

Langzeitverhalten von Erwartungswerten und Korrelationsfunktionen in dissipativen Quantensystemen

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

vorgelegt von
Gunther Lang
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. U. Weiss
Mitberichter: Prof. Dr. G. Mahler
Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 2000

II. Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart

2000

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	1
Symbolverzeichnis	2
Einleitung	7
1 Dissipative Quantensysteme	11
1.1 Das Caldeira-Leggett-Modell	11
1.1.1 Hamiltonfunktion und klassische Bewegungsgleichung .	11
1.1.2 Die spektrale Dichte	14
1.2 Die Influenzfunktionalmethode	16
1.2.1 Faktorisierte Anfangsbedingungen	18
1.2.2 Korrelierte Anfangsbedingungen	21
2 Das Spin-Boson-Modell	26
2.1 Reduktion eines Doppelmuldenpotentials	27
2.2 Adiabatische Renormierung	29
2.3 Anwendungen	30
2.4 Formal exakte Lösungen	33
2.5 Der Influenzkern $Q(z)$	37
3 Korrelationsfunktionen im Spin-Boson-Modell	40
3.1 Die σ_z -Korrelationsfunktion	43
3.2 Die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion	47
3.2.1 Der Kohärenzoperator $\tilde{\sigma}_x$	47
3.2.2 Elimination der Badmoden	50
3.2.3 Formal exakte Lösung	53
3.3 Der Fall $K = \frac{1}{2}$	60
3.3.1 Die σ_z -Korrelationsfunktion	62
3.3.2 Die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion	66
3.4 Der Fall $K = \frac{1}{2} - \kappa$	70

3.4.1	Entwicklung um $K = \frac{1}{2}$	70
3.4.2	Die σ_z -Korrelationsfunktion	71
3.4.3	Die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion	72
3.5	Langzeitverhalten für allgemeine $K < 1$	74
3.5.1	Die σ_z -Korrelationsfunktion	74
3.5.2	Die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion	76
3.6	Zusammenfassung	78
4	Nichtadiabatischer Elektrontransfer	80
4.1	Das Modell	82
4.2	Klassische Behandlung des ET	84
4.3	Die Golden-Rule-Rate	89
4.4	Der Ohmsche Fall im Quantenregime	93
4.5	Nichtohmsche Raten für $T = 0$	96
4.6	Übergang von quantenmechanischem zu klassischem Verhalten	98
4.6.1	Schwacher Bias	98
4.6.2	Großer Bias	102
4.6.3	Vergleich mit numerischen Ergebnissen	107
4.7	Weitere Spektraldichten	109
4.7.1	Debye-Spektraldichte	109
4.7.2	Ohmsche Spektraldichte plus eine diskrete Mode	111
4.8	Zusammenfassung	113
5	Das periodische Potential mit Dissipation	115
5.1	Das dissipative TB-Modell	118
5.2	Transporteigenschaften und Rauschspektrum	120
5.2.1	Die Mobilität	120
5.2.2	Der stationäre Nichtgleichgewichtszustand und das Rauschspektrum	121
5.3	Das Weak-Binding-Modell und die Dualitätsbeziehung	122
5.4	Das Luttinger-Modell	125
5.4.1	Bosonisierung	125
5.4.2	Abbildung auf das dissipative periodische Potential	127
5.4.3	Tunneln von Randzuständen im FQHE	128
6	Das Rauschspektrum im dissipativen periodischen Potential	132
6.1	Lineare Antworttheorie	133
6.2	Formal exakte Lösungen	136
6.3	Störungstheoretische Ergebnisse	144
6.4	Langzeit- und Niederfrequenzverhalten	146
6.4.1	Erstes Moment	147

6.4.2	Mittleres Schwankungsquadrat	148
6.4.3	Niederfrequenzverhalten des Rauschspektrums	153
6.4.4	Strom-Autokorrelationsfunktion	157
6.5	Zusammenfassung	158
7	Zusammenfassung	159

Kurzfassung

In dieser Arbeit untersuchen wir Erwartungswerte und Korrelationsfunktionen in dissipativen Quantensystemen im Rahmen der Influenzfunktionalmethode. Damit ist es möglich, sowohl korrelierte Anfangszustände wie den thermodynamischen Gleichgewichtszustand als auch faktorisierende Nichtgleichgewichts-Anfangsbedingungen in einem reinen Realzeit-Pfadintegralbild zu behandeln.

Korrelationsfunktionen zeigen im Langzeitbereich aufgrund des korrelierten Anfangszustandes einen langsamen algebraischen Zerfall. Als Beispiele dafür studieren wir die Gleichgewichtskorrelationsfunktionen des Kohärenz- und des Ortsoperators im dissipativen Zweizustandssystem. Das Langzeitverhalten dieser Funktionen kann in einem einfachen Ladungsbild erklärt werden. Während die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei neutralen Clustern zu einem $1/t^2$ -Zerfallsgesetz für die Ortskorrelationsfunktion führt, hat die Wechselwirkung zwischen zwei geladenen Clustern ein $1/t^{2K}$ -Verhalten für die Kohärenzkorrelationen zur Folge. Dieses Gesetz hängt von der Kopplungsstärke K an das Bad ab und weist auf einen Phasenübergang von kohärenter zu inkohärenter Dynamik beim Wert $K = \frac{1}{2}$ hin. Des Weiteren untersuchen wir die Stromkorrelationsfunktion im dissipativen periodischen Potential, welche die Stromfluktuationen beim korrelierten eindimensionalen Ladungstransport beschreibt. Auch hier ordnen sich die Ladungen in zwei neutralen Clustern an. Dies führt zu einem $1/t^2$ -Zerfall, welcher einem singulären $|\omega|$ -Beitrag zum Rauschspektrum entspricht.

Die faktorisierenden Anfangsbedingungen der Nichtgleichgewichts-Erwartungswerte haben dagegen ein exponentielles Zerfallsgesetz zur Folge. Als Beispiel dafür studieren wir nichtadiabatische Elektrontransferreaktionen, bei welchen die Dynamik vollständig durch Übergangsraten beschrieben werden kann. Wir untersuchen die Gestalt dieser Rate in Abhängigkeit von der spektralen Verteilung der Umgebung. Sowohl den klassischen Bereich des thermisch aktivierten Transfers als auch den quantenmechanischen Bereich des nuklearen Tunnelns können wir in einem einheitlichen Bild beschreiben.

Symbolverzeichnis

a	Abstand zwischen benachbarten Potentialminima
A	Asymmetriestärke der Ratenverteilung
$A_x(t), A_z(t)$	Antisymmetrisierte σ_x - bzw. σ_z -Korrelationsfunktion
$\mathcal{A}[q]$	freier Propagator
B_s	Exponent des Franck-Condon-Faktors
B_n	Bias-Faktor
c_j	Entwicklungskoeffizienten des Influenzkerns $Q(z)$
c_n^\dagger, c_n	Teilchenerzeuger bzw. -vernichter am Gitterplatz n
C	Kapazität
$C_{\text{ne}}(t)$	Mittleres Schwankungsquadrat im stationären Nichtgleichgewichtszustand
$C_x(t), C_z(t)$	σ_x - bzw. σ_z -Korrelationsfunktion
D	Diffusionskonstante
Dq	Pfadintegralmaß
e	Ladung
e_0	Elementarladung
E_J	Josephsonenergie
\mathcal{E}	Badpolarisation
\mathcal{E}^*	Badpolarisation am Schnittpunkt der Marcus-Parabeln
$\hat{f}(\lambda)$	Laplacetransformierte einer Funktion $f(t)$
$F_{D \rightarrow A}, F_{A \rightarrow D}$	Freie Aktivierungsenergien
$F(\mathcal{E})$	Freie Energie als Funktion der Badpolarisation
$\mathcal{F}_{\text{FV}}[q, q'], \mathcal{F}[q, q']$	Feynman-Vernon-Influenzfunktional für faktorisierte bzw. korrelierte Anfangszustände
$\mathcal{F}_{\text{G}}[q, q'; s]$	verallgemeinertes Influenzfunktional
g	Wechselwirkungsparameter der Luttinger-Flüssigkeit
G_n	Wechselwirkungsfaktor der Außerdiagonalladungen
$G(\omega)$	normierte Spektraldichte
$G_{\text{D}}(\omega)$	normierte Spektraldichte eines Debye-Bades
$G_0(g)$	statische Mikrowellenleitfähigkeit eines Quantendrahtes
$G_\theta(V), G_\phi(V)$	Leitfähigkeit im θ - bzw. ϕ -Luttingermodell

$\tilde{G}_\theta(V), \tilde{G}_\phi(V)$	normierte Leitfähigkeiten
H_n	Phasenfaktor
H	Hamiltonoperator
H_S	Hamiltonoperator des Systems
H_B	Hamiltonoperator des Wärmebades
H_I	Hamiltonoperator der System-Bad-Wechselwirkung
H_{TSS}	Hamiltonoperator des isolierten Zweizustandssystems
H_θ	Hamiltonoperator des θ -Luttingermodells
H_ϕ	Hamiltonoperator des ϕ -Luttingermodells
$I(\epsilon)$	Stromstärke
$j(t)$	Strom
$J(\omega)$	Spektraldichte des Bades
$J(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i, 0)$	propagierende Funktion
$J_G(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}')$	verallgemeinerte propagierende Funktion
k_B	Boltzmann-Konstante
$k^+(\epsilon), k^-(\epsilon)$	Vorwärts- bzw. Rückwärtsrate
K	Kondo-Parameter
$K(q, x, t; q', x', 0)$	Feynman-Propagator
$K(t)$	Korrelationsfunktion der stochastischen Kraft
$K(\omega)$	Rauschspektrum der stochastischen Kraft
$K_s(t)$	Beitrag zu $S_z(t)$
$K_{\text{ne}}(t)$	Beitrag zu $C_{\text{ne}}(t)$
l_{LZ}	Landau-Zener-Länge
$L(t)$	Badkorrelationsfunktion
$ L\rangle, R\rangle$	lokalisierte Zustände
M	Systemmasse
$M(F, \omega)$	verallgemeinerte Mobilität
\mathcal{M}	allgemeine Mobilität im periodischen Potential
$\widetilde{\mathcal{M}}$	normierte allgemeine Mobilität
p	Adiabazitätsparameter
$P_s(t), P_a(t)$	Symmetrischer und antisymmetrischer Anteil von $\langle \sigma_z(t) \rangle$
P	Projektor
q	Systemort
q_n	Entwicklungskoeffizienten von $\langle \hat{q}(\lambda) \rangle_{\text{fc}}$
$q(t), q'(t)$	Systempfade
$Q(z)$	Influenzkern
$\langle q(t) \rangle_{\text{fc}}$	Ortserwartungswert mit faktorisierenden

	Anfangsbedingungen
$\langle q(t) \rangle_{\text{ne}}$	Ortserwartungswert im stationären Nichtgleichgewichtszustand
$\langle q^2(t) \rangle_{\text{fc}}$	zweites Moment mit faktorisierenden Anfangsbedingungen
$\langle q^2(t) \rangle_{\text{ne}}$	zweites Moment im stationären Nichtgleichgewichtszustand
$r(t)$	Schwerpunktskoordinate
$R_{\text{ne}}(t)$	Beitrag zu $\langle q(t) \rangle_{\text{ne}}$
s	Parameter zur Klassifikation von Spektraldichten
s_i	Differenzzeit (Dauer des i -ten Sojourns)
s_α	Verschiebungskoordinate des Badoszillators α
$S(t)$	Stromkorrelationsfunktion
$S(\omega)$	Rauschspektrum
$\tilde{S}(\omega)$	normiertes Rauschspektrum
$S_x(t), S_z(t)$	Symmetrisierte σ_x - bzw. σ_z -Korrelationsfunktion
$S_x(\omega), S_z(\omega)$	σ_x - bzw. σ_z -Spektralfunktion
$\Delta S(\omega)$	Niederfrequenzkorrekturen zu $S(\omega = 0)$
$S[q, x]$	Wirkung des Gesamtsystems
$S_S[q], S_B[x], S_I[q, x]$	Wirkung von System, Bad und Wechselwirkung
t	Zeit
t_i	Sprungzeit
t_s	stationärer Punkt
T	Temperatur
T_0	Energieskala des periodischen Potentials
T_{ph}	phononische Temperaturskala
U	Polaron-Transformation
v_F, v_s	Fermi- bzw. Schallgeschwindigkeit
V	Spannung
V_0	Potentialhöhe einer Punktbarriere
V_b	Barrierehöhe
V_G	Gate-Spannung
$V(q)$	potentielle Energie
W	normierte Breite der Ratenverteilung
W_B	kanonische Dichtematrix des Bades
W_β	kanonische Dichtematrix des Gesamtsystems
$W(t)$	zeitabhängige Dichtematrix des Gesamtsystems
$x(t), x'(t)$	Pfade der Badoszillatoren
$X_{j,k}$	Wechselwirkung zwischen Sojourn j und Blip k
$X(t)$	verschobener Influenzkern

$y(t)$	Relativkoordinate
z	komplexwertige Zeit
z_s	stationärer Punkt
Z	Zustandssumme
$Z_{\text{ne}}(\rho, \kappa, \nu, t)$	erzeugendes Funktional
α	Dipolmoment
β	inverse Temperatur
$\gamma, \tilde{\gamma}, \Gamma$	verschiedene Zerfallskonstanten
$\gamma(t)$	Dämpfkern
$\Gamma(z)$	Eulersche Gammafunktion
δ_s	dimensionsloser Kopplungsparameter
$\delta(t)$	Diracsche Deltafunktion
Δ	Tunnelmatrizelement
Δ_0	ungedresstes Tunnelmatrizelement
$\Delta_{\text{eff}}, \Delta_r, \Delta_s$	renormierte Tunnelmatrizelemente
Δ_{T}	Tunnelmatrizelement im ϕ -Luttingermodell
ϵ	Bias
ϵ^*	Biaswert des Ratenmaximums
$\zeta(t), \zeta'(t)$	stochastische Kraft
$\zeta(y, q)$	verallgemeinerte Riemannsche Zeta-Funktion
η	Viskosität
$\eta(t)$	normierte Schwerpunktskoordinate
$\theta_{i,i+j}$	Phase der Wechselwirkung zwischen Diagonal- und Außerdiagonalladungen
$\theta(x), \phi(x)$	bosonische Phasenfelder
$\Theta(t)$	Heaviside-Stufenfunktion
κ	Temperaturparameter
λ	Laplacevariable
$\lambda(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}')$	Präparationsfunktion
$\lambda_{\text{G}}(q_i, q'_i, x_i, x'_i; \bar{q}, \bar{q}', \bar{x}, \bar{x}')$	verallgemeinerte Präparationsfunktion
Λ_0	klassische Reorganisierungsfrequenz einer diskreten Mode
Λ_1, Λ_2	quantenmechanische Badfrequenzen
Λ_{cl}	klassische Reorganisierungsfrequenz
$\Lambda_{j,k}$	Wechselwirkung zwischen den Blips j und k
μ_0	Mobilität eines Brownschen Teilchens
μ_l	lineare Mobilität
$\mu(\epsilon)$	nichtlineare Mobilität
$\mu_{\text{d}}(\epsilon)$	differentielle Mobilität
$\tilde{\mu}(\epsilon), \tilde{\mu}_{\text{d}}(\epsilon)$	normierte Mobilitäten
ν	Anlauffrequenz

