$

\mathcal{M} ist Lösung der Differentialgleichung [8]

$$\frac{d}{dt} \mathcal{M}(t,0) = \mathcal{J} \nabla_{\underline{\gamma}}^2 H \mathcal{M}(t,0), \quad \mathcal{M}(0,0) = \mathbb{1}. \quad (5.8)$$

Es sei nun

$$\|\mathcal{M}\| = \sup_i |\lambda_i| \quad (5.9)$$

der größte Absolutwert aller Eigenwerte. Der Ljapunow-Exponent L ist definiert als [8, 9]

$$L = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln (\|\mathcal{M}(t,0)\|). \quad (5.10)$$

Es folgt, dass sich die Abweichung für große Zeiten wie

$$|\Delta\underline{\gamma}(t)| \approx e^{Lt} |\Delta\underline{\gamma}(0)| \quad (5.11)$$

verhält. Für einen positiven Ljapunow-Exponenten trennen sich also anfänglich benachbarte Trajektorien exponentiell und das Verhalten des Systems ist auf lange Zeiten nicht vorhersagbar. Ist L hingegen Null, so trennen sie sich höchstens algebraisch.

5.1.2. Quantenchaos

Die oben skizzierte Charakterisierung von chaotischem Verhalten ist in der Quantenmechanik nicht mehr gültig [8, 10]. Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (5.12)$$

ist die Idee einer Trajektorie nicht mehr wohldefiniert. Es muss also eine alternative Beschreibung irregulären Verhaltens gefunden werden.

Quantenmechanische Spektren und Nächste-Nachbar-Verteilung

Man betrachtet die Eigenwertspektren quantenmechanischer Hamiltonoperatoren. Die Grundidee kann anhand eines einfachen Modells mit einem zweidimensionalen Hamiltonoperator erläutert werden [8–10]:

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}. \quad (5.13)$$

Das charakteristische Polynom lautet

$$\chi(E) = E^2 - (H_{11} + H_{22})E + (H_{11}H_{22} - |H_{12}|^2). \quad (5.14)$$

Die Eigenwerte berechnet man zu

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \frac{\sqrt{\Delta}}{2} \quad (5.15)$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta &= H_{11}^2 + H_{22}^2 + 2H_{11}H_{22} - 4H_{11}H_{22} + 4|H_{12}|^2 \\ &= (H_{11} - H_{22})^2 + 4\operatorname{Re}(H_{12})^2 + 4\operatorname{Im}(H_{12})^2. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Nehmen wir nun an, dass die Komponenten des Hamiltonoperators von einem externen Parameter λ abhängen, beispielsweise einem äußeren Magnetfeld. Unter welchen Umständen kann es bei Variation des Parameters zu Entartung der Energiewerte kommen? Wir unterscheiden drei Fälle.

1. Es findet keine Wechselwirkung zwischen den Energieniveaus statt und das Nichtdiagonalelemente H_{12} verschwindet. Dann gilt

$$\Delta(\lambda) = (H_{11}(\lambda) - H_{22}(\lambda))^2 \stackrel{!}{=} 0. \quad (5.17)$$

Es handelt sich um eine Gleichung mit einer Unbekannten. Im Allgemeinen wird es also einen Wert λ_0 geben, für welchen Δ verschwindet und die Energieniveaus entartet sind [8, 9].

2. Die Nichtdiagonalelemente verschwinden nicht, der Hamiltonoperator ist reell.

$$\Delta(\lambda) = (H_{11}(\lambda) - H_{22}(\lambda))^2 + 4H_{12}(\lambda)^2 \stackrel{!}{=} 0 \quad (5.18)$$

Diese Gleichung hat im Allgemeinen keine Lösung, da die beiden quadrierten Terme unabhängig voneinander verschwinden müssen. Es wären mindestens zwei Parameter notwendig, um eine Entartung zu erzwingen [8, 9].

3. Die Nichtdiagonalelemente verschwinden nicht, der Hamiltonoperator ist komplex.

$$\Delta(\lambda) = (H_{11}(\lambda) - H_{22}(\lambda))^2 + 4\text{Re}(H_{12}(\lambda))^2 + 4\text{Im}(H_{12}(\lambda))^2 \stackrel{!}{=} 0 \quad (5.19)$$

Hier sind es nun sogar drei Terme, die verschwinden müssen. Eine Entartung ist also noch unwahrscheinlicher [8].

Trägt man die Energiewerte über den Kontrollparameter auf, so gibt es im ersten Fall einen Schnittpunkt. In den anderen Fällen gibt es im Allgemeinen nur einen Parameterwert, bei welchem der Abstand der Linien minimal wird. Man spricht von einer *vermiedenen Kreuzung* [8–10].

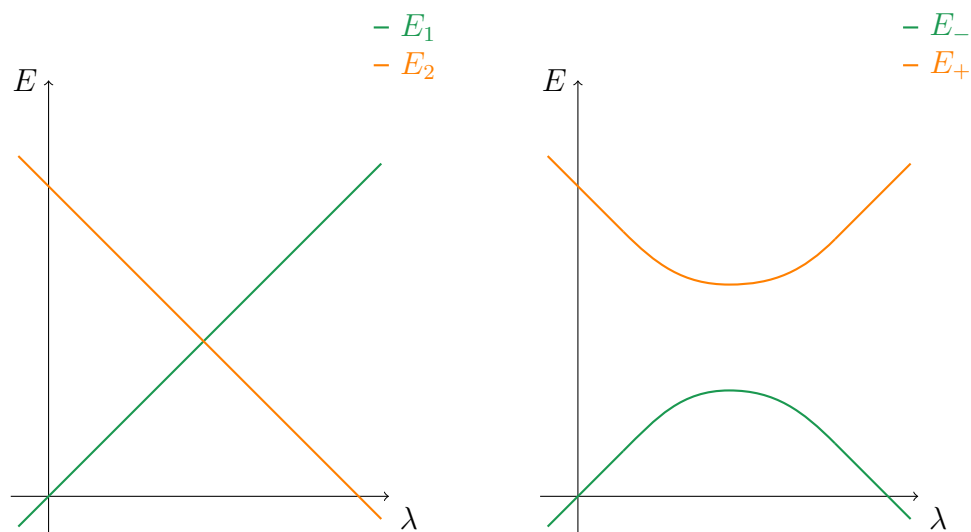


Abbildung 5.1.: Links eine normale Niveaureuezung, wie sie beispielsweise in einem System ohne Wechselwirkung der beiden Energieniveaus auftreten könnte. Rechts dazu eine vermiedene Kreuzung. Diese tritt auf, wenn ein einziger Parameter λ nicht mehr genügt, um eine Entartung herbeizuführen.

Wignersche Vermutung

In Analogie zu diesem Beispiel wurde die Wignersche Vermutung aufgestellt. Sie besagt [8], dass die Verteilung der Abstände nächster Nachbarn in den Energiespektren

chaotischer Systeme, d.h. von nicht-integrablen Systemen mit höchstens einer Zeitumkehrsymmetrie, der Verteilung der nächsten Nachbarn von Zufallsmatrizen entspricht. Diese Matrizen werden zufällig aus gewissen Ensembles gewählt.

5.1.3. Poisson-, GOE- und GUE-Ensembles

Im Folgenden betrachten wir die Nächste-Nachbar-Verteilung der Energieniveaus eines quantenmechanischen Systems. Dabei soll das Spektrum entfaltet worden sein. Das bedeutet, dass der mittlere Niveauabstand auf Eins gesetzt wurde. Eine einfache Methode dies zu erreichen sieht wie folgt aus [8, 9]: Man betrachtet die Anzahl der bis zur Energie E gelegenen Niveaus E_i ,

$$N(E) = \sum_i \Theta(E - E_i). \quad (5.20)$$

Klassisch lässt sich das System durch die Hamiltonfunktion $H(\underline{q}, \underline{p})$ beschreiben. Damit kann man die semiklassische Anzahl der Zustände $\bar{N}(E)$ aufschreiben:

$$\bar{N}(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int \Theta(E - H(\underline{q}, \underline{p})) d^d q d^d p, \quad (5.21)$$

das heißt die Anzahl der Zustände, die sich ergibt, wenn man den Phasenraum in Boxen der Größe $(2\pi\hbar)^d$ aufteilt. Das entfaltete Spektrum x_i gewinnt man dann, indem man

$$x_i = \bar{N}(E_i) \quad (5.22)$$

setzt.