ν_n	n -te bosonische Matsubarafrequenz
$\xi(t)$	normierte Relativkoordinate
$\Pi_\theta(x), \Pi_\phi(x)$	kanonisch konjugierte Impulse
ρ_l	Differenzzeit (Dauer des l -ten Intervalls)
$\rho(t)$	reduzierte Dichtematrix
$\rho(x)$	Fermiondichte
$\rho^{(s)}(t)$	verschobene reduzierte Dichtematrix
$\rho_S(t)$	Systemdichtematrix
$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	Pauli-Matrizen
$\tilde{\sigma}_x$	polaron-transformierter Operator σ_x
τ_i	Differenzzeit (Dauer des i -ten Blips)
ϕ, ϕ_{ext}	Fluß durch einen SQUID
ϕ_{i+j}	Biasphase
$\phi_{\text{FV}}[q, q'], \phi[q, q']$	Influenzphase
$\chi_x(t), \chi_z(t)$	σ_x - bzw. σ_z -Antwortfunktion
$\tilde{\chi}_x(\omega), \tilde{\chi}_z(\omega)$	σ_x - bzw. σ_z -Suszeptibilität
$\chi_{\text{ne}}(t)$	Nichtgleichgewichts-Antwortfunktion
$\tilde{\chi}_{\text{ne}}(\omega)$	Nichtgleichgewichts-Suszeptibilität
$\psi(z)$	Eulersche Digammafunktion
$\Psi^\dagger(x)$	Fermion-Erzeugungsoperator
ω_0	typische Systemfrequenz
ω_c	Cutoff-Frequenz des Bades
ω_l	adiabatische Cutoff-Frequenz
ω_{ph}	Phonon-Frequenz
ω_r	renormierte Systemfrequenz
$ +\rangle, -\rangle$	Energieeigenzustände des Spin-Boson-Modells

Einleitung

In der letzten Dekade hat eine rasante Miniaturisierung elektronischer Bauteile bis hinab in den Nanometerbereich stattgefunden [1]. Die Physik dieser Systeme läßt sich weder durch einen klassischen makroskopischen Zugang noch durch eine rein quantenmechanische Theorie auf mikroskopischer Ebene zufriedenstellend beschreiben. Stattdessen zeigen diese sogenannten mesoskopischen Systeme ein Verhalten, welches zwischen den beiden Grenzfällen angesiedelt ist. Die Bandbreite reicht von anomalen Transportphänomenen in Metallen oder Halbleiter-Heterostrukturen [2] über das Tunneln von einzelnen Elektronen oder Cooper-Paaren durch Kontakte mit extrem niedriger Kapazität [3] bis zu dissipativen Effekten in makroskopischen Systemen wie z. B. Josephsonanordnungen [4]. All diese Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß das relevante quantenmechanische Teilsystem in Kontakt mit vielen anderen Freiheitsgraden steht: es handelt sich um dissipative Quantensysteme. Die Dissipation kommt durch Energieaustausch des Teilsystems mit der Umgebung zustande und kann zur Zerstörung der quantenmechanischen Kohärenz führen. Die Methoden und vielfältigen Anwendungen der dissipativen Quantenmechanik sind ausführlich in der Monografie von Weiss [5] beschrieben.

In dieser Arbeit soll das Langzeitverhalten von Erwartungswerten und Korrelationsfunktionen in dissipativen Quantensystemen untersucht werden. Zum Studium der Zeitentwicklung von Erwartungswerten geht man im Normalfall von einer Nichtgleichgewichts-Anfangsbedingung aus. Das System wird dabei in einem Zustand jenseits des Gleichgewichts präpariert und erst dann an das Bad angekoppelt. Im Langzeitbereich zeigen solche Nichtgleichgewichts-Erwartungswerte einen exponentiellen Zerfall auf den jeweiligen Gleichgewichtswert. Dagegen müssen Korrelationsfunktionen, die ein Maß für Fluktuationen von Observablen sind, bezüglich eines korrelierten Anfangszustandes berechnet werden, bei welchem sich System und Bad im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Diese Korrelationen führen nun bei $T = 0$ zu algebraischen Zerfallsgesetzen. Für frequenzunabhängige (Ohmsche) Dissipation wurde für die symmetrisierte Ortskorrelationsfunktion so-

wohl des gedämpften harmonischen Oszillators [6] als auch des dissipativen Zweizustandssystems [7] ein universelles $1/t^2$ -Verhalten gefunden. Universell heißt, daß die Kopplungsstärke an das Bad, welche im Ohmschen Fall durch den Kondoparameter K beschrieben wird, nicht in das Zerfallsgesetz eingeht. Es stellt sich die Frage, ob dieses Zerfallsgesetz ausschließlich eine Folge des korrelierten thermodynamischen Anfangszustandes und der Ohmschen Spektraldichte des Bades ist. Dann sollte dieses $1/t^2$ -Verhalten eine allgemeine Gesetzmäßigkeit für Korrelationsfunktionen in dissipativen Quantensystemen darstellen, d.h. unabhängig vom betrachteten Modellsystem und der betrachteten Korrelationsfunktion sein.

Um diesen Punkt zu beleuchten, werden wir Korrelationsfunktionen in zwei verschiedenen Modellsystemen untersuchen. Zum einen untersuchen wir dissipative Zweizustandssysteme im Rahmen des sogenannten Spin-Boson-Modells [8]. Dieses Modell ist ein Musterbeispiel für das Wechselspiel von quantenmechanischer Kohärenz und Dissipation. Abhängig von den Parametern des Bades zeigt es kohärente Oszillationen der Besetzungswahrscheinlichkeit oder überdämpfte Relaxation auf den Gleichgewichtswert und ist daher von großem theoretischen Interesse. Da Systeme, deren Dynamik in gewissen Parameterbereichen auf einen zweidimensionalen Hilbertraum beschränkt ist, in vielen Bereichen der Physik auftreten, sind auch die experimentellen Realisierungen des Spin-Boson-Modells sehr vielseitig. Als Beispiele seien an dieser Stelle nur Elektrontransferreaktionen oder das Tunneln von Defekten in Festkörpern genannt. Basierend auf einer reinen Realzeit-Pfadintegralbeschreibung untersuchen wir die Autokorrelationsfunktion des sogenannten Kohärenzoperators. Dabei handelt es sich um die Summe der polaron-transformierten Offdiagonalelemente der reduzierten Dichtematrix, welche ein Maß für die Kohärenz des Systems sind. Das Langzeitverhalten dieser Korrelationsfunktion werden wir in einem einfachen diagrammatischen Ladungsbild erklären und mit dem Verhalten der Ortskorrelationsfunktion vergleichen. Es treten grundlegende Unterschiede im Vergleich zur Ortskorrelationsfunktion auf, die zu einem nichtuniversellen, von der Kopplungsstärke des Bades abhängigen Zerfallsgesetz führen. Dieses Verhalten steht im direkten Zusammenhang mit dem Phasenübergang von kohärenter Oszillation zu inkohärenter Relaxation.

Des weiteren untersuchen wir ein unendlich ausgedehntes dissipatives Tight-Binding-System. Dieses Modell beschreibt den Quantentransport in einer Dimension, welcher durch die Realisierung korrelierter fermionischer Systeme (Luttinger-Flüssigkeiten) in den letzten Jahren lebhaftes Interesse erfahren hat [9, 10]. In Gegenwart einer äußeren Kraft existiert für dieses System kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand und die Ortskorrelationsfunktion divergiert quadratisch im Langzeitlimes. Die geeignetere Größe

ist stattdessen die Strom-Autokorrelationsfunktion, die ein Maß für die Fluktuationen des Stroms ist und direkt das Nichtgleichgewichts-Rauschspektrum bestimmt. Für schwache Ströme sind die einzelnen Tunnelprozesse unkorreliert. Dies führt zu einem weißen Rauschen im Niederfrequenzbereich, dem klassischen Schrotrauschen. Bei Erhöhung der Tunnelamplitude treten dagegen Korrelationen zwischen den einzelnen Tunnelprozessen auf. Diese werden durch das Langzeitverhalten der Stromkorrelationsfunktion beschrieben und haben ein farbiges Rauschspektrum im Niederfrequenzbereich zur Folge. Wir können das diagrammatische Ladungsbild aus dem Spin-Boson-Modell auf diese Situation übertragen und damit das Zerfallsgesetz der Stromkorrelationsfunktion bestimmen. Die entsprechende $|\omega|$ -Singularität im Rauschspektrum kann beispielsweise beim Tunneln von Randströmen im Fraktionalen Quanten-Hall-Effekt gemessen werden.

Abgesehen von der Frage, wie sich der korrelierte thermodynamische Anfangszustand auf das Langzeitverhalten von Korrelationsfunktionen auswirkt, ist auch der exponentielle Zerfall der Nichtgleichgewichts-Erwartungswerte einer näheren Untersuchung wert. Im inkohärenten Regime der überdämpften Relaxation wird die Zerfallskonstante durch Übergangsraten bestimmt und hängt im Gegensatz zu den algebraischen Zerfallsgesetzen der Korrelationsfunktionen nicht nur von den Bad-, sondern auch von den Systemparametern ab. Wir konzentrieren uns dabei auf nichtadiabatische Elektrontransferreaktionen [11]. Beim Transfer eines Elektrons von einem Donor zu einem Akzeptor ist der Solvent, in welchem die Reaktion stattfindet, von entscheidender Bedeutung. Im klassischen Regime wird die Reaktion erst durch passende thermische Fluktuationen im Solventen ermöglicht. Für tiefere Temperaturen treten dagegen auch kollektive Tunnelprozesse der Badmoden auf, die zu einer Abweichung der Übergangsraten von ihrer klassischen Form führen. Wir untersuchen zum einen die Abhängigkeit der quantenmechanischen Rate von der spektralen Verteilung des Solventen. Zum anderen soll der Übergang vom quantenmechanischen Verhalten bei tiefen Temperaturen bis zum klassischen Bereich des thermisch aktivierten Transfers, in welchem die Rate nicht von der genauen Form der Spektraldichte abhängt, quantitativ beschrieben werden.

Der Aufbau der Arbeit ist wie folgt. In Kapitel 1 werden die Grundlagen der dissipativen Quantenmechanik zusammengefaßt. Die Dynamik dieser Systeme kann im Rahmen einer Realzeit-Pfadintegralbeschreibung mit der Influenzfunktionalmethode von Feynman und Vernon behandelt werden. In Kapitel 2 werden wir das Spin-Boson-Modell einführen und seine vielfältigen Anwendungen diskutieren. Die Korrelationsfunktionen im Spin-Boson-Modell sollen anschließend in Kapitel 3 untersucht werden. Dabei vergleichen wir die Kohärenzkorrelationsfunktion mit der Ortskorrelationsfunktion. Um

erstere behandeln zu können, ist eine Erweiterung der Influenzfunctionalmethode nötig. Das Langzeitverhalten der beiden Korrelationsfunktionen wird mit Hilfe einer diagrammatischen Methode herausgearbeitet. In Kapitel 4 werden wir die Übergangsrates bei nichtadiabatischen Elektrontransferreaktionen für verschiedene Spektraldichten detailliert untersuchen. In Kapitel 5 werden wir das Modell des dissipativen periodischen Potentials behandeln und den Zusammenhang mit dem korrelierten Quantentransport in einer Dimension darstellen. In Kapitel 6 soll schließlich das Langzeitverhalten der Stromkorrelationsfunktion und damit das Niederfrequenzverhalten des Rauschspektrums diskutiert werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden abschließend in Kapitel 7 zusammengefaßt.

Einige Teile dieser Arbeit sind bereits in Ref. [12, 13, 14, 15] veröffentlicht worden bzw. sind zur Veröffentlichung vorgesehen [16].

Kapitel 1

Dissipative Quantensysteme

Es gibt verschiedene Ansätze, dissipative Effekte in die Quantenmechanik miteinzubeziehen. Der erfolgreichste und auch naheliegendste Zugang beruht darauf, das zu betrachtende System und seine Umgebung als konservatives Gesamtsystem aufzufassen, für welches die üblichen Quantisierungsregeln gelten. In diesem Bild kommt Dissipation durch Energieübertrag vom System auf die Umgebung zustande. Besteht die Umgebung aus unendlich vielen Freiheitsgraden, so kehrt die vom System in die Umgebung geflossene Energie für endliche Zeiten nicht wieder zurück. In diesem Kapitel soll ein phänomenologisches Modell zur Beschreibung von Quantensystemen mit Dissipation, das Caldeira-Leggett-Modell [18], behandelt werden. Dieses Modell ermöglicht die Elimination der Badfreiheitsgrade aus den Bewegungsgleichungen der Systemvariablen. Im klassischen Grenzfall führt dies zu einer Langevin-Gleichung. Die quantenmechanische Dynamik läßt sich am geeignetsten durch die auf dem Pfadintegralzugang beruhende Influenzfunktionalmethode beschreiben. Neben der ursprünglichen Feynman-Vernon-Methode, die von faktorisierenden Anfangsbedingungen für die Dichtematrix ausgeht, müssen zur Behandlung von Fluktuationen auch korrelierte Anfangszustände betrachtet werden.

1.1 Das Caldeira-Leggett-Modell

1.1.1 Hamiltonfunktion und klassische Bewegungsgleichung

Das Modell eines harmonischen Oszillators, welcher linear an ein Wärmebad gekoppelt ist, geht auf Ullersma [17] zurück. Von Caldeira und Leggett [18] wurde diese Modellierung der Umgebung zur Beschreibung dissipativer Ef-

fekte beim Tunneln aus einem metastabilen Zustand heraus verwendet.

Betrachten wir ein Teilsystem mit einem oder wenigen Freiheitsgraden, welches an ein Wärmebad gekoppelt ist. Dieses soll durch ein Ensemble harmonischer Oszillatoren modelliert werden. Um ein makroskopisches System zu beschreiben, muß die Anzahl der Oszillatoren gegen unendlich gehen. Nur dann ist gewährleistet, daß die vom System ins Bad geflossene Energie für endliche Zeiten nicht zurückkehrt: die Poincarésche Wiederkehrzeit geht dann gegen unendlich. Die grundlegende Annahme des Caldeira-Leggett-Modells ist, daß jeder Badfreiheitsgrad vom System nur schwach gestört wird. Dies ist bei makroskopischen Bädern vernünftig, da die Wechselwirkung des Systems mit jedem einzelnen Badfreiheitsgrad proportional zum inversen Badvolumen ist. Die Kopplung zwischen System und Bad kann dann als linear in den Badkoordinaten angenommen werden. Diese Eigenschaft führt dazu, daß das Bad aus der Beschreibung der Systemdynamik eliminiert werden kann. Dagegen muß die Kopplung zwischen System und Bad nicht unbedingt linear in der Systemkoordinate sein, da das System mit unendlich vielen Oszillatoren in Kontakt steht und deren dissipativer Einfluß sich aufsummiert.

Der Hamiltonian des Gesamtsystems hat damit die Gestalt

$$H = H_S + H_B + H_I . \quad (1.1)$$

Für ein Teilsystem mit einer generalisierten Koordinate q ist

$$H_S(q, p) = \frac{p^2}{2M} + V(q) . \quad (1.2)$$

Dabei liegt im allgemeinen eine Kraft F am System an, die einen Beitrag $-Fq$ zum Potential $V(q)$ liefert. Das Wärmebad wird durch

$$H_B(\{x_\alpha\}, \{p_\alpha\}) = \sum_\alpha \left(\frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} m_\alpha \omega_\alpha^2 x_\alpha^2 \right) \quad (1.3)$$

beschrieben, und die Summe erstreckt sich über alle N Badoszillatoren, die durch die Massen m_α und Frequenzen ω_α charakterisiert sind. Der Wechselwirkungsterm hat die allgemeine Gestalt

$$H_I(q, \{x_\alpha\}) = - \sum_\alpha F_\alpha(q) x_\alpha + \Delta V(q) . \quad (1.4)$$

Der Counterterm $\Delta V(q)$ sorgt dafür, daß durch die Kopplung des Systems an das Bad keine Renormierung des Potentials auftritt, denn das Bad soll lediglich Dissipation beschreiben. Er hat die Form [5]

$$\Delta V(q) = \sum_\alpha F_\alpha^2(q) / 2m_\alpha \omega_\alpha^2 . \quad (1.5)$$

Beschränkt man sich auf Fälle, in denen die Kopplung auch linear in der Systemvariable ist, $F_\alpha(q) = c_\alpha q$, so erhält man schließlich für die Hamiltonfunktion des Gesamtsystems

$$H = \frac{p^2}{2M} + V(q) + \sum_\alpha \left\{ \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} m_\alpha \omega_\alpha^2 \left(x_\alpha - \frac{c_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} q \right)^2 \right\}. \quad (1.6)$$

Mittels der kanonischen Gleichungen können aus Gl. (1.6) die klassischen Bewegungsgleichungen abgeleitet werden. Für die Oszillatorkoordinate $x_\alpha(t)$ erhält man aufgrund der Linearität der Kopplung eine harmonische Differentialgleichung mit Inhomogenität $c_\alpha q(t)$, welche mit der Methode der Green'schen Funktion leicht gelöst werden kann. Setzt man das Ergebnis für $x_\alpha(t)$ in die Bewegungsgleichung der Systemkoordinate $q(t)$ ein, so ergibt sich schließlich [5, 19]

$$M\ddot{q}(t) + M \int_{-\infty}^t dt' \gamma(t-t') \dot{q}(t') + \frac{\partial V}{\partial q} = \zeta'(t) - M\gamma(t)q(0). \quad (1.7)$$

Diese *Langevin*-Gleichung beschreibt ein klassisches Teilchen mit linearer Dämpfung unter dem Einfluß einer stochastischen Kraft. Der Dämpfungskern ist dabei durch

$$\gamma(t-t') = \Theta(t-t') \frac{1}{M} \sum_\alpha \frac{c_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha} \cos[\omega_\alpha(t-t')] \quad (1.8)$$

und die stochastische Kraft durch

$$\zeta'(t) = \sum_\alpha c_\alpha \left[x_\alpha(0) \cos(\omega_\alpha t) + \frac{p_\alpha(0)}{m_\alpha \omega_\alpha} \sin(\omega_\alpha t) \right] \quad (1.9)$$

gegeben. Von der gewöhnlichen Form einer Langevin-Gleichung unterscheidet sich Gl. (1.7) allerdings durch den Term $-M\gamma(t)q(0)$ auf der rechten Seite, welcher von der Anfangsbedingung $q(0)$ abhängt. Um diesen Term zu eliminieren, definiert man die stochastische Kraft

$$\zeta(t) = \zeta'(t) - M\gamma(t)q(0). \quad (1.10)$$

Die Mittelwertbildung über die Anfangsbedingungen $x_\alpha(0)$ und $p_\alpha(0)$ muß dann mit der *verschobenen* kanonischen Gleichgewichtsverteilung

$$\rho_B = Z^{-1} \exp \left\{ -\beta \sum_\alpha \left[\frac{p_\alpha^2(0)}{2m_\alpha} + \frac{m_\alpha \omega_\alpha^2}{2} \left(x_\alpha(0) - \frac{c_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} q(0) \right)^2 \right] \right\} \quad (1.11)$$

erfolgen. Nur dann erfüllt $\zeta(t)$ die an eine stochastische Kraft gestellten Bedingungen eines verschwindenden Mittelwertes und eines Gauß'schen farbigen Rauschspektrums [19],

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0 \quad (1.12)$$

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = Mk_{\text{B}}T\gamma(t-t'), \quad t > t'. \quad (1.13)$$

Die Verteilung (1.11) trägt den im Fall $q(0) \neq 0$ verschobenen Gleichgewichtslagen der Badoszillatoren Rechnung. Als Rauschspektrum der stochastischen Kraft definiert man die Fouriertransformierte der symmetrisierten Korrelationsfunktion $K(t) = \text{Re} \langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle$. Man erhält

$$\tilde{K}(\omega) = 2Mk_{\text{B}}T\tilde{\gamma}'(\omega). \quad (1.14)$$

Dies ist das klassische Fluktuations-Dissipations-Theorem.

1.1.2 Die spektrale Dichte

Um den Einfluß des Bades auf die Dynamik des Systems zu beschreiben, ist es nicht nötig, die Badparameter m_{α} , ω_{α} und c_{α} im einzelnen zu kennen. Dies ist bei einem makroskopischen Bad auch gar nicht möglich. Stattdessen wird der Einfluß des Bades vollständig durch die spektrale Dichte

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{\alpha} \frac{c_{\alpha}^2}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}} \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \quad (1.15)$$

beschrieben. Für ein Wärmebad mit unendlich vielen Moden geht die spektrale Dichte in eine kontinuierliche Funktion von ω über, die antisymmetrisch auf negative Frequenzen ausgedehnt werden kann. Mit dieser Definition läßt sich Gl. (1.8) in der Form

$$\gamma(t) = \Theta(t) \frac{2}{\pi M} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{J(\omega')}{\omega'} \cos(\omega't) \quad (1.16)$$

darstellen. Der Dämpfungskern ist also eindeutig durch die spektrale Dichte bestimmt. Durch geeignete Wahl von $J(\omega)$ läßt sich somit jede Form von linearer Dämpfung modellieren. Durch Fourier-Transformation von Gl. (1.16) erhält man die frequenzabhängige Dämpfungskonstante¹

$$\tilde{\gamma}(\omega) = -\frac{2i}{\pi} \frac{\omega}{M} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{J(\omega')}{\omega'} \frac{1}{\omega'^2 - \omega^2 - i \text{sgn}(\omega)0^+}, \quad (1.17)$$

¹Die Pole von $\tilde{\gamma}(\omega)$ liegen in der unteren Halbebene. Damit ist die Kausalität, die sich im Zeitregime durch die Theta-Funktion in Gl. (1.16) äußert, sichergestellt. Real- und Imaginärteil von $\tilde{\gamma}(\omega)$ sind also nicht unabhängig voneinander, sondern erfüllen die Kramers-Kronig Relationen.

deren Realteil durch

$$\tilde{\gamma}'(\omega) = \frac{1}{M} \frac{J(\omega)}{\omega} \quad (1.18)$$

gegeben ist. Da das Bad auch in die quantenmechanischen Gleichungen nur über die spektrale Dichte $J(\omega)$ eingeht, kommt Gl. (1.18) eine zentrale Rolle bei der phänomenologischen Modellierung dissipativer Quantensysteme zu. Es genügt, die klassische Dämpfungskonstante $\tilde{\gamma}'(\omega)$ zu kennen, die z. B. durch molekulardynamische Simulationen ermittelt werden kann. Damit ist nach Gl. (1.18) die phänomenologische Spektraldichte festgelegt. Darüber hinaus gibt es auch einige physikalische Systeme, die sich durch vergleichsweise einfache Modelle recht gut beschreiben lassen. In solchen Fällen ist oft auch eine direkte mikroskopische Ableitung der Spektraldichte aus dem Hamiltonian des Gesamtsystems möglich [5].

Mit *Ohmscher* bzw. *Markovscher* Dämpfung bezeichnet man den Fall einer frequenzunabhängigen Dämpfungskonstanten

$$\tilde{\gamma}(\omega) = \gamma . \quad (1.19)$$

Die spektrale Dichte hat in diesem Fall die strikt Ohmsche Form

$$J(\omega) = M\gamma\omega = \eta\omega , \quad (1.20)$$

wobei η die Viskosität ist. Im Zeitregime entspricht dieser Fall einer idealisierten zeitlich lokalen Dämpfung $\gamma(t) = \Theta(t) \cdot 2\gamma\delta(t)$. Jedes reale physikalische System hat aber eine zeitlich nichtlokale und damit frequenzabhängige Dämpfung. Dies rührt daher, daß die der Dissipation zugrundeliegenden mikroskopischen Mechanismen auf einer endlichen Zeitskala ablaufen. Als Konsequenz davon muß jede vernünftige spektrale Dichte im Grenzwert $\omega \rightarrow \infty$ verschwinden. Nur in diesem Fall ist auch das im nächsten Abschnitt vorgestellte Influenzfunktional wohldefiniert. Betrachtet man z. B. einen Dämpfungskern mit einer Gedächtniszeit $\tau_D = 1/\omega_D$ der Form

$$\gamma(t) = \Theta(t) \gamma\omega_D e^{-\omega_D t} , \quad (1.21)$$

so führt dies nach Gl. (1.16) zu einer Drudesche Spektraldichte

$$J(\omega) = \frac{\eta\omega}{(1 + \omega^2/\omega_D^2)} . \quad (1.22)$$

In vielen Fällen läßt sich die Spektraldichte für niedrige Frequenzen unterhalb einer Cutoff Frequenz ω_c durch ein Potenzgesetz $J(\omega) \propto \omega^s$ beschreiben. Die Frequenz ω_c wählt man wesentlich kleiner als eine für das Modell charakteristische Cutoff-Frequenz, beispielsweise die Fermi- oder Debye-Frequenz.

Man teilt dann die Spektraldichte durch eine Cutoff-Funktion² in zwei Anteile auf, $J(\omega) = J_{\text{lf}}(\omega) + J_{\text{hf}}(\omega)$. Die Gestalt von $J_{\text{hf}}(\omega)$, welches die hochfrequenten Badoszillatoren mit $\omega > \omega_c$ umfaßt, kann dabei recht kompliziert sein. Entscheidend ist aber, daß die Moden mit $\omega > \omega_c$ lediglich zu einer Renormierung der Systemparameter führen, sofern man nur an der Dynamik für Zeiten $t \gg \omega_c^{-1}$ interessiert ist (siehe auch Abschnitt 2.1). Zur Beschreibung der Dissipation genügt also der Niederfrequenzanteil $J_{\text{lf}}(\omega)$, und wir lassen den Index lf im folgenden wieder weg. Wählt man der Einfachheit halber einen exponentiellen Cutoff, so erhält man die Form

$$J(\omega) = \eta_s \omega (\omega/\omega_{\text{ph}})^{s-1} e^{-\omega/\omega_c} . \quad (1.23)$$

Damit η_s stets die Dimension einer Viskosität hat, wurde dabei für $s \neq 1$ eine phononische Referenzfrequenz ω_{ph} eingeführt. Der Fall $s = 1$ beschreibt Ohmsche Dissipation, die z. B. in Josephson-Systemen von Relevanz ist. Dagegen werden die Bereiche $s < 1$ und $s > 1$ als subohmsche bzw. superohmsche Dissipation bezeichnet. Superohmsche Dissipation mit $s = 3$ oder $s = 5$ ist beispielsweise charakteristisch für die Tieftemperaturdynamik eines Defektes in einem phononischen Bad.

1.2 Die Influenzfunktionalmethode

Nach der klassischen wollen wir uns nun der quantenmechanischen Behandlung des Caldeira-Leggett-Modells zuwenden. Das Gesamtsystem befindet sich im allgemeinen in einem gemischten Zustand, d. h. sein Zustandsvektor kann nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit angegeben werden. Alle Informationen über das Gesamtsystem sind dann in der Dichtematrix enthalten, deren Zeitentwicklung mit der Influenzfunktionalmethode von Feynman und Vernon [20] beschrieben werden soll. Dieser Funktionalintegralzugang ermöglicht eine reduzierte Beschreibung der quantenmechanischen Dynamik eines dissipativen Systems, in der die Freiheitsgrade des Bades nicht mehr enthalten sind.

Die unitäre Zeitentwicklung des abgeschlossenen Gesamtsystems wird durch die von-Neumann-Gleichung beschrieben. Durch deren formale Integration erhält man für die Dichtematrix $W(t)$ des Gesamtsystems

$$W(t) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} H t \right\} W(0) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} H t \right\} . \quad (1.24)$$

²Beispiele hierfür sind ein scharfer Cutoff $f(\omega) = \Theta(\omega - \omega_c)$ oder ein exponentieller Cutoff $f(\omega) = e^{-\omega/\omega_c}$.

In der Ortsdarstellung lautet Gl. (1.24)

$$\begin{aligned} \langle q_f, x_f | W(t) | q'_f, x'_f \rangle &= \int dq_i dq'_i dx_i dx'_i K(q_f, x_f, t; q_i, x_i, 0) \\ &\times \langle q_i, x_i | W(0) | q'_i, x'_i \rangle K^*(q'_f, x'_f, t; q'_i, x'_i; 0), \end{aligned} \quad (1.25)$$

wobei wir die kompakte Notation

$$x = \{x_\alpha\}, \quad \int dx = \prod_\alpha \int dx_\alpha \quad (1.26)$$

verwendet haben. Die Grundlage des Funktionalintegralzugangs besteht nun darin, die in dieser Gleichung auftretenden Feynman-Propagatoren als Pfadintegral auszudrücken,

$$K(q_f, x_f, t; q_i, x_i, 0) = \langle q_f, x_f | e^{-iHt/\hbar} | q_i, x_i \rangle \quad (1.27)$$

$$= \int \mathcal{D}q \mathcal{D}x \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S[q, x] \right\}. \quad (1.28)$$

Es wird über alle Pfade summiert, die die Randbedingungen

$$q(0) = q_i, \quad q(t) = q_f, \quad x(0) = x_i, \quad \text{und} \quad x(t) = x_f \quad (1.29)$$

erfüllen. Die Wirkung des Gesamtsystems zerfällt dabei analog zu Gl. (1.1) in drei Beiträge,

$$S[q, x] = S_S[q] + S_B[x] + S_I[q, x]. \quad (1.30)$$

Üblicherweise ist man an den Erwartungswerten von Operatoren interessiert, die lediglich von den Systemfreiheitsgraden abhängen und im Hilbertraum des Bades einen Einsoperator darstellen. Zur Bildung dieser Erwartungswerte genügt die reduzierte Dichtematrix

$$\begin{aligned} \rho(q_f, q'_f, t) &= \int dx_f \langle q_f, x_f | W(t) | q'_f, x_f \rangle \\ &= \int dq_i dq'_i dx_f dx_i dx'_i K(q_f, x_f, t; q_i, x_i, 0) \end{aligned} \quad (1.31)$$

$$\times \langle q_i, x_i | W(0) | q'_i, x'_i \rangle K^*(q'_f, x_f, t; q'_i, x'_i, 0), \quad (1.32)$$

deren Zeitentwicklung aufgrund der Spurbildung über die Badfreiheitsgrade nichtunitär ist. Die weitere Auswertung dieses Ausdrucks hängt nun davon ab, welche Form die Dichtematrix zur Zeit $t' = 0$ hat.

1.2.1 Faktorisierte Anfangsbedingungen

Bei faktorisierenden Anfangsbedingungen geht man davon aus, daß das System zur Zeit $t' = 0$ in einem bestimmten Zustand präpariert wird und das ungestörte Bad sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Es gibt dann zur Zeit $t' = 0^-$ keine Korrelationen zwischen Teilchen und Bad. Die Kopplung wird erst zur Zeit $t' = 0^+$ eingeschaltet. Die Gesamtdichtematrix zur Zeit $t' = 0$ ist dann ein Produkt

$$W(0) = \rho_S(0) \otimes W_B, \quad (1.33)$$

wobei $\rho_S(0)$ die Dichtematrix des Systems und $W_B = Z_B^{-1} \exp(-\beta H_B)$ die kanonische Dichtematrix des Bades darstellt. Setzt man die Ortsdarstellung von Gl. (1.33) in Gl. (1.32) ein, so erhält man für die Zeitentwicklung der reduzierten Dichtematrix den Ausdruck

$$\rho(q_f, q'_f, t) = \int dq_i dq'_i J(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i, 0) \rho_S(q_i, q'_i, 0). \quad (1.34)$$

Die propagierende Funktion ist dabei durch

$$J(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i, 0) = \int dx_f dx_i dx'_i K(q_f, x_f, t; q_i, x_i, 0) \times \langle x_i | W_B | x'_i \rangle K^*(q'_f, x_f, t; q'_i, x'_i, 0) \quad (1.35)$$

gegeben. Mit Gl. (1.28) läßt sich die propagierende Funktion als doppeltes Realzeitpfadintegral schreiben,

$$J(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i, 0) = \int \mathcal{D}q \mathcal{D}q' \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S_S[q] - S_S[q']) \right\} \mathcal{F}_{\text{FV}}[q, q']. \quad (1.36)$$

Die Funktionalintegrationen erstrecken sich über alle Pfade, die die Bedingungen

$$q(0) = q_i, \quad q'(0) = q'_i, \quad q(t) = q_f, \quad \text{und} \quad q'(t) = q'_f \quad (1.37)$$

erfüllen. Diese beiden Pfade können auch als Weg in der reduzierten Dichtematrix aufgefaßt werden, welcher die Matrixelemente (q_i, q'_i) und (q_f, q'_f) miteinander verbindet.