Wir sind an einem Wahrscheinlichkeitsmaß $P(s)$ interessiert, welches die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, zu einem gegebenen Niveau x_0 im entfaltenen Spektrum ein zweites zu finden, welches im Intervall $[x_0 + s, x_0 + s + ds]$ liegt, ohne dass sich bereits ein anderes im Intervall $(x_0, x_0 + s)$ befindet [8, 9]. Es bezeichne $g(s)$ die bedingte Wahrscheinlichkeit ein Niveau im Intervall $[x_0 + s, x_0 + s + ds]$ zu finden, wenn sich bereits ein Niveau bei x_0 befindet. Für $P(s)$ lässt sich dann eine Differentialgleichung herleiten. Sie lautet [8, 9]

$$\frac{dP}{ds} = \left(\frac{1}{g} \frac{dg}{ds} - g \right) P. \quad (5.23)$$

eine Lösung ist [8–10]

$$P(s) = c g(s) e^{\int_0^s g(s') ds'}. \quad (5.24)$$

Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, kann sie für integrable Systeme explizit berechnet werden.

Das Poisson-Ensemble

Für ein integrables System gilt [8]

$$g(s) = \alpha, \quad (5.25)$$

mit einer konstanten α . Fordert man noch die Normiertheit von $P(s)$, sowie dass der mittlere Abstand im entfalteten Spektrum Eins beträgt, so folgt die Poisson-Statistik [8–10]

$$P(s) = e^{-s}. \quad (5.26)$$

Sie beschreibt eine Folge unkorrelierter Ereignissen, das heißt einen gedächtnislosen Prozess, bei welchem ein Ereignis statistisch unabhängig von vorherigen geschieht. Der radioaktive Zerfall verhält sich beispielsweise wie ein Poisson-Prozess. Das Poisson-Ensemble entspricht dem ersten Fall in Unterabschnitt 5.1.2, also jenem, bei dem keine Wechselwirkung zwischen den Levels auftritt.

Das Gaußsche Orthogonale Ensemble (GOE)

Als nächstes betrachten wir Systeme, die nicht integrabel sind, aber eine antiunitäre Symmetrie aufweisen. Gewöhnlicherweise ist dies eine Symmetrie unter Anwendung des Zeitumkehroperators \mathcal{T} oder eine Verallgemeinerung hiervon, bei welcher noch eine passende geometrische Operation, wie beispielsweise eine Spiegelung, hinzugenommen wird. Hat man ein solches System, so kann der Hamiltonoperator stets als reelle Matrix gewählt werden [8]. Die Unterscheidung zwischen GOE und GUE (siehe Abschnitt 5.1.3) hängt also mit der Unterscheidung der Fälle 2 und 3 im Unterabschnitt 5.1.2 zusammen. Für das Ensemble sucht man eine Wahrscheinlichkeitsverteilung von Zufallsmatrizen der Form

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix}. \quad (5.27)$$

Man trifft zwei Annahmen [8–10]:

1. Das Wahrscheinlichkeitsmaß soll, wie der Name bereits suggeriert, von einer orthogonales Transformation

$$O = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

mit $\theta \in [0, 2\pi)$ nicht verändert werden. Dies ergibt sich daraus, dass eine reelle, symmetrische Matrix stets durch eine solche Transformation diagonalisiert werden kann.

2. Man fordert zusätzlich, dass die Wahrscheinlichkeitsmaße der einzelnen Komponenten unabhängig sind, und sich somit die Gesamtverteilung als

$$P(H) = P_{11}(H_{11})P_{22}(H_{22})P_{12}(H_{12}) \quad (5.29)$$

schreiben lässt.

Zusätzlich muss es auch normiert sein:

$$\int P(H)dH_{11}dH_{22}dH_{12} = 1. \quad (5.30)$$

Aus diesen Bedingungen lässt sich folgende Differentialgleichung herleiten [8–10]:

$$\frac{1}{H_{11} - H_{22}} \left(\frac{d \ln(P_{11})}{dH_{11}} - \frac{d \ln(P_{22})}{dH_{22}} \right) - \frac{1}{2H_{12}} \frac{d \ln(P_{12})}{dH_{12}} = 0. \quad (5.31)$$

Eine Lösung lautet [8–10]

$$P(H) = ce^{-A \text{Tr}(H^2)}. \quad (5.32)$$

Diagonalisiert man die Matrix H , so kann man hieraus das Wahrscheinlichkeitsmaß $P(s)$ für die Nächste-Nachbar-Verteilung gewinnen. Mit der Forderung der Normiertheit,

$$\int_0^\infty P(s)ds = 1, \quad (5.33)$$

und der Forderung, dass der Mittelwert für das enfaltete Spektrum Eins ist,

$$\int_0^\infty sP(s)ds = 1, \quad (5.34)$$

gewinnt man schließlich die *Wigner-Verteilung* [8–10]

$$P_{\text{GOE}}(s) = \frac{\pi}{2} se^{-\frac{\pi}{4}s^2} \quad (5.35)$$

für das Gaußsche Orthogonale Ensemble.

Das Gaußsche Unitäre Ensemble (GUE)

Für das Gaußsche Unitäre Ensemble betrachtet man Systeme, bei welchen alle Symmetrien gebrochen sind, insbesondere auch alle antiunitären. Die Matrizen haben die allgemeine Form

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12}^* & H_{22} \end{pmatrix}. \quad (5.36)$$

Das Wahrscheinlichkeitsmaß soll nun folgende Bedingungen erfüllen [8, 10]:

1. Das Wahrscheinlichkeitsmaß ist invariant unter allen unitären Transformationen U .
2. Auch hier fordert man wieder die Unabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsmaße der einzelnen Komponenten,

$$P(H) = P_{11}(H_{11})P_{22}(H_{22})P_{12}^R(\text{Re}(H_{12}))P_{12}^I(\text{Im}(H_{12})). \quad (5.37)$$

Analoges Vorgehen zum Fall der GOE-Statistik ergibt die Verteilung des Gaußschen Unitären Ensembles [8–10]

$$P_{\text{GUE}}(s) = \frac{32}{\pi^2} s^2 e^{-\frac{4}{\pi} s^2}. \quad (5.38)$$

Übergang zwischen GOE- und GUE-Statistik

Wir werden später daran interessiert sein, den Übergang zwischen einer GOE- und einer GUE-Statistik zu beobachten. Hierfür lassen sich im Rahmen der Theorie der Zufallsmatrizen analytische Ausdrücke zur Interpolation zwischen den beiden Ensembles finden [29, 32]. Die Formel lautet

$$P_{\text{GOE} \rightarrow \text{GUE}}(s; \lambda) = C(\lambda) s e^{-D(\lambda)^2 s^2} \text{erf} \left(\frac{D(\lambda) s}{\lambda} \right) \quad (5.39)$$

mit

$$D(\lambda) = \frac{\sqrt{1 + \lambda^2}}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\lambda}{1 + \lambda^2} + \text{arccot} \lambda \right) \quad (5.40a)$$

$$C(\lambda) = 2\sqrt{1 + \lambda^2} D(\lambda)^2. \quad (5.40b)$$

Für $\lambda \rightarrow 0$ ergibt sich die GOE-Statistik, für $\lambda \rightarrow \infty$ hingegen die GUE-Statistik. Praktisch kann man jedoch sagen, dass der Übergang zum Gaußschen Unitären Ensemble schon für $\lambda \gtrsim 0,7$ mehr oder weniger vollständig vollzogen ist [29].