Die Badkoordinaten treten in der Bewegungsgleichung der reduzierten Dichtematrix nicht mehr explizit auf. Der Einfluß des Bades auf die Dynamik des Teilsystems ist stattdessen vollständig im Feynman-Vernon-Influenzfunktional

$$\mathcal{F}_{\text{FV}}[q, q'] = \int dx_f dx_i dx'_i \langle x_i | W_B | x'_i \rangle \int \mathcal{D}x \mathcal{D}x' \times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S_B[x] + S_I[x, q] - S_B[x'] - S_I[x', q']) \right\} \quad (1.38)$$

mit den Randbedingungen

$$x(0) = x_i, \quad x'(0) = x'_i, \quad \text{und} \quad x(t) = x'(t) = x_f \quad (1.39)$$

enthalten. Für eine verschwindende System-Bad-Kopplung ist $\mathcal{F}_{\text{FV}}[q, q'] = 1$ und Gl. (1.34) geht in die Bewegungsgleichung der Dichtematrix des freien Systems ohne Ankopplung an ein Bad über. Das Influenzfunktional läßt sich auch in der Form

$$\mathcal{F}_{\text{FV}}[q, q'] = \int dx_f dx_i dx'_i \langle x_i | W_{\text{B}} | x'_i \rangle F(q; x_f, x_i) F^*(q'; x_f, x'_i) \quad (1.40)$$

mit dem Realzeitpfadintegral

$$F(q; x_f, x_i) = \int \mathcal{D}x \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S_{\text{B}}[x] + S_{\text{I}}[x, q]) \right\} \quad (1.41)$$

darstellen. Für das Modell (1.6) faktorisieren nun sowohl die kanonische Dichtematrix $\langle x_i | W_{\text{B}} | x'_i \rangle$ als auch das Realzeitpfadintegral $F(q; x_f, x_i)$ in unabhängige Beiträge der einzelnen Oszillatoren, die mit Standard-Techniken berechnet werden können [21]. Setzt man die Ergebnisse in Gl. (1.40) ein, so verbleiben einfache Gauß-Integrationen über die Endpunkte der Pfade. Man erhält schließlich [21]

$$\mathcal{F}_{\text{FV}}[q, q'] = \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \Phi_{\text{FV}}[q, q'] \right\} \quad (1.42)$$

mit der Influenzphase

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{FV}}[q, q'] &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' [q(t') - q'(t')] [L(t' - t'')q(t'') - L^*(t' - t'')q'(t'')] \\ &\quad + iM \frac{\gamma(0^+)}{2} \int_0^t dt' [q^2(t') - q'^2(t')]. \end{aligned} \quad (1.43)$$

Dabei ist $\gamma(0^+)$ der durch Gl. (1.16) definierte Dämpfungskern, und der komplexe Kern $L(t)$ ist durch

$$L(t) = L'(t) + iL''(t) \quad (1.44)$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega J(\omega) [\coth(\hbar\beta\omega/2) \cos(\omega t) - i \sin(\omega t)] \quad (1.45)$$

gegeben. Nach Gl. (1.43) äußert sich der Einfluß des Bades auf die Dynamik des Teilsystems in einer zeitlich nichtlokalen Kopplung zwischen den Pfaden q und q' . Die zur Influenzphase $\Phi[q, q']$ beitragenden Diagramme sind in

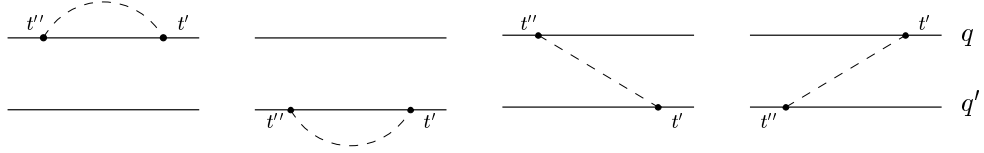


Abbildung 1.1: Graphische Darstellungen der vier Beiträge zur Influenzphase $\Phi[q, q']$. Die gestrichelte Linie stellt im ersten und dritten Diagramm die Wirkung des Propagators $L(t' - t'')$ dar, während sie im zweiten und vierten Diagramm den komplex konjugierten Propagator $L^*(t' - t'')$ symbolisiert.

Abb. 1.1 dargestellt. Die beiden Diagramme links stellen die Selbstwechselwirkungen innerhalb der Pfade q und q' dar, während die beiden Diagramme rechts die Wechselwirkungen zwischen diesen Pfaden symbolisieren. Da die Influenzphase in Gl. (1.42) im Exponenten steht, tragen zum Influenzfunktional alle reduzierbaren und irreduzierbaren Kombinationen dieser 4 Diagramme bei.

Im folgenden ist es sinnvoll, Relativ- und Schwerpunktskoordinaten über

$$y(t) = q(t) - q'(t) \quad \text{und} \quad r(t) = q(t) + q'(t) \quad (1.46)$$

einzuführen. Die Schwerpunktskoordinate ist ein Maß für die Propagation entlang der Diagonalen der reduzierten Dichtematrix, wohingegen die Relativkoordinate den Grad der Außerdiagonalität beschreibt. Unter Verwendung der Relation

$$L''(t) = \frac{M}{2} \frac{d}{dt} \gamma(t) \quad (1.47)$$

lautet die Influenzphase nach einer partiellen Integration des Imaginärteils

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{FV}}[x, y] = & \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' [y(t') L'(t' - t'') y(t'') + \frac{i}{2} M y(t') \gamma(t' - t'') \dot{r}(t'')] \\ & + iM \frac{x(0)}{2} \int_0^t dt' \gamma(t') y(t'). \end{aligned} \quad (1.48)$$

Die Ankopplung des quantenmechanischen Systems an ein Wärmebad bewirkt nun zweierlei: zum einen wird die Bewegung des Teilchens gedämpft. Dies wird durch den Imaginärteil der Influenzphase beschrieben. Zum andern verliert das System an Kohärenz, da die Umgebung praktisch permanent den Ort des Systems mißt und damit die Interferenzen zwischen den verschiedenen Ortseigenzuständen unterdrückt. Dies wird durch den Realteil der Influenzphase sichergestellt, welcher die Außerdiagonalwege wie ein Gauß-Filter ausblendet.

Betrachten wir zum Abschluß dieses Abschnitts die physikalische Bedeutung des Influenzkerns $L(t)$. Es läßt sich zeigen [5], daß $L(t)$ bis auf den Faktor \hbar^{-1} der Autokorrelationsfunktion der fluktuierenden Kraft $\zeta(t)$ im thermischen Gleichgewicht entspricht,

$$L(t) = \frac{1}{\hbar} \langle \zeta(t) \zeta(0) \rangle_{\beta} . \quad (1.49)$$

Deshalb bezeichnet man $L(t)$ auch als Badkorrelationsfunktion. Für ein Oszillatorbad sind alle Auswirkungen des Bades auf das Teilsystem in der Badkorrelationsfunktion enthalten. Wie schon der Dämpfungskern im klassischen Regime, Gl. (1.16), ist auch die Badkorrelationsfunktion durch die spektrale Dichte $J(\omega)$ vollständig bestimmt. Mit Gl. (1.18) und (1.45) erhält man für das Rauschspektrum der fluktuierenden Kraft

$$\tilde{K}(\omega) = M\hbar\omega \coth(\hbar\beta\omega/2) \tilde{\gamma}'(\omega) . \quad (1.50)$$

Diese Gleichung ist die quantenmechanische Verallgemeinerung des klassischen Fluktuations-Dissipations-Theorems, Gl. (1.14).

1.2.2 Korrelierte Anfangsbedingungen

Die im letzten Abschnitt besprochenen faktorisierenden Anfangsbedingungen sind in vielen Fällen unphysikalisch, da es experimentell oft nicht möglich ist, System und Bad zu entkoppeln. In der Regel ist der Anfangszustand stattdessen korreliert. Befinden sich System und Bad beispielsweise im thermodynamischen Gleichgewicht, so wird das Gesamtsystem durch die kanonische Dichtematrix

$$W_{\beta} = Z^{-1} e^{-\beta H} \quad (1.51)$$

beschrieben. In diesem Abschnitt sollen allgemeinere Anfangsbedingungen $W(0)$ behandelt werden, die durch eine lineare Transformation aus der kanonischen Dichtematrix W_{β} hervorgehen. In diese Klasse fallen einige experimentell wichtige Präparationen, und auch Korrelationsfunktionen lassen sich damit behandeln. In der Ortsdarstellung schreiben wir [21]

$$\langle q_i, x_i | W(0) | q'_i, x'_i \rangle = \int d\bar{q} d\bar{q}' \lambda(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}') \langle \bar{q}, x_i | W_{\beta} | \bar{q}', x'_i \rangle , \quad (1.52)$$

wobei die Präparationsfunktion $\lambda(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}')$ die jeweiligen Anfangsbedingungen charakterisiert. Thermische Anfangsbedingungen $W(0) = W_{\beta}$ werden dann durch $\lambda_{\beta}(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}') = \delta(q_i - \bar{q}) \delta(q'_i - \bar{q}')$ beschrieben.

Von großer experimenteller Bedeutung ist der Fall, daß sich das Gesamtsystem im thermischen Gleichgewicht befindet, und zur Zeit $t' = 0$ eine Messung einer dynamischen Variable des Teilsystems erfolgt. Dies führt zu einer Reduktion der Dichtematrix gemäß

$$W(0) = PW_\beta P, \quad (1.53)$$

wenn P der Projektionsoperator auf den gemessenen Systemzustand ist. Für die entsprechende Präparationsfunktion erhält man damit den Ausdruck $\lambda(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}') = \langle q_i | P | \bar{q} \rangle \langle \bar{q}' | P | q'_i \rangle$.

Der Ansatz (1.52) ermöglicht auch die Behandlung von Korrelationsfunktionen. Betrachten wir die Korrelationen im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen zwei Operatoren A und B , die nur im Hilbertraum des Systems wirken,

$$\langle A(t)B(0) \rangle_\beta = \text{Tr} [A(t)B(0)W_\beta]. \quad (1.54)$$

Diese Korrelationsfunktion kann nun als Erwartungswert des Heisenberg-Operators $A(t)$ bezüglich der Pseudodichtematrix $W = B(0)W_\beta$ aufgefaßt werden.³ Im Schrödingerbild gilt dann

$$\langle A(t)B(0) \rangle_\beta = \text{Tr} [AW(t)], \quad (1.55)$$

und die zeitabhängige Dichtematrix $W(t)$ genügt der Anfangsbedingung $W(0) = BW_\beta$. Die entsprechende Präparationsfunktion ergibt sich dann aus Gl. (1.52). Für die Ortskorrelationsfunktion $C_q(t) = \langle q(t)q(0) \rangle_\beta$ erhält man beispielsweise den Ausdruck $\lambda(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}') = q_i \lambda_\beta(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}')$.

Die Anwendbarkeit des Ansatzes (1.52) ist auf solche Operationen zur Zeit $t' = 0$ beschränkt, die lediglich das Teilsystem betreffen. Ist man dagegen an Korrelationsfunktionen von Operatoren interessiert, die im Gesamthilbertraum von System und Bad wirken, so wirkt sich die Anfangspräparation auch auf das Bad aus. In diesem Fall muß der Ansatz (1.52) entsprechend erweitert werden. Ein solcher Fall tritt in Kapitel 3 mit der Korrelationsfunktion des Kohärenzoperators im Spin-Boson-Modell auf. Doch zunächst beschränken wir uns auf Anfangsbedingungen, die sich durch Gl. (1.52) beschreiben lassen.

Setzt man Gl. (1.52) in Gl. (1.32) ein, so erhält man für die reduzierte Dichtematrix

$$\rho(q_f, q'_f, t) = \int dq_i dq'_i d\bar{q} d\bar{q}' J(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i, \bar{q}, \bar{q}') \lambda(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}'), \quad (1.56)$$

³Die Größe $W = B(0)W_\beta$ ist keine wirkliche Dichtematrix, da sie z. B. nicht notwendigerweise positiv definit ist. In diesem Zusammenhang ist lediglich wichtig, daß sie im Schrödingerbild der gleichen Zeitentwicklung gehorcht.

und die propagierende Funktion ist durch

$$J(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i, \bar{q}, \bar{q}') = \int dx_f dx_i dx'_i K(q_f, x_f, t; q_i, x_i, 0) \\ \times \langle \bar{q}, x_i | W_\beta | \bar{q}', x'_i \rangle K^*(q'_f, x_f, t; q'_i, x'_i, 0) \quad (1.57)$$

gegeben. Für die Behandlung des in dieser Gleichung auftretenden Ortsmatrixelements der kanonischen Dichtematrix W_β gibt es nun zwei Möglichkeiten. Der Term $e^{-\beta H}$ geht aus dem Zeittranslationsoperator $e^{-iHt/\hbar}$ formal durch eine sogenannte Wickrotation $t = -i\hbar\beta$ hervor. Analog zur Darstellung des Feynman-Propagators als Realzeitpfadintegral, Gl. (1.28), kann nun das Ortsmatrixelement der kanonischen Dichtematrix als Imaginärzeitpfadintegral ausgedrückt werden. Setzt man dies in Gl. (1.57) ein, so gelangt man zu einem Ausdruck, in welchem drei Funktionalintegrationen auftreten. Zwei davon werden entlang der üblichen Feynman-Vernon-Kontour ausgeführt, eine aber in imaginärer Zeit von $t = 0$ nach $t = -i\hbar\beta$. Die gesamte Kontour wird als Kadanoff-Baym-Kontour bezeichnet. Die Korrelationen des Anfangszustandes werden durch die Kopplung zwischen diesen Pfaden in Real- und Imaginärzeit beschrieben. Dies führt aber zu rechentechnischen Schwierigkeiten.

Wir wählen deshalb einen alternativen Zugang. Diesem liegt die Erkenntnis zugrunde, daß ein ergodisches System unabhängig von seiner Anfangspräparation im Langzeitlimes den thermodynamischen Gleichgewichtszustand erreicht.⁴ Das Gesamtsystem soll also zu einem Zeitpunkt $t_0 < 0$ in einem faktorisierenden Anfangszustand $W(t_0) = \rho_S(t_0) \otimes Z_B^{-1} \exp(-\beta H_B)$ präpariert werden, und sich anschließend frei, d. h. unter dem Einfluß des Hamiltonians (1.6) entwickeln. Führt man den Limes $t_0 \rightarrow -\infty$ durch, so wird das Gesamtsystem zur Zeit $t' = 0$ durch die kanonische Dichtematrix W_β beschrieben,

$$\langle \bar{q}, x_i | W_\beta | \bar{q}', x'_i \rangle = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \int d\bar{q} d\bar{q}' dx_0 dx'_0 K(\bar{q}, x_i, 0; q_0, x_0, t_0) \\ \times \rho_S(q_0, q'_0; t_0) \langle x_0 | W_B | x'_0 \rangle K^*(\bar{q}', x'_i, 0; q'_0, x'_0, t_0) . \quad (1.58)$$

Damit ist es möglich, korrelierte Anfangszustände auf den einfacheren Fall faktorisierender Anfangsbedingungen zurückzuführen. Setzt man Gl. (1.58) in Gl. (1.57) ein, so erhält man für die propagierende Funktion ein doppeltes

⁴Dies gilt natürlich nur dann, wenn für das entsprechende System ein thermodynamisches Gleichgewicht existiert. Siehe dazu Abschnitt 5.2.2.