5.2. Das Energiespektrum von Rydberg-Exzitonen der gelben Serie in Kupferoxydul

Wie wir gesehen haben, hängt der Übergang zwischen den Ensembles von den Symmetrien des Hamiltonoperators ab. Um diese Effekte im Experiment beobachten zu können, bietet sich daher die Betrachtung eines Systems in einem Festkörper an, da hier bereits durch die Kristallstruktur eine verringerte Symmetrie vorhanden ist [7]. Im Folgenden sollen kurz die experimentellen Befunde zum Verhalten der Energieniveaus der gelben

5.2. Das Energiespektrum von Rydberg-Exzitonen der gelben Serie in Kupferoxydul

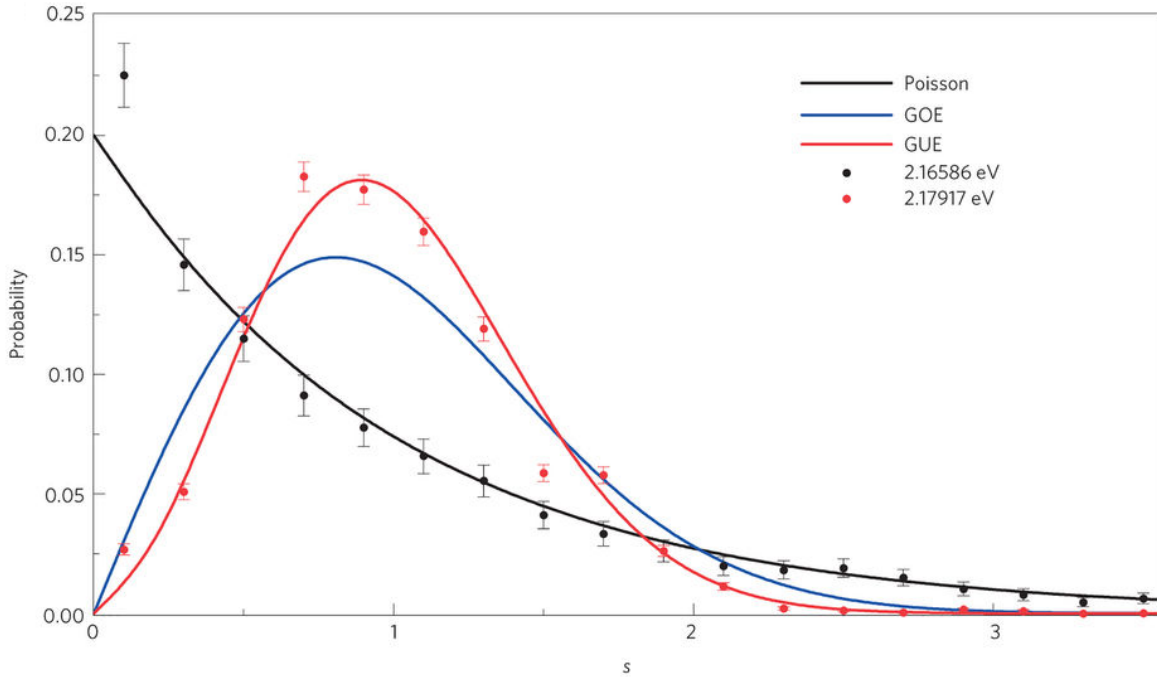


Abbildung 5.2.: Experimentelle Daten zur Nächsten-Nachbar-Verteilung von Rydberg-Exzitonen in Kupferoxydul. Auf der y -Achse ist die Wahrscheinlichkeit $P(s)$ für einen Nächsten-Nachbar-Abstand von s aufgetragen. Man sieht, dass das Verhalten für Energien kleiner als etwa 2,170 eV einer Poisson-Verteilung entspricht. Über etwa 2,178 eV zeigt sich näherungsweise eine GUE-Verteilung. Aus [7] übernommen und angepasst.

Serie in Kupferoxydul dargelegt werden [7, 12]. Untersucht wurde Kupferoxydul bei einer Temperatur von $T = 1,28$ K unter Einfluss eines homogenen äußeren Magnetfeldes [7]. Die Verteilung der Energieniveaus wird für Magnetfeldstärken zwischen $B = 1,6$ T und $B = 5$ T analysiert. Die statistische Auswertung des Energiespektrums zeigt ein vom betrachteten Energiebereich abhängiges Verhalten. Für niedrige Energien bis etwa 2,170 eV ist das Energiespektrum im Wesentlichen regulär. Die Aufhebung der Energieentartung durch das Magnetfeld erzeugt kleine Aufspaltungen [7] und die Verteilung ist in guter Näherung einem Poisson-Ensemble zuzuordnen [7]. Für größere Energien als etwa 2,178 eV zeigt sich ein komplexes Aufspaltungsmuster mit prominenten vermiedenen Kreuzungen. Die Auswertung der Nächsten-Nachbar-Abstände zeigt, dass Entartungen stark unterdrückt sind. Für niedrige Werte von s zeigen die experimentellen Daten eine quadratische Levelabstoßung und sind, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, somit deutlich besser mit einer GUE- als mit einer GOE-Verteilung vereinbar.

Das ist ein überraschendes Ergebnis. Zwar hebt das Magnetfeld die Zeitumkehrsymmetrie im System auf, die Kombination mit einer passenden Spiegelung ist allerdings bei

oberflächlicher Betrachtung immer noch eine antiunitäre Symmetrie, sodass man eine GOE-Verteilung erwarten würde.

Schweiner *et al.* [11] konnten in einer theoretischen Untersuchung diesbezüglich zeigen, dass die Berücksichtigung der Bandstruktur das Brechen aller antiunitären Symmetrien erklären kann, wenn das Magnetfeld nicht in Richtung einer Symmetrieebene des Gitters zeigt. Im Experiment wurde die GUE-Statistik allerdings auch beobachtet, wenn das Magnetfeld in einer solchen Symmetrieebene lag [12]. Es bleibt also offen, wie das Auftreten einer GUE-Verteilung in einem solchen Fall zu erklären ist. Aßmann *et al.* [7] stellten die Vermutung auf, dass die zusätzliche Berücksichtigung der Wechselwirkung mit den im Festkörper vorhandenen Phononen die Ursache für diesen Effekt ist.

5.3. Theoretische Beschreibung von Exzitonen in Kupferoxydul

Um den Einfluss der Phononen auf die Levelstatistik der Energieniveaus der Exzitonen zu untersuchen, soll in diesem Abschnitt eine andere Herangehensweise an das Problem der Exziton-Phonon-Wechselwirkung vorgestellt werden. Damit werden wir in der Lage sein, das Auftreten der GUE-Statistik, wie sie beispielsweise von Aßmann *et al.* [7, 12] beobachtet wurde, zumindest qualitativ zu erklären.

Wir betrachten das Exziton-Problem unter Berücksichtigung der Bandstruktur und eines konstanten Magnetfeldes \underline{B} . Der Hamiltonoperator lautet [11, 29]

$$H_{\text{exc}} = E_g + V(\underline{r}) + H_B + H_e \left(\left(\frac{m_e}{M} \right) \underline{P} + \underline{p} + e\underline{A} \right) + H_h \left(\left(\frac{m_h}{M} \right) \underline{P} - \underline{p} + e\underline{A} \right). \quad (5.41)$$

Hierbei ist \underline{P} der Schwerpunktimpuls und \underline{p} der Relativimpuls. \underline{A} ist das zu \underline{B} gehörende Vektorpotential $\underline{A} = \frac{\underline{B} \times \underline{r}}{2}$. Die Terme H_e und H_h sind die kinetischen Energien des Elektrons respektive des Lochs:

$$H_e = \frac{p_e^2}{2m_e}, \quad (5.42a)$$

$$\begin{aligned} H_h = & H_{\text{SO}} + \frac{1}{2\hbar^2 m_0} \{ \hbar^2 (\gamma_1 + 4\gamma_2) p_h^2 + 2(\eta_1 + 2\eta_2) p_h^2 (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}_h) \\ & - 6\gamma_2 (p_{h1}^2 \mathbf{I}_1^2 + \text{c.p.}) - 12\eta_2 (p_{h1}^2 \mathbf{I}_1 \mathbf{S}_{h1} + \text{c.p.}) \\ & - 12\gamma_3 (\{p_{h1}, p_{h2}\} \{ \mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2 \} + \text{c.p.}) \\ & - 12\eta_3 (\{p_{h1}, p_{h2}\} (\mathbf{I}_1 \mathbf{S}_{h2} + \mathbf{I}_2 \mathbf{S}_{h1}) + \text{c.p.}) \}. \end{aligned} \quad (5.42b)$$

Die Luttingerparameter γ_i und die Parameter η_i dienen dazu, das Verhalten des Lochs nahe des Γ -Punktes zu beschreiben. \mathbf{I}_i bezeichne hierbei die Spinmatrizen des Quasispins