Realzeitpfadintegral,

$$J(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i, \bar{q}, \bar{q}') = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} J(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i, 0^+; \bar{q}, \bar{q}', 0^-; q_0, q'_0, t_0) \quad (1.59)$$

$$\begin{aligned} &= \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \int dq_0 dq'_0 \rho_S(q_0, q'_0, t_0) \\ &\quad \times \int \mathcal{D}q \mathcal{D}q' \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S_S[q] - S_S[q']) \right\} \mathcal{F}[q, q'] \quad (1.60) \end{aligned}$$

mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} q(t_0) &= q_0, & q(0^-) &= \bar{q}, & q(0^+) &= q_i, & q(t) &= q_f, \\ q'(t_0) &= q'_0, & q'(0^-) &= \bar{q}', & q'(0^+) &= q'_i, & q'(t) &= q'_f. \end{aligned} \quad (1.61)$$

Man beachte, daß die Pfade $q(t)$ und $q'(t)$ zur Zeit $t' = 0$ im allgemeinen diskontinuierlich sind. Das entsprechende Verhalten hängt von der genauen Gestalt der Präparationsfunktion ab. Das Influenzfunktional in Gl. (1.60) ist durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[q, q'] &= \int dx_f dx_i dx'_i dx_0 dx'_0 \langle x_0 | W_B | x'_0 \rangle \int \mathcal{D}x \mathcal{D}x' \\ &\quad \times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (S_B[x] + S_I[x, q] - S_B[x'] - S_I[x', q']) \right\} \quad (1.62) \end{aligned}$$

gegeben, wobei die Funktionalintegrationen die Randbedingungen

$$x(t_0) = x_0, \quad x(0) = x_i, \quad x(t) = x_f, \quad (1.63)$$

$$x'(t_0) = x'_0, \quad x'(0) = x'_i, \quad x'(t) = x'_f \quad (1.64)$$

erfüllen müssen. Da aber über die Koordinaten x_i und x'_i integriert wird, entspricht Gl. (1.62) gerade dem Feynman-Vernon-Influenzfunktional (1.38), wenn man den Präparationszeitpunkt $t' = 0$ durch $t' = t_0$ ersetzt. Man erhält

$$\mathcal{F}[q, q'] = \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \Phi[q, q'] \right\} \quad (1.65)$$

mit der Influenzphase

$$\begin{aligned} \Phi[q, q'] &= \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' [q(t') - q'(t')] [L(t' - t'')q(t'') - L^*(t' - t'')q'(t'')] \\ &\quad + iM \frac{\gamma(0^+)}{2} \int_{t_0}^t dt' [q^2(t') - q'^2(t')]. \end{aligned} \quad (1.66)$$

Die im Anfangszustand enthaltenen Korrelationen zwischen System und Bad werden in dieser reinen Realzeitformulierung durch die Wechselwirkung zwischen dem negativen und positiven Zeitast der Pfade q und q' beschrieben. Dies bietet rechentechnische Vorteile gegenüber der Imaginärzeitformulierung.

In den folgenden Kapiteln wollen wir die hier entwickelte Realzeit-Pfadintegralmethode auf die beiden Modellsysteme anwenden: dies ist zum einen ein dissipatives Zweizustandssystem, und zum anderen ein aus unendlich vielen lokalisierten Zuständen bestehendes dissipatives Tight-Binding-Modell.

Kapitel 2

Das Spin-Boson-Modell

Das einfachste System, welches die quantenmechanischen Phänomene der konstruktiven und destruktiven Interferenz zeigt, ist ein Zweizustandssystem. Die naheliegendste Realisierung eines solchen Systems stellt ein Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$ dar. Aber auch in vielen anderen Fällen, in denen der Hilbertraum des Systems eigentlich höherdimensional ist, spielt sich die Dynamik in bestimmten Parameterbereichen effektiv nur zwischen zwei Zuständen ab. Dieser Fall tritt auf, wenn sich der relevante Freiheitsgrad in einem Doppelmuldenpotential bewegt. Unter gewissen Bedingungen ist in jeder Mulde nur der niedrigste Zustand besetzt. Dann kann man die Betrachtung auf diese beiden lokalisierten Zustände einschränken, die durch ein Übergangsmatrixelement miteinander verknüpft sind. In der Realität können solche Zweizustandssysteme nicht unabhängig von ihrer Umgebung betrachtet werden. Vielmehr kann die Wechselwirkung mit der Umgebung zu einer Zerstörung der quantenmechanischen Kohärenz und damit zu einem völlig anderen Verhalten führen. Da das Zweiniveausystem als Spin aufgefaßt werden kann und die Umgebung wie in Kapitel 1 beschrieben durch ein bosonisches Bad modelliert wird, bezeichnet man das dissipative Zweizustandssystem auch als *Spin-Boson-Modell*. Aufgrund seiner Einfachheit ist dieses Modell besonders geeignet, um das Wechselspiel von Kohärenz und Dissipation zu untersuchen und hat unzählige Anwendungen in der Physik gefunden.

In Abschnitt 2.1 werden wir das Spin-Boson-Modell einführen und in Abschnitt 2.2 die adiabatische Renormierung besprechen. Im darauffolgenden Abschnitt 2.3 sollen dann einige Systeme vorgestellt werden, die durch das Spin-Boson-Modell beschrieben werden können. Anschließend werden wir in Abschnitt 2.4 die formalen Grundlagen schaffen, um in den nächsten Kapiteln die Dynamik des Spin-Boson-Modells behandeln zu können. Der Einflusskern $Q(z)$, die dabei den Einfluß der Umgebung vollständig beschreibt, soll abschließend in Abschnitt 2.5 diskutiert werden.

2.1 Reduktion eines Doppelmuldenpotentials

Betrachten wir ein Doppelmuldenpotential mit Barrierenhöhe V_b . Die Frequenz der Oszillationen in jeder Mulde sei durch ω_0 gegeben, und der Energieunterschied (Bias) zwischen den beiden Mulden betrage $\hbar\epsilon$. Für $V_b \gg \hbar\omega_0$ treten in jeder Mulde eine Reihe diskreter Zustände mit einem Niveauabstand von etwa $\hbar\omega_0$ auf. Ist die Temperatur tief genug, so ist in jeder Mulde lediglich der Grundzustand besetzt. Das Tunneln zwischen diesen beiden lokalisierten Zuständen wird durch das Übergangsmatrixelement Δ_0 beschrieben, welches durch Instanton-Techniken berechnet werden kann und von der genauen Potentialform abhängt [22, 23]. Im Falle eines symmetrischen Systems $\epsilon = 0$ entspricht $\hbar\Delta_0$ gerade der Tunnelaufspaltung zwischen den beiden niedrigsten Eigenzuständen des Systems, welche durch die symmetrischen und antisymmetrischen Linearkombinationen der lokalisierten Zustände gegeben sind. Wenn nun das Übergangsmatrixelement Δ_0 und der Bias ϵ klein gegen den Niveauabstand ω_0 sind, so werden auch durch Tunnelprozesse keine angeregten Niveaus besetzt. Gelten also die Bedingungen

$$k_B T, \hbar|\epsilon|, \hbar\Delta_0 \ll \hbar\omega_0 \ll V_b, \quad (2.1)$$

so ist der Hilbertraum effektiv auf die beiden niedrigsten Zustände in jeder Mulde beschränkt, und das Teilchen im Doppelmuldenpotential kann durch ein Zweizustandssystem beschrieben werden,

$$H_{\text{TSS}} = -\frac{\hbar}{2}(\Delta_0\sigma_x + \epsilon\sigma_z). \quad (2.2)$$

Die Basis bilden dabei die lokalisierten Zustände $|R\rangle$ (rechts) und $|L\rangle$ (links), die Eigenzustände von σ_z zu den Eigenwerten $+1$ und -1 sind. Damit ist

$$\sigma_z = |R\rangle\langle R| - |L\rangle\langle L|, \quad (2.3)$$

$$\sigma_x = |R\rangle\langle L| + |L\rangle\langle R|. \quad (2.4)$$

Liegen die beiden lokalisierten Zustände an den Orten $\pm a/2$, so ist der Ortsoperator durch $q = a\sigma_z/2$ gegeben.

In Gegenwart eines Wärmebades ist die Reduktion eines Doppelmuldenpotentials auf ein Zweizustandssystem etwas zu modifizieren [8, 26]. Man geht dabei in zwei Schritten vor. Zunächst betrachtet man nur hochfrequente Badoszillatoren mit Frequenzen über einer Frequenz ω_c , die durch die spektrale Dichte $J_{\text{hf}}(\omega)$ beschrieben werden (siehe dazu Abschnitt 1.1.2). Von diesen hochfrequenten Oszillatoren nimmt man an, daß sie der Bewegung des Systems unmittelbar folgen können. Die adiabatische Eliminierung dieser Moden führt dann zu einer Renormierung des Tunnelmatrixelements Δ_0

und des Niveauabstands ω_0 . Die renormierten Größen sollen mit Δ und ω_r bezeichnet werden. Die an sich unphysikalische Cutoff-Frequenz ω_c ist dabei so zu wählen, daß die Bedingung

$$\hbar\Delta(\omega_c) \ll \hbar\omega_c \ll \hbar\omega_r(\omega_c) \quad (2.5)$$

erfüllt ist. Betrachten wir die Renormierung des Tunnelmatrixelements etwas genauer. Setzt man zunächst $\Delta_0 = 0$, so sind die Energieeigenfunktionen des Gesamtsystems für $\epsilon = 0$ und $T = 0$ durch

$$|\pm\rangle = \frac{1}{2} \left(|R\rangle \prod_{\alpha \in \text{hf}} |0\rangle_{\alpha}^{+} \pm |L\rangle \prod_{\alpha \in \text{hf}} |0\rangle_{\alpha}^{-} \right) \quad (2.6)$$

gegeben. Dabei ist $|0\rangle_{\alpha}^{\pm}$ der verschobene Grundzustand des Badoszillators α ,

$$|0\rangle_{\alpha}^{\pm} = \exp(\mp i\Omega_{\alpha}/2\hbar)|0\rangle_{\alpha}, \quad \Omega_{\alpha} = (ac_{\alpha}/m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2)p_{\alpha}. \quad (2.7)$$

Für ein endliches Δ_0 betrachtet man den Tunnelterm in Gl. (2.2) dann in niedrigster Ordnung Störungstheorie. Für die Tunnelaufspaltung Δ zwischen den Zuständen $|+\rangle$ und $|-\rangle$ erhält man

$$\Delta = \Delta_0 \prod_{\alpha \in \text{hf}} {}^+ \langle 0 | 0 \rangle_{\alpha}^{-} \quad (2.8)$$

$$= \Delta_0 \exp \left(-\frac{a^2}{4\hbar} \sum_{\alpha \in \text{hf}} \frac{c_{\alpha}^2}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^3} \right) = \Delta_0 \exp \left(-\frac{a^2}{2\pi\hbar} \int_0^{\infty} d\omega \frac{J_{\text{hf}}(\omega)}{\omega^2} \right). \quad (2.9)$$

Der exponentielle Term ist ein Franck-Condon-Faktor, welcher die Polaronwolke der hochfrequenten Badoszillatoren beschreibt, die das Teilchen umgibt. Er führt dazu, daß das renormierte Tunnelmatrixelement Δ immer kleiner als das ungedresste Δ_0 ist.

Anschließend koppelt man das modifizierte System an die verbleibenden Badoszillatoren mit $\omega < \omega_c$ an, welche durch die spektrale Dichte $J(\omega)$ beschrieben werden. Diese Oszillatoren verhalten sich dynamisch und dämpfen die Bewegung des Systems. Wegen der Bedingung $\omega_c \ll \omega_r$ kann auch durch die Wechselwirkung mit dem Bad kein angeregter Zustand im Doppelmuldenpotential besetzt werden. Das Gesamtsystem wird dann durch den Spin-Boson Hamiltonian

$$H = -\frac{\hbar}{2}(\Delta\sigma_x + \epsilon\sigma_z) + \sum_{\alpha} \left[\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2}m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2 \left(x_{\alpha} - \frac{c_{\alpha}}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2} \frac{a}{2}\sigma_z \right)^2 \right]. \quad (2.10)$$

beschrieben.

Für spezielle Formen eines Doppelmuldenpotentials mit Ohmscher Dissipation kann das renormierte Matrixelement über die einfache Näherung (2.9) hinausgehend berechnet werden, siehe Ref. [24, 25, 26].

2.2 Adiabatische Renormierung

Auch nach dem oben beschriebenen Reduktionsprozeß haben die meisten Badoszillatoren in Gl. (2.10) Frequenzen, die groß gegen die Frequenzskala Δ des Zweizustandssystems sind. Es bietet sich daher an, diese so weit als möglich durch eine adiabatische Näherung zu eliminieren. Führt man einen unteren Cutoff $\omega_l(\Delta)$ mit

$$\Delta \ll \omega_l(\Delta) \ll \omega_c \quad (2.11)$$

ein, so können die Oszillatoren mit Frequenzen $\omega > \omega_l(\Delta)$ in der niedrigsten adiabatischen Näherung der Systembewegung unmittelbar folgen. Für das renormierte Matrixelement Δ_r bei $T = 0$ ergibt sich damit analog zu den obigen Überlegungen der Ausdruck

$$\Delta_r(\omega_l) = \Delta \exp \left(-\frac{a^2}{2\pi\hbar} \int_{\omega_l}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2} \right). \quad (2.12)$$

Wegen $\Delta_r < \Delta$ werden in einem nächsten Schritt die Oszillatoren im Bereich $\Delta_r \ll \omega_l(\Delta_r) \ll \omega_c$ eliminiert, und iterativ gelangt man auf diese Weise zu immer niederfrequenten Oszillatoren. Betrachten wir nun eine Spektrodichte der Form (1.23), $J(\omega) \propto \omega^s$. Je nach Wert der Potenz s ergeben sich bei dieser Prozedur grundlegende Unterschiede. Im superohmschen Fall $s > 1$ konvergiert das Integral in Gl. (2.12) auch im Grenzwert $\omega_l \rightarrow 0$. Dann können alle Badmoden durch eine Renormierung des Tunnelmatrixelements berücksichtigt werden, und man erhält

$$\Delta_s = \Delta_r(\omega_l \rightarrow 0) = \Delta e^{-B_s}, \quad (2.13)$$

$$B_s = \delta_s \Gamma(s-1) (\omega_c/\omega_{\text{ph}})^{s-1}. \quad (2.14)$$

Der Term e^{-B_s} ist ein Franck-Condon-Faktor, der die Polaronwolke aller Badoszillatoren beschreibt.

Im subohmschen Fall $s < 1$ weist der Exponent dagegen im Grenzwert $\omega_l \rightarrow 0$ eine Infrarot-Divergenz auf, und Δ_r geht gegen Null. Das Tunneln wird bei $T = 0$ also unterdrückt, und das Teilchen ist in einem der beiden lokalisierten Zustände gefangen.