$I = 1$, der zur Beschreibung der Entartung der Valenzbänder eingeführt wurde [29, 33], \mathbf{S}_{hi} die zum Lochspin $S_h = 1$ gehörenden Spinmatrizen. Beide Größen gehen in die Spin-Bahn-Kopplung

$$H_{SO} = \frac{2}{3}\Delta \left(1 + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{i=1}^3 \mathbf{I}_i \mathbf{S}_{hi} \right) \quad (5.43)$$

mit der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten Δ ein. Der Term H_B beschreibt die Wechselwirkung der Spins mit dem Magnetfeld. Er ist durch

$$H_B = \mu_B \left[g_c \mathbf{S}_e + \left(3\kappa + \frac{g_s}{2} \right) \mathbf{I} - g_s \mathbf{S}_h \right] \cdot \frac{\mathbf{B}}{\hbar} \quad (5.44)$$

gegeben [29]. g_s und g_c sind die zum Lochspin und zum Elektronen-Spin gehörenden g -Faktoren. μ_B ist das Bohrsche Magneton und κ der vierte Luttingerparameter. Alle Materialkonstanten sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Für die Zuordnung der Niveauverteilung des Hamiltonoperators zu einem der in Abschnitt 5.1 vorgestellten Ensembles ist es notwendig, das System auf antiunitäre Symmetrien zu untersuchen. Diese sind im Allgemeinen durch eine Kombination von Zeitumkehr \mathcal{T} und einer Spiegelung $S_{\underline{n}}$ an einer Ebene mit Normalenvektor \underline{n} gegeben. Der Hamiltonoperator (5.41) berücksichtigt die kubische Struktur des Kristallgitters und ist daher nur invariant unter einer Spiegelung an einer Ebene mit einem der folgenden Normalenvektoren [29]:

$$\begin{aligned} \underline{n}_1 &= (1,0,0)^T, & \underline{n}_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1,1,0)^T, & \underline{n}_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1,-1,0)^T \\ \underline{n}_2 &= (0,1,0)^T, & \underline{n}_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(0,1,1)^T, & \underline{n}_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(0,1,-1)^T \\ \underline{n}_3 &= (0,0,1)^T, & \underline{n}_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1,0,1)^T, & \underline{n}_9 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-1,0,1)^T. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Andererseits kann ein System unter Einfluss einer Kombination aus elektrischem und magnetischem Feld \underline{E} und \underline{B} nur eine antiunitäre Symmetrie haben, welche aus einer Kombination der Zeitumkehr \mathcal{T} mit einer Spiegelung an der Ebene mit Normalenvektor parallel zu $\underline{B} \times \underline{E}$ [29] besteht. Ein kubisches Gitter kann also bei kombinierten äußeren elektrischen und magnetischen Feldern nur eine antiunitäre Symmetrie aufweisen, wenn die von \underline{B} und \underline{E} aufgespannte Ebene mit einer der Symmetrieebenen des Kristalls übereinstimmt. Das Magnetfeld ist hier von außen vorgegeben, während sich ein effektives elektrisches Feld, wie nachfolgend beschrieben, aus der Wechselwirkung mit den Phononen bei endlicher Temperatur ergibt.

5.4. Bewegungs-Stark-Effekt

Unser Exziton-System befinde sich nun in Wechselwirkung mit einem Bad von Phononen bei einer endlichen Temperatur T . Unter Annahme einer thermischen Verteilung hat man für das Exziton einen nichtverschwindenden Schwerpunktimпульs $\underline{P} = \hbar \underline{K}$, der näherungsweise durch die Bedingung

$$k_B T = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad (5.46)$$

gegeben sei. Statt diesen Schwerpunktimпульs von Hand in den vollständigen Hamiltonoperator (5.41) einzufügen, betrachten wir nur den führenden Term [29]:

$$H_{ms} = \frac{\hbar e}{M} (\underline{K} \times \underline{B}) \cdot \underline{r}. \quad (5.47)$$

Dieser durch die Schwerpunktbewegung hervorgerufene Motional-Stark-Effekt lässt sich als der Effekt eines effektiven elektrischen Feldes \underline{E}_{ms} auffassen, dessen Betrag durch die Gleichungen (5.46) und (5.47) gegeben ist:

$$E_{ms} = \sqrt{\frac{2k_B T}{M}} B. \quad (5.48)$$

Für unsere Betrachtung werden wir ein solches elektisches Feld in den Hamiltonoperator des Exzitons aufnehmen. Um eine statistische Auswertung der numerisch erhaltenen Eigenwertspektren möglich zu machen, müssen genügend Zustände konvergieren. Um die Anzahl dieser Zustände zu erhöhen, verwenden wir ein vereinfachtes Modell, in welchem $\Delta = 0$, $m_e = m_0$, $\gamma_1 = 2$ und $\delta' := (\gamma_3 - \gamma_2)/(\gamma_1 + \frac{m_0}{m_e}) = -0,15$ gesetzt wurde. Wir erwarten, dass sich dennoch für Kupferoxydul qualitativ ähnliches Verhalten ergeben wird.

5.5. Auswertung

Betrachtet wird ein Exziton in einem kubischen Gitter unter Einwirkung eines magnetischen Feldes, welches in Relation zum Gitter einen Polarwinkel $\phi = 0$ und einen Azimuthwinkel $\theta = \frac{\pi}{6}$ aufweist. Das Magnetfeld liegt also in einer der Symmetrieebenen des Kristalls. Wir variieren den Winkel ϕ_{ms} , den das effektive elektrische Feld gegen diese Ebene einnimmt. Das Magnetfeld habe einen Wert von $B = 3 \text{ T}$ und die Temperatur betrage $T = 1,2 \text{ K}$, ähnlich wie im Experiment in Referenz [7]. In Abbildung 5.3 sind für verschiedene Werte von ϕ_{ms} die kumulativen Levelniveaustatistiken $F(s) = \int_0^s P(s') ds'$ zusammen mit dem bestpassenden Parameter λ der interpolierenden Verteilung $P_{\text{GOE} \rightarrow \text{GUE}}(s; \lambda)$ aus Gleichung (5.39) dargestellt. Wir wählen die kumulative Levelstatistik und nicht die einfache Verteilung $P(s)$, da erstere bei wenig konvergierten Zuständen eine bessere Unterscheidung von GOE und GUE ermöglicht [29]. Man sieht,

dass schon für einen Winkel von ungefähr $\phi_{ms} = 5^\circ$ ein Wert von $\lambda > 1$ erreicht ist, und es sich quasi um ein reines GUE-Ensemble handelt. In Abbildung 5.4 ist nocheinmal λ über ϕ_{ms} aufgetragen. Schon wenn das effektive elektrische Feld nur um wenige Grad ausserhalb einer Symmetrieebene liegt, zeigt sich schon deutlich ein Gaußsches Unitäres Ensemble. Bei einer thermischen Verteilung wird der Winkel des Schwerpunktimpulses und somit das Bewegungs-Stark-Feld zufällig über die Kugeloberfläche verteilt sein. Für den größten Anteil an möglichen Winkeln ist somit eine GUE-Verteilung zu erwarten. Dieser Ansatz ist somit in der Lage, eine Erklärung für die Beobachtungen von Aßmann *et al.* [7] zu liefern, wonach selbst dann alle antiunitären Symmetrien im Exziton-System gebrochen sind, wenn nur ein äußeres Magnetfeld in Richtung einer Symmetrieebene des Kristalls vorhanden ist.

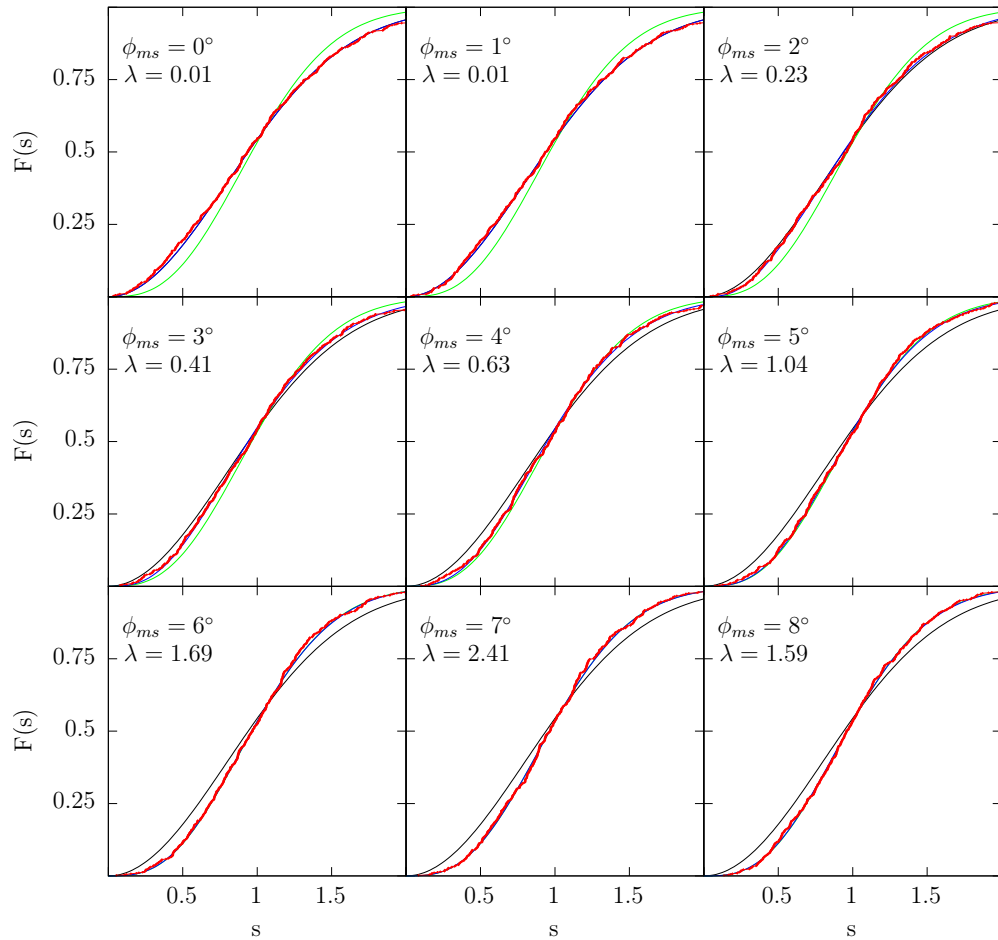


Abbildung 5.3.: Kumulative Nächste-Nachbarverteilungen für unterschiedliche Winkel ϕ_{ms} . Schwarz eingezeichnet ist die Verteilung für vollständiges GOE-Verhalten, grün für vollständiges GUE-Verhalten. Die blaue Linie ist der Graph zur analytischen Interpolation zum angegebenen Wert von λ . In rot sind die numerisch bestimmten Werte dargestellt.

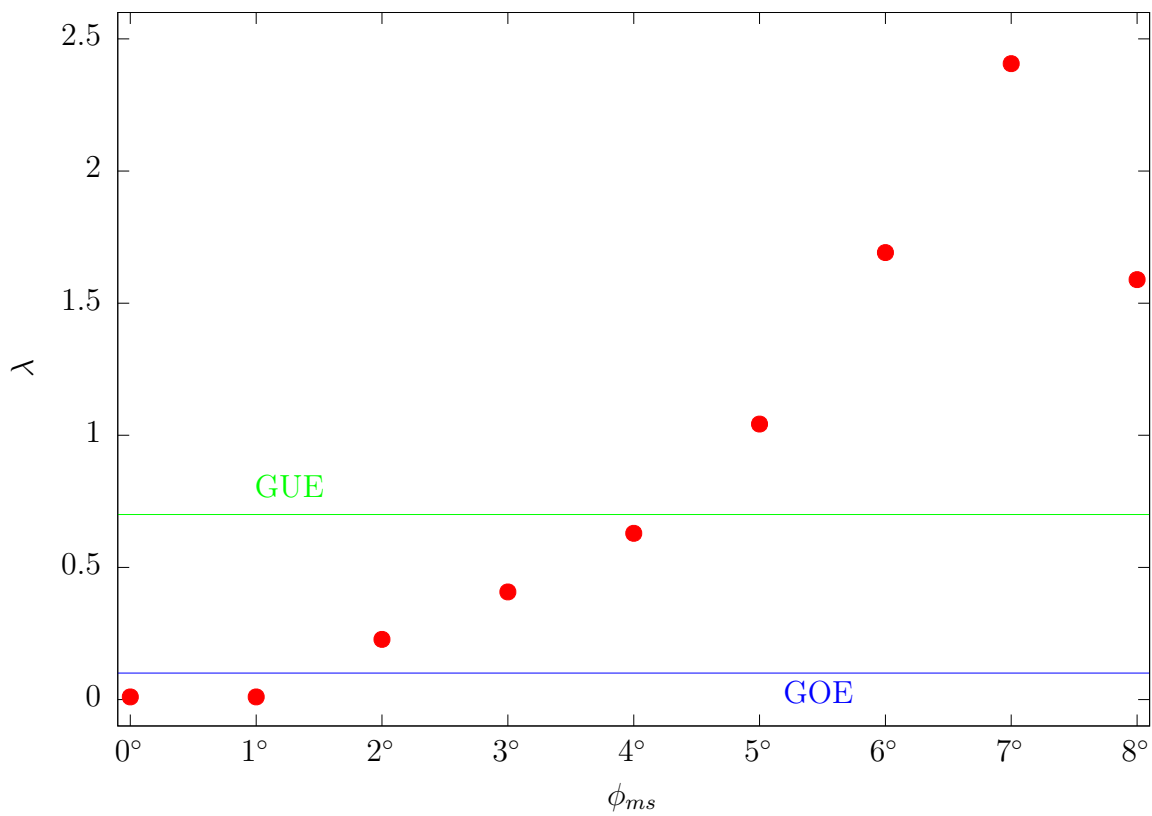


Abbildung 5.4.: Abhängigkeit des Wertes λ vom Winkel ϕ_{ms} . Die Verringerung des Wertes von Lambda bei $\phi_{ms} = 8^\circ$ ist auf statistische Schwankungen in den numerisch bestimmten Daten zurückzuführen, welche eine exakte Zuordnung zu einem λ bei hohen Werten fehleranfällig machen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Rydberg-Exzitonen in einem äußeren Magnetfeld sind ein wichtiges System, in welchem quantenchaotische Effekte experimentell zugänglich sind. Ausgangspunkt dieser Arbeit war dabei die Entdeckung der Gruppe von Abmann *et al.* [7, 12], dass gelbe Rydberg-Exzitonen in Kupferoxydul unter Einfluss eines Magnetfeldes unabhängig von dessen Orientierung eine GUE-Statistik ihrer Nächsten-Nachbar-Verteilung der Energieniveaus zeigen. Nachdem die alleinige Behandlung der Valenzbandstruktur, und damit der reduzierten Symmetrie aufgrund des Gitters wie wir in Kapitel 5 gesehen haben, nicht ausreicht, um diese Beobachtungen zu erklären [11, 29], müssen zusätzliche Effekte berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit sollte hierfür der Einfluss der Phononen untersucht werden. Die Beschreibung sollte hierbei über das Aufstellen einer Mastergleichung erfolgen, mit dem Ziel, einen effektiven Hamiltonoperator für die Exzitonen zu gewinnen, in welchem die Spur über die phononischen Freiheitsgrade gebildet wurde. Das gelang mit der Herleitung des Lamb-Shift-Hamiltonoperators H_{LS} im Kapitel 3. Es stellte sich heraus, dass sich mit diesem Ansatz ein Ausdruck gewinnen lässt, der bereits in den 1950er Jahren im Rahmen der Theorie Toyozawas [13, 14] entdeckt wurde.

Zur Auswertung wurde die Coulomb-Sturmsche Basis verwendet. Die Schrödingergleichung wird damit in ein verallgemeinertes Eigenwertproblem überführt, dessen Lösung in bestimmten Grenzen numerisch möglich ist. Die besonderen Eigenschaften der Coulomb-Sturmschen Basisfunktionen spielen hierbei eine zentrale Rolle, ebenso wie bei der Berechnung der Energieverschiebungen. Leider war es aufgrund des großen numerischen Aufwandes im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die genauen Korrekturen zu berechnen, die sich für die gelbe Exzitonserie in Kupferoxydul ergeben.

Dennoch gelang die gesuchte Erklärung der GUE-Statistik mit einem etwas anderen Ansatz [29]. Die Wechselwirkung mit den Phononen bei einer endlichen Temperatur erzeugt in einem Exziton einen endlichen Schwerpunktimpuls. In einem äußeren Magnetfeld bewirkt das einen Motional-Stark-Effekt, der so behandelt werden kann, als stamme er von einem effektiven äußeren elektrischen Feld. Die thermische Verteilung des Schwerpunktimpulses ist über alle Raumwinkel zufällig verteilt und das effektive elektrische Feld zeigt somit insbesondere mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht in Richtung einer Symmetrieebene des Kristallgitters. Das hat zur Folge, dass nun alle antiunitären Symmetrien gebrochen sind und die Nächste-Nachbar-Verteilung eine GUE-Statistik zeigt. Der Übergang von GOE zu GUE geschieht dabei in Abhängigkeit des Winkels, den das elektrische Feld mit einer Symmetrieebene einnimmt. Wie wir gesehen haben, geschieht dieser Übergang

schnell genug, um die Beobachtungen bezüglich der Levelstatistik von Aßmann *et al.* [7, 12] erklären zu können [29]. Es ist also gelungen, die Hauptfragestellung, die dieser Masterarbeit zugrunde liegt, zu beantworten.