Im Ohmschen Fall $s = 1$ schließlich hängt das Verhalten vom Wert des zur Viskosität η proportionalen Kopplungsparameters

$$K = \frac{a^2 \eta}{2\pi\hbar} \quad (2.15)$$

ab. Für $K > 1$ divergiert der Exponent für $\omega_l \rightarrow 0$ wie schon im subohmschen Fall. Das ist der in den Arbeiten [27, 28] gefundene Lokalisierungseffekt bei

$T = 0$. Für $K < 1$ identifiziert man den Cutoff ω_l dagegen selbstkonsistent mit dem renormierten Matrixelement Δ_r . Dann konvergiert Δ_r gegen den Wert [53]

$$\Delta_r = \Delta \left(\frac{\Delta}{\omega_c} \right)^{\frac{K}{1-K}}. \quad (2.16)$$

Da im Ohmschen Fall die ω_c -Abhängigkeit des Tunnelmatrixelements Δ durch $\Delta \propto \omega_c^K$ gegeben ist [24], hängt Δ_r wie gewünscht nicht mehr von der unphysikalischen Frequenz ω_c ab. In den folgenden Kapiteln wird unser Hauptinteresse dem Ohmschen Fall gelten. Ist eine Größe bei $T = 0$ lediglich eine Funktion des renormierten Tunnelmatrixelements Δ_r und weist keine weitere ω_c -Abhängigkeit auf, so wollen wir sie als *universell* bezeichnen. Im Gegensatz dazu wollen wir Größen, die explizit von ω_c abhängen, *nichtuniversell* nennen: führt man den sogenannten Scaling Limes $\Delta_r/\omega_c \rightarrow 0$ bei festgehaltenem Δ_r durch, so verschwindet eine nicht-universelle Größe.

Für den späteren Gebrauch führen wir an dieser Stelle auch das effektive Matrixelement

$$\Delta_{\text{eff}}(K) = [\cos(\pi K)\Gamma(1 - 2K)]^{1/(2-2K)} \Delta_r, \quad K < 1 \quad (2.17)$$

ein. Im Rahmen der Non-Interacting-Blip-Approximation (NIBA, siehe dazu Abschnitt 4.3) ist Δ_{eff} für $T = 0$ die relevante inverse Zeitskala der Dynamik des Systems [5]. Diese effektive Frequenz weicht nur geringfügig von der kürzlich in Ref. [48] gefundenen exakten inversen Zeitskala ab.

2.3 Anwendungen

Eine generalisierte Koordinate, welche sich in einem Doppelmuldenpotential bewegt und mit einer Umgebung in Kontakt steht, ist eine häufig vorkommende Situation in der Physik, und entsprechend vielfältig sind die Systeme, die sich durch das Spin-Boson-Modell beschreiben lassen [5].

Elektrontransferreaktionen von einem Donor zu einem Akzeptor sind ein Musterbeispiel für dissipative Zweizustandssysteme und werden ausführlich in Kapitel 4 behandelt. Wegen der geringen Masse des Elektrons spielen dabei Quanteneffekte selbst bei Raumtemperatur eine wichtige Rolle.

Insbesondere in der Festkörperphysik treten viele Realisierungen des Spin-Boson-Modells auf. Beispielsweise erklärt man sich die Tieftemperaturanomalie der spezifischen Wärme in Gläsern durch die Existenz von Zweizustandssystemen [30]. Auch wenn die genauen mikroskopischen Mechanismen nicht geklärt sind, lassen sich damit die wesentlichen qualitativen Merkmale

erklären. Einen umfassenden Überblick über die Physik von Tunnelsystemen in amorphen und kristallinen Festkörpern bietet Ref. [31].

Das Tunneln von geladenen leichten Teilchen wie Wasserstoffionen oder Myonen in Festkörpern ist ebenfalls seit vielen Jahren Gegenstand des wissenschaftlichen Interesses, und ein Überblick darüber findet sich in Ref. [32]. Die Wechselwirkung des Defekts mit dem Gitter führt dabei zu einem phononischen Anteil an der Spektraldichte. Berücksichtigt man nur Terme, die linear in der Verschiebung der Gitteratome sind (Einphonon-Kopplung), so erhält man abhängig von der Symmetrie des Kristalls das superohmsche Verhalten $J(\omega) \propto \omega^3$ oder $\propto \omega^5$. Darüberhinaus ist der Defekt auch an die Leitungselektronen gekoppelt. Diese Wechselwirkung kann bei tiefen Temperaturen nicht allein durch eine adiabatische Renormierung beschrieben werden, bei der man annimmt, daß die Elektronen aufgrund ihrer geringen Masse der Bewegung des Defektes instantan folgen und damit durch eine Born-Oppenheimer-Näherung eliminiert werden können. Vielmehr führt die nicht-adiabatische Wechselwirkung mit den niederenergetischen elektronischen Anregungen (Elektron-Loch-Paare) zu einem weiteren elektronischen Anteil an der Spektraldichte. Für kleine Anregungsenergien kann die Zustandsdichte an der Fermikante als konstant angenommen werden, und der bosonische Charakter der Anregungen führt zu einer Ohmschen Spektraldichte. Bei tiefen Temperaturen, bei denen der Niederfrequenzanteil der Spektraldichte entscheidend ist, überwiegt also die Kopplung des Defektes an die elektronischen Anregungen, während für hohe Temperaturen die Wechselwirkung des Defektes mit den Phononen dominiert. Abhängig von den Parametern findet man in solchen Systemen kohärentes Tunneln oder inkohärente Relaxation zwischen zwei benachbarten Zwischengitterplätzen. Der Übergang zwischen beiden Bereichen äußert sich u. a. im Wechsel von inelastischer zu quasielastischer Neutronenstreuung. Experimentell wurden die kohärenten Oszillationen erstmals bei Experimenten in Niobium beobachtet. Dabei sind Sauerstoffatome als Zwischengitter-Verunreinigungen im Niobium verteilt und bilden Fallen für die Wasserstoffionen, welche aber zwischen benachbarten Verunreinigungen tunneln können [33].

In jüngster Zeit ist es möglich geworden, nanostrukturierte Bauteile zu realisieren, in welchen man die Dynamik einzelner Zweizustandssysteme studieren kann. Die anomale Leitfähigkeit von mesoskopischen ungeordneten Metallen kann durch Defekte erklärt werden, die zwischen zwei Zuständen tunneln können und durch die Wechselwirkung mit den elektronischen Anregungen Ohmsch gedämpft werden. Damit kann durch Messung der Leitfähigkeit auf die Tunnelrate und damit auf den Kondoparameter *einzelner* Defekte geschlossen werden [2, 34].

Eine gewissermaßen komplementäre Realisierung, bei welcher die Signatu-

ren des Zweizustandssystems auf *makroskopischer* Ebene untersucht werden, findet man in einem rf-SQUID: dabei handelt es sich um einen supraleitenden Ring, welcher von einem Josephsonkontakt unterbrochen ist. Der relevante makroskopische Freiheitsgrad ist dabei der Fluß ϕ durch den Ring, welcher durch die Phasendifferenz ψ der Cooperpaar-Wellenfunktionen auf beiden Seiten des Kontakts bestimmt wird. Die Dynamik des Flusses kann durch eine Hamiltonfunktion beschrieben werden, in welcher die Kapazität C des Josephsonkontakts die Rolle einer Masse spielt und das Potential durch den Selbstinduktionskoeffizienten des Rings L , die Josephsonenergie E_J und den extern angelegten magnetischen Fluß ϕ_{ext} bestimmt wird,

$$H = \frac{\dot{\phi}^2}{2C} + V(\phi) , \quad (2.18)$$

$$V(\phi) = \frac{1}{2L}(\phi - \phi_{\text{ext}})^2 - E_J \cos(2\pi\phi/\phi_0) . \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnet $\phi_0 = h/2e$ das Flußquant. Mögliche Quellen für Dissipation in diesem System sind das Tunneln von Quasiteilchen durch den Kontakt oder ein Ohmscher Shunt-Widerstand. Das Potential $V(\phi)$ hat die Form einer Parabel mit aufmoduliertem Sinus und kann über den externen Fluß gezielt variiert werden. Wenn der externe Fluß gerade einem halben Flußquant entspricht, $\phi_{\text{ext}} = \phi_0/2$, so sind die beiden tieflegendsten Potentialminima energetisch entartet. Sind die höherliegenden Zustände weit genug entfernt und ist die Barriere hoch genug, so kann die Dynamik des Flusses durch ein Zweizustandssystem beschrieben werden. Wichtig ist nun, daß die beiden möglichen Zustände des Flusses ϕ makroskopisch unterscheidbar sind: die Differenz der entsprechenden Werte für den Superstrom im Ring liegt in der Größenordnung von einigen Mikroampere. Damit ist die Beobachtung des Tunnelns auf einer makroskopischen Ebene (Macroscopic Quantum Tunneling, MQT) experimentell realisiert worden [37].

In Ref. [4] ist es schließlich gelungen, die kohärente Überlagerung zweier Zustände makroskopisch zu beobachten (Macroscopic Quantum Coherence, MQC, [38]). Dabei wurde eine supraleitende Insel untersucht, die über einen Josephsonkontakt mit Josephsonenergie E_J und Kapazität C_J an eine supraleitende Zuleitung gekoppelt ist und des weiteren über eine Kapazität C an einer Spannungsquelle V anliegt. Der makroskopische Zustand der supraleitenden Insel ist durch die Anzahl n der zusätzlichen Cooperpaare auf der Insel charakterisiert, die durch den Josephsonkontakt tunneln können und die Ladung $Q = 2ne$ tragen. Sind die Josephsonenergie und die thermische Energie kleiner als die kapazitive Energie $(Q - CV)^2/2(C + C_J)$, so verhindert letztere größere Fluktuationen von n . Durch eine passende Wahl der Gate-Spannung V können sich nun zwei Zustände mit verschiedenen Werten von n

energetisch sehr nahe kommen bzw. entartet sein. Die Josephsonenergie führt dann zu kohärenten Oszillationen zwischen diesen beiden Zuständen. Derartige Josephsonsysteme scheinen vielversprechende Realisierungen sogenannter *Qubits* zu sein [39], die die Bausteine für zukünftige Quantencomputer bilden könnten [40, 41].

Das Atomic Force Mikroskop (AFM) und das Scanning Tunneling Mikroskop (STM) haben sich ebenfalls als interessante Realisierungen dissipativer Zweizustandssysteme herausgestellt [35, 36]. Die Spitze der Abtastvorrichtung (in Ref. [36] aus Wismut) und die Oberfläche (eine Nickel (110) Ebene) stellen dabei zwei energetisch gleichwertige Zustände dar, zwischen denen ein Atom (Xenon) tunneln kann. Ein endlicher Bias kann durch Anlegen eines elektrischen Feldes realisiert werden. Darüberhinaus ist die Tunnelamplitude durch Veränderung des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche gezielt kontrollierbar. Die unabhängige Variation von Δ und ϵ , die in den meisten anderen Fällen nicht möglich ist, macht solche Systeme zu idealen Kandidaten, um das Wechselspiel von Kohärenz und Dissipation auch in getriebenen Zweizustandssystemen zu untersuchen. Dissipation kommt in diesem System durch die elektronischen und phononischen Anregungen in der Spitze und an der Oberfläche zustande. Die Wechselwirkung zwischen dem Atom auf der Spitze und der Oberfläche kann als linear in den Verschiebungen der Oberflächenatome angenommen werden. Aufgrund der geänderten Symmetrie an der Oberfläche führt dieser akustische Einphonon-Prozeß in diesem Fall zu einer Ohmschen Spektraldichte, wobei der Kondoparameter K von dem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche abhängt.

2.4 Formal exakte Lösungen

In den folgenden Kapiteln sollen verschiedene Aspekte der Dynamik dissipativer Zweizustandssysteme behandelt werden. Die Basis dazu bildet die in Abschnitt 1.2 beschriebene Realzeit-Pfadintegralmethode, die in diesem Abschnitt auf das Spin-Boson-Modell, Gl. (2.10), präzisiert werden soll. Dieser Zugang kann sowohl bei schwacher als auch bei starker System-Bad-Kopplung angewendet werden und deckt damit den Bereich kohärenter Oszillationen genauso ab wie den Bereich der inkohärenten Relaxation.

Wie wir in Abschnitt 1.2 gesehen haben, lassen sich die Erwartungswerte oder Korrelationsfunktionen von Observablen durch propagierende Funktionen ausdrücken. Nach Gl. (1.36) bzw. (1.60) sind diese von der Gestalt eines doppelten Pfadintegrals,

$$\int \mathcal{D}q \int \mathcal{D}q' \mathcal{A}[q] \mathcal{A}^*[q'] \mathcal{F}[q, q'] , \quad (2.20)$$

wobei die Funktionalintegrationen den im Argument der jeweiligen propagierenden Funktion angegebenen Randbedingungen genügen müssen. Der Integrand in Gl. (2.20) kann als Wahrscheinlichkeit dafür aufgefaßt werden, daß das System den entsprechenden Doppelpfad durchläuft. Die freien Propagatoren $\mathcal{A}[q] = \exp(iS_S[q]/\hbar)$ geben dabei die Wahrscheinlichkeitsamplitude für die Propagation des freien Systems entlang des Pfades $q(t')$ an. Der Einfluß der Umgebung führt zu einer Kopplung der Pfade $q(t')$ und $q'(t')$ und wird durch das Influenzfunktional $\mathcal{F}[q, q']$ beschrieben. Im hier betrachteten Fall eines Zweizustandssystem springen die beiden Pfade zwischen den diskreten Werten $\pm a/2$ hin und her. Die normierten Relativ- und Schwerpunktskoordinaten

$$\begin{aligned}\eta(t) &= [q(t) + q'(t)]/a, \\ \xi(t) &= [q(t) - q'(t)]/a\end{aligned}\tag{2.21}$$

sind also stückweise konstant und erfüllen die Relation $\eta(t)\xi(t) = 0$. Die doppelte Pfadsumme in Gl. (2.20) kann damit als eine einfache Pfadsumme über die vier verschiedenen Zustände der reduzierten Dichtematrix interpretiert werden. Gilt $\xi(t) = 0$ und $\eta(t) = \pm 1$, so befindet sich das System in einem Diagonalzustand, der auch als *Sojourn* bezeichnet wird. Je nachdem, ob sich das System im Zustand RR oder im Zustand LL befindet, gilt $\eta = \pm 1$. Für $\eta(t) = 0$ und $\xi(t) = \pm 1$ ist das System dagegen in einem Außerdiagonalzustand, der auch *Blip* genannt wird. Das jeweilige Vorzeichen $\xi = \pm 1$ beschreibt den Zustand RL bzw. den Zustand LR. Ein allgemeiner Pfad, der zwei Sojourns verbindet und dazwischen $2n$ Sprüngen zu den Zeiten t_j , ($j = 1 \dots 2n$), aufweist, kann durch die Ausdrücke

$$\begin{aligned}\eta(t') &= \sum_{j=0}^n \eta_j [\Theta(t' - t_{2j}) - \Theta(t' - t_{2j+1})], \\ \xi(t') &= \sum_{j=1}^n \xi_j [\Theta(t' - t_{2j-1}) - \Theta(t' - t_{2j})]\end{aligned}\tag{2.22}$$

parametrisiert werden. Dabei gilt $t_{2n+1} = t$, und t_0 ist der Zeitpunkt der Präparation. Für faktorisierende Anfangsbedingungen gilt $t_0 = 0$, während wir für korrelierte Anfangszustände wie in Abschnitt 1.2.2 beschrieben den Grenzwert $t_0 \rightarrow -\infty$ bilden. Der Pfad (2.22) besteht insgesamt aus n Blips und $n+1$ Sojourns, und in der verwendeten Notation folgt der Sojourn j auf den Blip j . Die Längen der einzelnen Blips und Sojourns sollen im folgenden mit $\tau_j = t_{2j} - t_{2j-1}$ und $s_j = t_{2j+1} - t_{2j}$ bezeichnet werden.