Zukünftige Arbeiten könnten darauf abzielen, die numerischen Probleme bei der Auswertung der Energieverschiebungen zu beheben. Gelingt dies, könnte die korrigierte Levelstatistik berechnet und einem der Ensembles der Zufallsmatrizen zugeordnet werden. Ausserdem würde das ermöglichen, die Abweichung zwischen Theorie und Experiment in Referenz [31] durch Berücksichtigung der Exziton-Phonon-Wechselwirkung weiter zu verringern.

A. Coulomb-Sturmsche Basis

Die Coulomb-Sturmschen Basisfunktionen sind durch

$$\Phi_{n,l,m}(\underline{r}) = N_{nl} \left(\frac{2r}{b}\right)^l L_n^{2l+1}\left(\frac{2r}{b}\right) e^{-\frac{r}{b}} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{A.1})$$

mit dem Normierungsfaktor

$$N_{nl} = \left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{n!}{2(n+l+1)(n+2l+1)!} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.2})$$

den verallgemeinerten Laguerre-Polynomen L_n^{2l+1} und den assoziierten Legendre-Polynomen Y_{lm} , gegeben [34, 35]. n ist die radiale Quantenzahl, l und m sind die Drehimpuls- beziehungsweise Nebenquantenzahl und die magnetische Quantenzahl. Man erhält sie aus den gewöhnlichen Lösungen der Schrödingergleichung des Wasserstoffproblems durch die Ersetzung

$$(n+l+1)a \rightarrow b \quad (\text{A.3})$$

mit dem Bohrradius a . Sie erfüllen das Coulomb-Sturmsche Eigenwertproblem [35]

$$\left(-\nabla^2 + \frac{1}{b^2} - \alpha_{nl}\frac{2}{r}\right) \Phi(\underline{q}) = 0 \quad (\text{A.4})$$

mit den Eigenwerten

$$\alpha_{nl} = \frac{n+l+1}{b} \quad (\text{A.5})$$

und die Orthogonalitätsrelation

$$\int \Phi_{n',l',m'}^*(\underline{r}) \frac{1}{r} \Phi_{n,l,m}(\underline{r}) = \frac{1}{b(n+l+1)} \delta_{n'n} \delta_{l'l} \delta_{m'm}. \quad (\text{A.6})$$

Das Eigenwertproblem ist so zu verstehen, dass das Potential

$$V_{nl} = -\alpha_{nl} \frac{2}{r} \quad (\text{A.7})$$

abhängig von n und l stets so skaliert wird, dass alle Eigenfunktionen die selbe Energie

$$E_0 = -\frac{1}{2b^2} \quad (\text{A.8})$$

haben.

Eine für uns sehr wichtige Eigenschaft dieser Funktionen ist, dass sie eine diskrete, vollständige Basis des Hilbertraumes bilden. Das unterscheidet sie von den gewöhnlichen Lösungen des Wasserstoffproblems, bei welchen auch die kontinuierlichen Streulösungen für eine vollständige Basis hinzugenommen werden müssen. Die Coulomb-Sturmschen Funktionen eignen sich daher gut, als Basis für die numerische Lösung der Schrödingergleichung verwendet zu werden.

A.1. Rekursionsrelationen

Mit Hilfe der Coloumb-Sturmschen Funktionen $\Phi_{n,l,m}$ wollen wir später Matrixelemente der Form

$$\langle n', l', m' | r^n \cos^n \theta | n, l, m \rangle = \int \Phi_{n',l',m'}^*(r, \theta, \phi) r^n \cos^n \theta \Phi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) dV \quad (\text{A.9})$$

berechnen. Eine Möglichkeit hierzu bieten Rekursionsrelationen, welche sich für die Φ aus Kommutatorrelationen herleiten lassen [34, 36]. Wir schreiben

$$\Phi_{n,l,m} = U_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Omega), \quad (\text{A.10})$$

trennen also die Funktionen in einen winkelabhängigen Teil $Y_{l,m}(\Omega) = Y_{l,m}(\theta, \phi)$ und einen Teil $U_{n,l}(r)$, der nur von der Radialkoordinate abhängt. Die beiden wichtigsten Relationen, die hier für uns von Interesse sind, lauten [34, 36]:

$$\cos \theta Y_{l,m} = \sum_{j=\pm 1} (N_1)_{l,m}^j Y_{l+j,m} \quad (\text{A.11})$$

und

$$r U_{n,l} = \sum_{j=0}^2 (L_1)_{n,l}^{j,-1} U_{n+j,l-1}. \quad (\text{A.12})$$

Hierbei sind die Koeffizienten gegeben durch

$$(N_1)_{l,m}^j = \delta_{1j} \left\{ \left[\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} + \delta_{-1j} \left\{ \left[\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (\text{A.13})$$

sowie

$$\begin{aligned}
(L_1)_{n,l}^{j,k} = & \delta_{2j} \delta_{-1k} \left\{ \frac{1}{2} [(n+2)(n+1)]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(n+l+2)}{(n+l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \\
& + \delta_{1j} \delta_{-1k} \left\{ -[(n+1)(n+2l+1)]^{\frac{1}{2}} \right\} \\
& + \delta_{0j} \delta_{-1k} \left\{ \frac{1}{2} [(n+2l)(n+2l+1)]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(n+l)}{(n+l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \\
& + \delta_{-2j} \delta_{1k} \left\{ \frac{1}{2} [n(n-1)]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(n+l)}{(n+l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \\
& + \delta_{-1j} \delta_{1k} \left\{ -[n(n+2l+2)]^{\frac{1}{2}} \right\} \\
& + \delta_{0j} \delta_{1k} \left\{ \frac{1}{2} [(n+2l+2)(n+2l+3)]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(n+l+2)}{(n+l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}.
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Beide lassen sich zu einer neuen Relation zusammenfassen:

$$r \cos \theta \Phi_{n,l,m} = \sum_{k=\pm 1} \sum_{j=-1-k}^{1-k} (LN_1)_{n,l,m}^{j,k} \Phi_{n+j,l+k,m}, \tag{A.15}$$

wobei sich der Vorfaktor als Produkt aus den vorherigen ergibt:

$$(LN_1)_{n,l,m}^{j,k} = (L_1)_{n,l}^{j,k} (N_1)_{l,m}^k. \tag{A.16}$$

Wir werden auch noch eine weitere Relation benötigen, welche die Drehimpulsquantenzahl unverändert lässt. Sie lautet

$$rU_{n,l} = \sum_{j=-1}^1 (R_1)_{n,l}^j U_{n+j,l} \tag{A.17}$$

mit

$$\begin{aligned}
(R_1)_{n,l}^j = & \delta_{1j} \left\{ -\frac{1}{2} [(n+1)(n+l+2)]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{n+2l+2}{n+l+1} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \\
& + \delta_{0j} \{n+l+1\} \\
& + \delta_{-1j} \left\{ -\frac{1}{2} [n(n+l)]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{n+2l+1}{n+l+1} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}.
\end{aligned} \tag{A.18}$$

Mit diesen Formeln lassen sich die Matrixelemente (A.9) berechnen. Hierzu beachtet man zunächst die Orthogonalitätsrelation (A.6). Man sieht, dass die Berechnung der

Matrizelemente gelingt, falls man Ausdrücke der Form $r^{n+1} \cos^n \theta \Phi_{n,l,m}$ auf eine Linearkombination der Funktionen Φ zurückführen kann. Mit Hilfe der Rekursionsrelationen (A.11) und (A.12) erreicht man dieses Ziel in zwei Schritten.

Als erstes betrachtet man den Fall $r^n \cos^n \theta \Phi_{n,l,m}$. Es gelte

$$r^{r-1} \cos^{r-1} \theta \Phi_{n,l,m} = \sum_{\frac{k}{2} = -\frac{r-1}{2}}^{\frac{r-1}{2}} \sum_{j = -k-(r-1)}^{-k+(r-1)} (LN_{r-1})_{n,l,m}^{j,k} \Phi_{n+j,l+k,m}, \quad (\text{A.19})$$

das ist speziell für $r-1=1$ erfüllt, siehe Gleichung (A.15). Die Schreibweise der ersten Summe ist dabei so zu verstehen, dass $\frac{k}{2}$ in ganzzahligen Schritten von $-\frac{r-1}{2}$ bis $\frac{r-1}{2}$ erhöht wird, also $k = -(r-1), -(r-1)+2, \dots, (r-1)-2, (r-1)$. Damit erhält man induktiv

$$\begin{aligned} r^r \cos^r \theta \Phi_{n,l,m} &= r \cos \theta r^{r-1} \cos^{r-1} \theta \Phi_{n,l,m} \\ &= r \cos \theta \sum_{\frac{k}{2} = -\frac{r-1}{2}}^{\frac{r-1}{2}} \sum_{j = -k-(r-1)}^{-k+(r-1)} (LN_{r-1})_{n,l,m}^{j,k} \Phi_{n+j,l+k,m} \\ &= \sum_{\frac{k}{2} = -\frac{r-1}{2}}^{\frac{r-1}{2}} \sum_{j = -k-(r-1)}^{-k+(r-1)} (LN_{r-1})_{n,l,m}^{j,k} \sum_{k' = \pm 1} \sum_{j' = -k'-1}^{-k'+1} (LN_1)_{n+j,l+k,m}^{j',k'} \Phi_{n+j+j',l+k+k',m} \\ &\stackrel{(w=j+j')}{=} \sum_{\frac{k}{2} = -\frac{r-1}{2}}^{\frac{r-1}{2}} \sum_{j = -k-(r-1)}^{-k+(r-1)} \sum_{k' = \pm 1} \sum_{w = j-k'-1}^{j-k'+1} (LN_{r-1})_{n,l,m}^{j,k} (LN_1)_{n+j,l+k,m}^{w-j,k'} \Phi_{n+w,l+k+k',m} \\ &\stackrel{(v=k+k')}{=} \sum_{k' = \pm 1} \sum_{\frac{v}{2} = \frac{k'}{2} - \frac{r-1}{2}}^{\frac{k'}{2} + \frac{r-1}{2}} \sum_{j = -v+k'-(r-1)}^{-v+k'+(r-1)} \sum_{w = j-k'-1}^{j-k'+1} (LN_{r-1})_{n,l,m}^{j,v-k'} (LN_1)_{n+j,l+v-k',m}^{w-j,k'} \Phi_{n+w,l+v,m} \\ &= \sum_{\frac{w}{2} = -\frac{r}{2}}^{\frac{r}{2}} \sum_{\substack{\frac{k'}{2} = -\frac{1}{2} \\ |v-k'| \leq r-1}}^{\frac{1}{2}} \sum_{w = -v-r}^{-v+r} \sum_{\substack{j = w+k'-1 \\ |w-j+k'| \leq 1}}^{w+k'+1} (LN_{r-1})_{n,l,m}^{j,v-k'} (LN_1)_{n+j,l+v-k',m}^{w-j,k'} \Phi_{n+w,l+v,m} \\ &= \sum_{\frac{k}{2} = -\frac{r}{2}}^{\frac{r}{2}} \sum_{j = -k-r}^{-k+r} \sum_{\substack{\frac{v}{2} = -\frac{1}{2} \\ |k-v| \leq r-1}}^{\frac{1}{2}} \sum_{\substack{j = v+1 \\ |j-w+v| \leq 1}}^{j+v+1} (LN_{r-1})_{n,l,m}^{w,k-v} (LN_1)_{n+w,l+k-v,m}^{j-w,v} \Phi_{n+j,l+k,m}. \quad (\text{A.20}) \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurden die Ersetzungen ($w \leftrightarrow j$), $v \rightarrow k$ und $k' \rightarrow v$ durchgeführt.

Man identifiziert (mit $v \rightarrow -v$) die Koeffizienten für $r^n \cos^n \theta \Phi_{n,l,m}$:

$$r^r \cos^r \theta \Phi_{n,l,m} = \sum_{\frac{k}{2} = -\frac{r}{2}}^{\frac{r}{2}} \sum_{j=-k-r}^{-k+r} (LN_r)_{n,l,m}^{j,k} \Phi_{n+j,l+k,m} \quad (\text{A.21})$$

mit

$$(LN_r)_{n,l,m}^{j,k} = \sum_{\substack{\frac{v}{2} = -\frac{1}{2} \\ |k+v| \leq r-1}}^{\frac{1}{2}} \sum_{\substack{j-v+1 \\ |j-w-v| \leq 1}} (LN_{r-1})_{n,l,m}^{w,k+v} (LN_1)_{n+w,l+k+v,m}^{j-w,-v}. \quad (\text{A.22})$$

Man beachte, dass das Vertauschen der Reihenfolge der Summen sowohl hier als auch in der folgenden Rechnung eine zusätzliche Einschränkung an den Bereich der Indices hat. Diese Einschränkung kann mit Hilfe von Abbildung A.1 verstanden werden. In einem

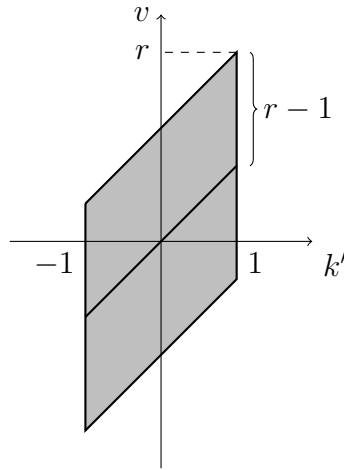


Abbildung A.1.: Über die gefärbte Fläche wird summiert. Bei der Änderung der Summationsreihenfolge von $k' \rightarrow v$ zu $v \rightarrow k'$ muss beachtet werden, dass $|v - k'| \leq r - 1$ gilt.

A. Coulomb-Sturmsche Basis

zweiten Schritt können wir nun die Koeffizienten für $r^{r+1} \cos^r \theta \Phi_{n,l,m}$ bestimmen:

$$\begin{aligned}
r^{r+1} \cos^r \theta \Phi_{n,l,m} &= r \sum_{\frac{k}{2}=-\frac{r}{2}}^{\frac{r}{2}} \sum_{j=-k-r}^{-k+r} (LN_r)_{n,l,m}^{j,k} \Phi_{n+j,l+k,m} \\
&= \sum_{\frac{k}{2}=-\frac{r}{2}}^{\frac{r}{2}} \sum_{j=-k-r}^{-k+r} (LN_r)_{n,l,m}^{j,k} \sum_{j'=-1}^1 (R_1)_{n+j,l+k,m}^{j'} \Phi_{n+j+j',l+k,m} \\
&\stackrel{(w=j+j')}{=} \sum_{\frac{k}{2}=-\frac{r}{2}}^{\frac{r}{2}} \sum_{j=-k-r}^{-k+r} (LN_r)_{n,l,m}^{j,k} \sum_{w=j-1}^{j+1} (R_1)_{n+j,l+k,m}^{w-j} \Phi_{n+w,l+k,m} \\
&= \sum_{\frac{k}{2}=-\frac{r}{2}}^{\frac{r}{2}} \sum_{w=-k-r-1}^{-k+r+1} \sum_{\substack{j=w-1 \\ |w-j|\leq 1}}^{w+1} (LN_r)_{n,l,m}^{j,k} (R_1)_{n+j,l+k,m}^{w-j} \Phi_{n+w,l+k,m} \\
&\stackrel{(j\leftrightarrow w)}{=} \sum_{\frac{k}{2}=-\frac{r}{2}}^{\frac{r}{2}} \sum_{j=-k-r-1}^{-k+r+1} \sum_{\substack{w=j-1 \\ |j-w|\leq 1}}^{j+1} (LN_r)_{n,l,m}^{w,k} (R_1)_{n+w,l+k,m}^{j-w} \Phi_{n+j,l+k,m} \quad (\text{A.23})
\end{aligned}$$

Man identifiziert wieder

$$(LN_r R_1)_{n,l,m}^{j,k} = \sum_{\substack{w=j-1 \\ |j-w|\leq 1}}^{j+1} (LN_r)_{n,l,m}^{w,k} (R_1)_{n+w,l+k,m}^{j-w}, \quad (\text{A.24})$$

sodass

$$r^{r+1} \cos^r \theta \Phi_{n,l,m} = \sum_{\frac{k}{2}=-\frac{r}{2}}^{\frac{r}{2}} \sum_{j=-k-r-1}^{-k+r+1} (LN_r R_1)_{n,l,m}^{j,k} \Phi_{n+j,l+k,m} \quad (\text{A.25})$$

gilt. Das liefert die gesuchten Koeffizienten, die zur Berechnung von Matrixelementen der Form $\langle n', l', m' | e^{iq \cdot r} | n, l, m \rangle$ benötigt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Kazimierczuk, D. Fröhlich, S. Scheel, H. Stolz und M. Bayer. Giant Rydberg excitons in the copper oxide Cu_2O . *Nature* 514, 343–347 (2014).
- [2] Matthias Feldmaier, Jörg Main, Frank Schweiner, Holger Cartarius und Günter Wunner. Rydberg systems in parallel electric and magnetic fields: an improved method for finding exceptional points. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 49, 144002 (2016).
- [3] Frank Schweiner, Jörg Main, Holger Cartarius und Günter Wunner. Classical dynamics and localization of resonances in the high-energy region of the hydrogen atom in crossed fields. *Phys. Rev. E* 91, 012915 (2015).
- [4] G. Wiebusch, J. Main, K. Krüger, H. Rottke, A. Holle und K. H. Welge. Hydrogen atom in crossed magnetic and electric fields. *Phys. Rev. Lett.* 62, 2821–2824 (1989).
- [5] J Main und G Wunner. Rydberg atoms in external fields as an example of open quantum systems with classical chaos. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 27, 2835 (1994).
- [6] Bruno Hüpfer, Jörg Main und Günter Wunner. Nonhydrogenic Rydberg atoms in a magnetic field: A rigorous semiclassical approach. *Phys. Rev. A* 53, 744–759 (1996).
- [7] Marc Aßmann, Johannes Thewes, Dietmar Fröhlich und Manfred Bayer. Quantum chaos and breaking of all anti-unitary symmetries in Rydberg excitons. *Nat. Mater.* 15, 741–745 (2016).
- [8] Jörg Main. Vorlesungsskript *Nichtlineare Dynamik*. <http://itp1.uni-stuttgart.de/lehre/vorlesungen/nonlin2/ss2015/NichtlineareDynamik.pdf> (2015). Aufgerufen: Oktober 2017.
- [9] S. Wimberger. *Nonlinear Dynamics and Quantum Chaos: An Introduction*. Graduate Texts in Physics. Springer International Publishing (2014).
- [10] F. Haake. *Quantum Signatures of Chaos*. Springer series in synergetics. Springer-Verlag (1991).

- [11] Frank Schweiner, Jörg Main und Günter Wunner. Magnetoexcitons Break Antiunitary Symmetries. *Phys. Rev. Lett.* 118, 046401 (2017).
- [12] Marcel Freitag, Julian Heckötter, Manfred Bayer und Marc Aßmann. Role of phonons in the quantum chaos of Rydberg excitons. *Phys. Rev. B* 95, 155204 (2017).
- [13] Y. Toyozawa. Theory of Line-Shapes of the Exciton Absorption Bands. *Progress of Theoretical Physics* Vol. 20, No. 1, 53–81 (1958).
- [14] Y. Toyozawa. Interband effect of lattice vibrations in the exciton absorption spectra. *J. Phys. Chem. Solids* Vol. 25, 59–71 (1964).
- [15] H.P. Breuer und F. Petruccione. *The Theory of Open Quantum Systems*. Oxford University Press (2002).
- [16] M. Schlosshauer. The quantum-to-classical transition and decoherence. *ArXiv e-prints* 1404.2635 (2014).
- [17] U. Weiss. *Quantum Dissipative Systems*. Series in modern condensed matter physics. World Scientific (2012).
- [18] G. Lindblad. On the generators of quantum dynamical semigroups. *Comm. Math. Phys.* 48, 119–130 (1976).
- [19] Frank Schweiner. *Theory of excitons in cuprous oxide*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (In Vorbereitung).
- [20] U. Rössler. *Solid State Theory: An Introduction*. Advanced Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg (2004).
- [21] C.F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Advanced texts in physics. Springer Berlin Heidelberg (2007).
- [22] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. Dover books on physics. Dover Publications (1961).
- [23] R.S. Knox. *Theory of excitons*. Solid state physics: Supplement. Academic Press (1963).
- [24] H. Carmichael. *An Open Systems Approach to Quantum Optics: Lectures Presented at the Université Libre de Bruxelles, October 28 to November 4, 1991*. Nummer Bd. 18 in An Open Systems Approach to Quantum Optics: Lectures Presented at the Université Libre de Bruxelles, October 28 to November 4, 1991. Springer Berlin Heidelberg (1993).

- [25] N. Moiseyev, P. R. Certain und F. Weinhold. Complex-coordinate studies of helium autoionizing resonances. *International Journal of Quantum Chemistry* 14, 727–736 (1978).
- [26] A.R. Edmonds. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Investigations in physics. Princeton University Press (1996).
- [27] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky und W.T. Vetterling. *Numerical Recipes in FORTRAN 77: Volume 1, Volume 1 of Fortran Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press (1992).
- [28] Frank Schweiner, Jörg Main und Günter Wunner. Linewidths in excitonic absorption spectra of cuprous oxide. *Phys. Rev. B* 93, 085203 (2016).
- [29] Frank Schweiner, Patric Rommel, Jörg Main und Günter Wunner. Exciton-phonon interaction breaking all antiunitary symmetries in external magnetic fields. *Phys. Rev. B* 96, 035207 (2017).
- [30] Julian Hecklötter. *Stark-Effekt-Messungen an Rysbderg-Exzitonen in Cu₂O*. Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund (2015).
- [31] Frank Schweiner, Jörg Main, Günter Wunner, Marcel Freitag, Julian Hecklötter, Christoph Uihlein, Marc Aßmann, Dietmar Fröhlich und Manfred Bayer. Magnetoexcitons in cuprous oxide. *Phys. Rev. B* 95, 035202 (2017).
- [32] Sebastian Schierenberg, Falk Bruckmann und Tilo Wettig. Wigner surmise for mixed symmetry classes in random matrix theory. *Phys. Rev. E* 85, 061130 (2012).
- [33] J. M. Luttinger. Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors: General Theory. *Phys. Rev.* 102, 1030–1041 (1956).
- [34] Frank Schweiner, Jörg Main, Matthias Feldmaier, Günter Wunner und Christoph Uihlein. Impact of the valence band structure of Cu₂O on excitonic spectra. *Phys. Rev. B* 93, 195203 (2016).
- [35] M. A. Caprio, P. Maris und J. P. Vary. Coulomb-Sturmian basis for the nuclear many-body problem. *Phys. Rev. C* 86, 034312 (2012).
- [36] J. Zamastil, F. Vinette und M. Šimánek. Calculation of atomic integrals using commutation relations. *pra* 75, 022506 (2007).

Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Jörg Main dafür bedanken, dass er es mir ermöglichte meine Masterarbeit am 1. Institut für Theoretische Physik anzufertigen und dafür, dass er mir bei ihrer Verwirklichung stets hilfreich zur Seite stand. Mein besonderer Dank gilt diesbezüglich auch Frank Schweiner, der mir bei allen auftretenden Problemen immer wertvolle Hilfestellung geben konnte. Hiermit soll auch Herrn Professor Dr. Günter Wunner Dank dafür ausgesprochen sein, dass ich unter seiner Leitung Teil des ITP1 sein konnte. Herrn Jun. Prof. Dr. Thomas Weiss danke ich dafür, dass er den Mitbericht meiner Masterarbeit übernommen hat. Zuletzt bedanke ich mich bei allen meinen Kollegen am Institut, für ein angenehmes Arbeitsklima und interessante Diskussionen in der Kaffeerunde. Besonders hervorgehoben sei hierbei noch Sascha Böhrkircher, der mir immer ein guter Bürokollege war und an den ich mich immer mit allerlei kleinen Fragen wenden konnte.

Erklärung

Ich versichere,

- dass ich diese Masterarbeit selbständig verfasst habe,
- dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe,
- dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist,
- und dass das elektronische Exemplar mit den anderen Exemplaren übereinstimmt.

Stuttgart, den 27. Oktober 2017

Patric Rommel