Beginnen wir die Auswertung des Ausdrucks (2.20) mit dem Influenzfunktional. Der Ausdruck (1.65) kann durch eine partielle Integration der

Influenzphase (1.66) in die Form

$$\mathcal{F}[\eta, \xi] = \exp \left\{ \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \left[\dot{\xi}(t') Q'(t' - t'') \dot{\xi}(t'') + i \dot{\xi}(t') Q''(t' - t'') \dot{\eta}(t'') \right] \right\} \quad (2.23)$$

gebracht werden.¹ Der Kern $Q(t) = Q'(t) + iQ''(t)$ ist dabei bis auf Faktoren gleich der zweifach integrierten Badkorrelationsfunktion $L(t)$,

$$\ddot{Q}(t) = a^2 L(t) / \hbar . \quad (2.24)$$

Mit Gl. (1.45) und der Randbedingung $Q(0) = 0$ erhält man also

$$Q(t) = \frac{a^2}{\pi \hbar} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2} \left\{ \coth \left(\frac{\hbar \beta \omega}{2} \right) (1 - \cos(\omega t)) + i \sin(\omega t) \right\} . \quad (2.25)$$

Die Form (2.23) des Influenzfunctional ist besonders geeignet für stückweise konstante Pfade wie Gl. (2.22). In diesem Fall bestehen die in Gl. (2.23) auftretenden Geschwindigkeiten aus einer Sequenz von Delta-Funktionen, die an den Sprungzeiten lokalisiert sind. Dies legt es nahe, die Blip- und Sojourn-Pfade als eine Abfolge von Ladungen zu betrachten: Blip-Ladungen wechselwirken untereinander durch den Realteil $Q'(t)$ des Kerns, während Sojourn- mit Blip-Ladungen über den Imaginärteil $Q''(t)$ wechselwirken. Die Eigenschaften der Ladungswchselwirkung $Q(t)$ sowie die präzise Gestalt von $Q(t)$ für eine Spektraldichte der Form (1.23) sollen im nächsten Abschnitt genauer untersucht werden.

Setzt man die Pfade (2.22) in Gl. (2.23) ein, so nimmt das Influenzfunctional die Gestalt

$$\mathcal{F}_n = G_n H_n \quad (2.26)$$

an. Die Wechselwirkungen zwischen den Blip-Ladungen sind in dem Faktor G_n enthalten. Mit der Abkürzung $Q'_{p,q} = Q'(t_p - t_q)$ gilt

$$G_n = \exp \left[- \sum_{j=1}^n Q'_{2j,2j-1} - \sum_{j=2}^n \sum_{k=1}^{j-1} \xi_j \xi_k \Lambda_{j,k} \right] , \quad (2.27)$$

$$\Lambda_{j,k} = Q'_{2j,2k-1} + Q'_{2j-1,2k} - Q'_{2j,2k} - Q'_{2j-1,2k-1} . \quad (2.28)$$

¹Streng genommen treten im Exponenten von Gl. (2.23) auch Randterme auf. Diese können wir jedoch umgehen, indem wir $\xi(t+0^+) = \xi(t_0-0^+) = \eta(t_0-0^+) = 0$ setzen und die Integrationsgrenzen t_0 und t in Gl. (2.23) als t_0-0^+ und $t+0^+$ interpretieren.

Dabei beschreibt der erste Summand im Exponenten die Intrablipwechselwirkungen, während der zweite Summand die Interblichwechselwirkungen zusammenfaßt. Die Wechselwirkungen der Sojourn- mit den nachfolgenden Blip-Ladungen sind in dem Phasenfaktor H_n enthalten. Mit $Q''_{p,q} = Q''(t_p - t_q)$ erhält man

$$H_n = \exp \left[i \sum_{k=0}^{n-1} \eta_k \sum_{j=k+1}^n \xi_j X_{j,k} \right], \quad (2.29)$$

$$X_{j,k} = Q''_{2j,2k+1} + Q''_{2j-1,2k} - Q''_{2j,2k} - Q''_{2j-1,2k+1}. \quad (2.30)$$

An dieser Stelle wollen wir die strikt Ohmsche Form $Q''(t) = \pi K \operatorname{sgn}(t)$ vorwegnehmen, die erst in Gl. (2.43) eingeführt wird. Damit vereinfacht sich Gl. (2.30) zu $X_{j,k} = \pi K \xi_{k+1} \delta_{j,k+1}$, und man erhält

$$H_n = \exp \left[i \pi K \sum_{k=0}^{n-1} \eta_k \xi_{k+1} \right]. \quad (2.31)$$

Jeder Sojourn wechselwirkt bei strikt Ohmscher Dissipation also effektiv nur mit dem direkt nach ihm folgenden Blip.

Als nächstes betrachten wir das Amplitudenprodukt $\mathcal{A}[q]\mathcal{A}^*[q']$. Jeder Sprung trägt dazu mit einem Faktor $\pm i\Delta/2$ bei [5]. Dabei gilt das Plus-Zeichen für einen Übergang im q -Pfad, d. h. für die Übergänge RR \leftrightarrow LR sowie RL \leftrightarrow LL. Das Minus-Zeichen gilt entsprechend für einen Übergang im q' -Pfad, d. h. für die Übergänge RR \leftrightarrow RL sowie LR \leftrightarrow LL. Ein Pfad der Form (2.22), der die Sojourns η_0 und η_n verbindet, ist folglich mit einem Faktor $\eta_0 \eta_n (-\Delta^2/4)^n$ verbunden. Die Amplitude, in einem Sojourn zu verweilen, ist Eins, während die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Blip j durch $\exp(i\epsilon \xi_j \tau_j)$ gegeben ist. Insgesamt liefern die freien Propagatoren also einen Faktor

$$\mathcal{A}[q]\mathcal{A}^*[q'] = \eta_0 \eta_n (-\Delta^2/4)^n B_n \quad (2.32)$$

mit dem Biasterm

$$B_n = \exp \left(i\epsilon \sum_{j=1}^n \xi_j \tau_j \right). \quad (2.33)$$

Die Pfadsumme in Gl. (2.20) besteht zum einen aus einer Summation über alle möglichen Kombinationen von Sojourns $\chi_j = \pm 1$ und Blips $\xi_j = \pm 1$, die mit den im Argument der jeweiligen propagierenden Funktion angegebenen Randbedingungen in Einklang stehen. Zum anderen enthält sie eine zeitgeordnete Integration über die Sprungzeiten t_j . Für einen Doppelpfad mit k

Sprüngen zu negativen und l Sprüngen zu positiven Zeiten verwenden wir die kompakte Notation

$$\int_{t_0}^t \mathcal{D}_{k,l}\{t_j\} = \int_0^t dt_{k+l} \int_0^{t_{k+l}} dt_{k+l-1} \cdots \int_0^{t_{k+2}} dt_{k+1} \int_{t_0}^0 dt_k \cdots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 . \quad (2.34)$$

Damit haben wir die Vorarbeit geleistet, um die im nächsten Kapitel bei der Berechnung der σ_z -Korrelationsfunktion auftretenden propagierenden Funktionen zu behandeln.

2.5 Der Influenzkern $Q(z)$

In diesem Abschnitt greifen wir den oben eingeführten Kern $Q(t)$ wieder auf, welcher die Wechselwirkung zwischen den Ladungen beschreibt. Diese Funktion ist nicht nur für die Realzeit t , sondern in der gesamten komplexen Zeitebene definiert. Wir wiederholen also nochmals die Integraldarstellung (2.25) für eine allgemeine komplexe Zeit z ,

$$Q(z) = \int_0^\infty d\omega \frac{G(\omega)}{\omega^2} \left\{ \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega}{2}\right) (1 - \cos(\omega z)) + i \sin(\omega z) \right\} . \quad (2.35)$$

Dabei haben wir die normierte spektrale Dichte $G(\omega) = a^2 J(\omega)/\pi\hbar$ eingeführt. Mit der dimensionslosen Dämpfungskonstanten $\delta_s = a^2 \eta_s/2\pi\hbar$ entspricht die Form (1.23) für $J(\omega)$ dann der normierten Spektraldichte

$$G(\omega) = 2\delta_s \omega_{\text{ph}}^{1-s} \omega^s e^{-\omega/\omega_c} . \quad (2.36)$$

Die Funktion $Q(z)$ ist analytisch im Streifen $0 \geq \text{Im } z > -\hbar\beta$ und erfüllt die Symmetrieeigenschaft $Q(-z - i\hbar\beta) = Q(z)$. Für den späteren Gebrauch in Kapitel 4 führen wir an dieser Stelle auch die verschobene Funktion $X(z) \equiv Q(z - i\hbar\beta/2)$ ein, deren Integraldarstellung durch

$$X(z) = \int_0^\infty d\omega \frac{G(\omega)}{\omega^2} \left[\coth\left(\frac{1}{2}\hbar\beta\omega\right) - \frac{\cos(\omega z)}{\sinh\left(\frac{1}{2}\hbar\beta\omega\right)} \right] \quad (2.37)$$

gegeben ist. Diese Funktion ist rein reell und symmetrisch in z . Für die spektrale Dichte (2.36) können die Integrationen in Gl. (2.35) und (2.37)

exakt durchgeführt werden, und man erhält [29]

$$\begin{aligned}
Q(z) = 2\delta_s \Gamma(s-1) \left(\frac{\omega_c}{\omega_{\text{ph}}} \right)^{s-1} & \left\{ \left(1 - (1 + i\omega_c z)^{1-s} \right) \right. \\
& + 2(\hbar\beta\omega_c)^{1-s} \zeta(s-1, 1 + \kappa) \\
& \left. - (\hbar\beta\omega_c)^{1-s} \left[\zeta\left(s-1, 1 + \kappa + i \frac{z}{\hbar\beta}\right) + \zeta\left(s-1, 1 + \kappa - i \frac{z}{\hbar\beta}\right) \right] \right\}, \tag{2.38}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
X(z) = 2\delta_s \Gamma(s-1) \left(\frac{\omega_c}{\omega_{\text{ph}}} \right)^{s-1} & \left\{ 1 + 2(\hbar\beta\omega_c)^{1-s} \zeta(s-1, 1 + \kappa) \right. \\
& \left. - (\hbar\beta\omega_c)^{1-s} \left[\zeta\left(s-1, \frac{1}{2} + \kappa + i \frac{z}{\hbar\beta}\right) + \zeta\left(s-1, \frac{1}{2} + \kappa - i \frac{z}{\hbar\beta}\right) \right] \right\}. \tag{2.39}
\end{aligned}$$

Dabei ist $\Gamma(y)$ die Eulersche Gamma-Funktion, und $\zeta(y, q)$ ist die verallgemeinerte Riemannsche Zeta-Funktion [72], die sich für ganzzahliges y durch Polygamma-Funktionen ausdrücken läßt. Des weiteren wurde der normierte Temperaturparameter $\kappa = 1/\hbar\beta\omega_c$ eingeführt.

Von besonderer Bedeutung ist der Fall $s = 1$ in Gl. (2.36), welcher Ohmsche Dissipation beschreibt. Die Dämpfungskonstante δ_1 entspricht dabei dem in Gl. (2.15) eingeführten Kondoparameter K . Bildet man sorgfältig den Grenzwert $s \rightarrow 1$ der Ausdrücke (2.38) und (2.39), so ergibt sich

$$Q(z) = 2K \ln(1 + i\omega_c z) + 2K \ln \left(\frac{\hbar\beta\omega_c \Gamma^2(1 + \kappa)}{\Gamma(1 + \kappa + iz/\hbar\beta) \Gamma(1 + \kappa - iz/\hbar\beta)} \right), \tag{2.40}$$

$$X(z) = 2K \ln \left(\frac{\hbar\beta\omega_c \Gamma^2(1 + \kappa)}{\Gamma(\frac{1}{2} + \kappa + iz/\hbar\beta) \Gamma(\frac{1}{2} + \kappa - iz/\hbar\beta)} \right). \tag{2.41}$$

Im Grenzfall tiefer Temperaturen $\kappa \ll 1$ kann der zweite Term in Gl. (2.40) vereinfacht werden, und man erhält

$$Q(z) = 2K \ln(1 + i\omega_c z) + 2K \ln \left(\frac{\sinh(\pi z/\hbar\beta)}{\pi z/\hbar\beta} \right). \tag{2.42}$$

Der erste Summand stellt den korrekten Limes $T \rightarrow 0$ ohne jegliche Näherungen dar. Wenn ω_c die mit Abstand höchste Frequenz des Problems ist, so spricht man vom strikt Ohmschen Fall. Ist man nicht am extremen Kurzzeitbereich $|z| \leq 1/\omega_c$ interessiert, so kann in Gl. (2.42) die Näherung $\omega_c |z| \gg 1$

durchgeführt werden. Man gelangt dann zur sogenannten Scaling-Form

$$Q(z) = 2K \ln \left[\frac{\hbar\beta\omega_c}{\pi} \sinh \left(\frac{\pi|z|}{\hbar\beta} \right) \right] + i\pi K \operatorname{sgn}(z) . \quad (2.43)$$

Die entsprechende Form für $X(z)$ ist durch

$$X(z) = 2K \ln \left[\frac{\hbar\beta\omega_c}{\pi} \cosh \left(\frac{\pi z}{\hbar\beta} \right) \right] \quad (2.44)$$

gegeben.

In den Kapiteln 3, 5 und 6 werden wir uns hauptsächlich auf den strikt Ohmschen Fall, Gl. (2.43), beschränken. Dagegen werden wir im Kapitel über den Nichtadiabatischen Elektrontransfer, Kap. 4, auch die allgemeineren Formen (2.38)-(2.42) anwenden. Dabei wird dann auch der Gültigkeitsbereich der Scaling-Form (2.43) im Detail diskutiert werden.

Kapitel 3

Korrelationsfunktionen im Spin-Boson-Modell

Die Zerstörung der quantenmechanischen Kohärenz von Zweizustandssystemen durch die Wechselwirkung mit einer Umgebung ist im Hinblick auf die vielfältigen Anwendungen des Spin-Boson-Modells (siehe Abschnitt 2.3) von grundlegendem Interesse. Diese Fragestellung hat in den letzten Jahren insbesondere im Zusammenhang mit dem Quanten-Computing [40, 41] neue Untersuchungen mit sich gebracht. Dabei spielen Zweizustandssysteme die Rolle von sogenannten *Qubits*, deren kohärente Zeitentwicklung für Rechenoperationen gezielt kontrolliert werden soll. Es stellt sich daher die Frage, in welchen Parameterbereichen dissipative Zweizustandssysteme kohärente Oszillationen zeigen und auf welchen Zeitskalen diese abfallen.

Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften des Spin-Boson-Modells ist die Existenz eines dynamischen Phasenübergangs von kohärentem Tunneln zu inkohärenter Relaxation bei Ohmscher Dissipation [5, 8]. Bislang konzentrierte sich das Interesse diesbezüglich hauptsächlich auf den Nichtgleichgewichts-Erwartungswert von σ_z , welcher als Ortserwartungswert oder Besetzungszahldifferenz interpretiert werden kann. Präpariert man das System in einem der beiden lokalisierten Zustände, so oszilliert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei fehlender Wechselwirkung mit der Umgebung zwischen den beiden Zuständen hin und her. Koppelt man das so präparierte Zweizustandssystem dagegen an ein Ohmsches Wärmebad an, so treten abhängig von den Badparametern zwei qualitativ unterschiedliche Bereiche auf. Ist die Kopplung an das Bad schwach und die Temperatur tief genug, so befindet man sich im sogenannten kohärenten Regime, in welchem gedämpfte Oszillationen der Besetzungswahrscheinlichkeit auftreten. Für höhere Kopplungsstärken und Temperaturen führt die Wechselwirkung des Zweizustandssystems mit dem Bad dagegen zu einer Zerstörung der quantenmechanischen Kohärenz und

$\langle \sigma_z(t) \rangle$ relaxiert mit einem exponentiellen Zerfallsgesetz auf seinen Gleichgewichtswert. Dieser Bereich wird als inkohärentes Regime bezeichnet. In Ref. [47] wurde für den Fall einer strikt Ohmschen Spektraldichte gezeigt, daß der Übergang von kohärentem zu inkohärentem Verhalten bei $T = 0$ und verschwindendem Bias genau bei einem Kopplungsparameter von $K = \frac{1}{2}$ erfolgt. Damit wurde das zuvor lediglich im Rahmen der Non-Interacting-Blip-Approximation (NIBA, Vgl. Ref. [5, 8]) gefundene Ergebnis bestätigt. Erst kürzlich gelang es in Ref. [48], den Erwartungswert $\langle \sigma_z(t) \rangle$ bei $T = 0$ für beliebige K außerhalb des Kurzzeitbereiches exakt zu behandeln. Auch diese Ergebnisse bestätigen den Wert $K = \frac{1}{2}$ für den kohärent-inkohärenten Übergang.

Von weiterem Interesse ist neben dem Erwartungswert $\langle \sigma_z(t) \rangle$ auch die Gleichgewichts-Autokorrelationsfunktion von σ_z [42, 7]. Die Fouriertransformierte der symmetrisierten σ_z -Korrelationsfunktion spielt als Strukturfaktor für Neutronenstreuung eine wichtige Rolle [43]. Für numerische Untersuchungen der Korrelationsfunktion wurde dabei die Abbildung des Spin-Boson-Modells auf das Kondo-Modell und das $1/r^2$ Ising-Modell ausgenutzt [44, 45, 46]. Damit konnte in Ref. [46] gezeigt werden, daß der Übergang von kohärentem zu inkohärentem Verhalten bei $T = 0$ für die antisymmetrisierte σ_z -Korrelationsfunktion ebenfalls bei $K = \frac{1}{2}$ liegt.¹ Damit unterscheidet sich die σ_z -Korrelationsfunktion in dieser Hinsicht nicht von dem Erwartungswert $\langle \sigma_z(t) \rangle$.

Ein grundlegender Unterschied besteht dagegen im Verhalten für lange Zeiten. Dabei spielt die Art der Präparation die entscheidende Rolle. Die faktorisierten Anfangsbedingungen des Nichtgleichgewichts-Erwartungswerts $\langle \sigma_z(t) \rangle$ führen zu einem exponentiellen Zerfall im Langzeitbereich,² wobei in die Zerfallsrate sowohl System- als auch Badparameter eingehen [47, 48]. Dagegen zerfallen die Korrelationen von σ_z aufgrund des korrelierten Anfangszustands langsamer. Für die symmetrisierte σ_z -Korrelationsfunktion findet man für $T = 0$ und $K < 1$ ein algebraisches und von den Systemparametern unabhängiges Zerfallsgesetz $\propto 1/t^2$. Dieses Verhalten wurde in Ref. [7] direkt im Spin-Boson-Modell und in den Arbeiten [44, 45, 49] für die verwandten fermionischen Modelle gezeigt. Das universelle, d. h. von der Kopplungsstärke K unabhängige $1/t^2$ -Zerfallsgesetz ist keine spezielle Eigenschaft des Zweizustandssystems, denn auch die Ortskorrelationsfunktion des gedämpften harmonischen Oszillators zeigt dieses universelle Langzeitverhalten [6]. Es ist

¹In den früheren Arbeiten [45, 49] wurde für diesen Übergang der Wert $K = \frac{1}{3}$ angegeben. Dies ist jedoch kein Widerspruch zu Ref. [46], da dabei ein anderes Kriterium verwendet wurde.

²Im kohärenten Bereich bezieht sich dieser Zerfall auf die Einhüllende der gedämpften Oszillationen.

vielmehr eine Konsequenz aus dem korrelierten thermodynamischen Anfangszustand und der Ohmschen Spektraldichte des Bades. Es stellt sich daher die Frage, ob dieses Zerfallsgesetz eine allgemeine Gesetzmäßigkeit von Korrelationsfunktionen in dissipativen Quantensystemen darstellt.

In diesem Kapitel wollen wir die beiden bislang unabhängigen Fragestellungen nach dem kohärent-inkohärenten Übergang und nach dem Langzeitverhalten miteinander verknüpfen. Wir untersuchen eine Größe, deren Langzeitverhalten direkt mit den kohärenten Eigenschaften des Systems in Zusammenhang steht: dies ist die Gleichgewichtskorrelationsfunktion des polaron-transformierten Operators $\tilde{\sigma}_x$. Wir werden uns dabei auf den Fall einer strikt Ohmschen Spektraldichte beschränken, in welchem die Ladungswechselwirkung durch die Scaling-Form (2.43) gegeben ist. Der Erwartungswert [50] sowie die Korrelationsfunktion [51] des Tunneloperators σ_x sind in den letzten Jahren wiederholt untersucht worden. Als Summe der Außerdiagonalelemente (Kohärenzen) der reduzierten Dichtematrix ist dieser Operator eine naheliegende Größe, um den Verlust an quantenmechanischer Kohärenz mit zunehmender Dämpfung zu studieren. Des weiteren beschreibt die σ_x -Korrelationsfunktion die Antwort des Systems auf geringe Variationen in der Tunnelamplitude. Doch sowohl der Erwartungswert als auch die Korrelationsfunktion von σ_x sind nichtuniverselle Größen im Sinne von Abschnitt 2.2 und verschwinden im Scaling-Limes [50, 52]. Um diesen Mangel zu beheben, betrachten wir den polaron-transformierten Operator $\tilde{\sigma}_x$. Dieser Operator verschiebt bei jedem Tunnelprozeß die Badmoden simultan mit und generiert damit kohärente Oszillationen zwischen den lokalisierten Zuständen. Er soll deshalb als Kohärenzoperator bezeichnet werden. Die Betrachtung von $\tilde{\sigma}_x$ anstelle des untransformierten σ_x bringt zwei Vorteile mit sich. Zum einen stellt sich die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion als universell heraus. Zum anderen enthält sie aufgrund der Wirkungsweise von $\tilde{\sigma}_x$ grundlegende Informationen über die Kohärenzeigenschaften des Systems. Wie wir sehen werden, hängt das algebraische Langzeitverhalten dieser Korrelationsfunktion vom Kopplungsparameter K ab und läßt Rückschlüsse bezüglich des Übergangs von kohärentem zu inkohärentem Verhalten zu. Unsere analytische Realzeitbeschreibung bestätigt und ergänzt dabei numerische Ergebnisse, die auf einem Imaginärzeitzugang basieren [51]. Die grundlegenden Unterschiede im Langzeitverhalten zwischen der $\tilde{\sigma}_x$ - und der σ_z -Korrelationsfunktion können in einem einfachen diagrammatischen Ladungsbild erklärt werden.

In Abschnitt 3.1 werden wir zunächst eine formal exakte Reihenentwicklung für die σ_z -Korrelationsfunktion ableiten. Der anschließende Abschnitt 3.2 ist dann der $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion gewidmet. Da der Operator $\tilde{\sigma}_x$ auch im Hilbertraum des Bades wirkt, muß der Realzeit-Pfadintegralzugang aus Abschnitt 1.2.2 erweitert werden. Die Elimination der Badmoden führt da-

bei zu einem verallgemeinerten Influenzfunktional. Darauf aufbauend können wiederum formal exakte Reihenentwicklungen abgeleitet werden, die in den folgenden Abschnitten für verschiedene Fälle analysiert werden sollen. In Abschnitt 3.3 werden wir den Spezialfall $K = \frac{1}{2}$ behandeln, in welchem diese Reihenentwicklungen in analytischer Form aufsummiert werden können. In Abschnitt 3.4 wird dann der schmale Bereich $K = \frac{1}{2} - \kappa$ mit $\kappa \ll 1$ untersucht. Abschließend wenden wir uns in Abschnitt 3.5 dem Langzeitverhalten der Korrelationsfunktionen für ein allgemeines K zu. Mit Hilfe eines diagrammatischen Zugangs ist es möglich, das führende Langzeitverhalten aus den Reihenentwicklungen zu extrahieren. Insbesondere sollen die Unterschiede zwischen der $\tilde{\sigma}_x$ - und σ_z -Korrelationsfunktion herausgearbeitet werden.

3.1 Die σ_z -Korrelationsfunktion

In diesem Abschnitt betrachten wir die Autokorrelationsfunktion von σ_z im thermodynamischen Gleichgewicht,

$$C_z(t) = \langle \sigma_z(t)\sigma_z(0) \rangle_\beta - \langle \sigma_z \rangle_\beta^2. \quad (3.1)$$

Um die Eigenschaft $C_z(t \rightarrow \infty) = 0$ und damit die Existenz der Fouriertransformierten zu sichern, haben wir in dieser Definition das Quadrat des thermischen Erwartungswertes von σ_z subtrahiert. Wir unterscheiden nun die symmetrisierte Korrelationsfunktion

$$S_z(t) = \text{Re } C_z(t) = \frac{1}{2} \langle \sigma_z(t)\sigma_z(0) + \sigma_z(0)\sigma_z(t) \rangle_\beta - \langle \sigma_z \rangle_\beta^2 \quad (3.2)$$

und die antisymmetrisierte Korrelationsfunktion $A_z(t) = \text{Im } C_z(t)$. Letztere ist direkt mit der Antwortfunktion $\chi_z(t)$ verknüpft,

$$\chi_z(t) = -\frac{2}{\hbar} \Theta(t) A_z(t) \quad (3.3)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle \sigma_z(t)\sigma_z(0) - \sigma_z(0)\sigma_z(t) \rangle_\beta. \quad (3.4)$$

Da in Gl. (3.2) der thermische Erwartungswert $\langle \sigma_z \rangle_\beta$ benötigt wird, betrachten wir zunächst den Erwartungswert

$$\langle \sigma_z(t) \rangle = \text{Tr} [\sigma_z W(t)]. \quad (3.5)$$

Im Langzeitlimit nähert sich das System unabhängig von seiner Anfangspräparation dem thermischen Gleichgewichtszustand an, und es gilt $\langle \sigma_z \rangle_\beta = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \sigma_z(t) \rangle$. Der Einfachheit halber wählen wir für den Erwartungswert

(3.5) deshalb faktorisierende Anfangsbedingungen, bei denen das System in einem der beiden lokalisierten Zustände präpariert wird. Setzt man die Darstellung (2.3) für σ_z ein und bildet die Spur, so erhält man für $\langle \sigma_z(t) \rangle$ die Differenz der Diagonalelemente der reduzierten Dichtematrix,

$$\langle \sigma_z(t) \rangle = \rho_{1,1}(t) - \rho_{-1,-1}(t). \quad (3.6)$$

Dabei ist $\rho_{1,1}(t) = \langle R | \rho(t) | R \rangle$ und $\rho_{-1,-1}(t) = \langle L | \rho(t) | L \rangle$. Mit den gewählten Anfangsbedingungen folgt aus Gl. (3.6) somit

$$\langle \sigma_z(t) \rangle = \sum_{q_f} \text{sgn}(q_f) J(q_f, q_f, t; q_0, q_0, 0) \quad (3.7)$$

$$= \sum_{\eta} \eta J(\eta, t; \eta_0, 0). \quad (3.8)$$

In der zweiten Zeile sind wir dabei zu den Relativ- und Schwerpunktskoordinaten, Gl. (2.21), übergegangen. Die propagierende Funktion $J(\eta, t; \eta_0, 0)$ besagt, daß alle zum Erwartungswert $\langle \sigma_z(t) \rangle$ beitragenden Pfade zur Zeit $t' = 0$ im Sojourn $\eta_0 = \text{sgn}(q_0)$ beginnen und zur Zeit $t' = t$ im Sojourn $\eta = \text{sgn}(q_f)$ enden. Mit den Vorarbeiten aus Abschnitt 2.4 erhält man für die propagierende Funktion unmittelbar

$$\begin{aligned} J(\eta, t; \eta_0, 0) &= \eta \eta_0 \sum_{m=0}^{\infty} \left(-\frac{\Delta^2}{4} \right)^m \int_{t_0}^t \mathcal{D}_{0,2m} \{t_j\} \sum_{\{\xi_j = \pm 1\}} G_m \\ &\times \sum_{\{\eta_j = \pm 1\}'} H_m B_m. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Der Strich bei der $\{\eta_j\}$ -Summation weist dabei auf die im Argument der propagierenden Funktion angegebenen Randbedingungen hin. Diese Summation kann leicht durchgeführt werden. Teilt man $\langle \sigma_z(t) \rangle$ in die im Bias symmetrischen und antisymmetrischen Anteile auf, so erhält man schließlich [8, 5]

$$\langle \sigma_z(t) \rangle = \eta_0 P_s(t) + P_a(t) \quad (3.10)$$

mit

$$P_s(t) = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \left(-\frac{\Delta^2}{2} \cos(\pi K) \right)^m \int_{t_0}^t \mathcal{D}_{0,2m} \{t_j\} \sum_{\{\xi_j = \pm 1\}} G_m B_m^{(+)}, \quad (3.11)$$

$$P_a(t) = - \sum_{m=1}^{\infty} \left(-\frac{\Delta^2}{2} \cos(\pi K) \right)^m \int_{t_0}^t \mathcal{D}_{0,2m} \{t_j\} \sum_{\{\xi_j = \pm 1\}} G_m \tan(\pi K \xi_1) B_m^{(-)}. \quad (3.12)$$

Die symmetrischen und antisymmetrischen Biasfaktoren sind durch

$$B_{n+m}^{(+)} = \cos \left(\epsilon \sum_{j=1}^{n+m} \xi_j \tau_j \right), \quad B_{n+m}^{(-)} = \sin \left(\epsilon \sum_{j=1}^{n+m} \xi_j \tau_j \right) \quad (3.13)$$

gegeben. Im Langzeitlimit verschwindet nun der symmetrische Anteil $P_s(t)$, und $\langle \sigma_z(t) \rangle$ wird unabhängig von der Anfangspräparation η_0 . Für den thermischen Erwartungswert folgt damit $\langle \sigma_z \rangle_\beta = \lim_{t \rightarrow \infty} P_a(t)$.

Nach diesen Vorarbeiten wenden wir uns nun der Korrelationsfunktion $C_z(t)$ zu. Wie in Abschnitt 1.2.2 beschrieben, kann der erste Summand in Gl. (3.1) ebenfalls als Erwartungswert von σ_z aufgefaßt werden, wenn die Dichtematrix $W(t)$ in Gl. (3.5) der Anfangsbedingung $W(0) = \sigma_z W_\beta$ genügt. Für die symmetrisierte Korrelationsfunktion und die Antwortfunktion gelten also

$$S_z(t) = \frac{1}{2} \text{Tr} [\sigma_z W_+(t)] - \langle \sigma_z \rangle_\beta^2, \quad (3.14)$$

$$\chi_z(t) = \frac{i}{\hbar} \text{Tr} [\sigma_z W_-(t)] \quad (3.15)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$W_\pm(0) = \sigma_z W_\beta \pm W_\beta \sigma_z. \quad (3.16)$$

Nach Gl. (1.52) lauten die entsprechenden Präparationsfunktionen damit

$$\lambda_\pm(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}') = [\text{sgn}(q_i) \pm \text{sgn}(q'_i)] \delta(q_i - \bar{q}) \delta(q'_i - \bar{q}'). \quad (3.17)$$

Setzt man dies in die reduzierte Dichtematrix (1.56) ein, so erhält man für die symmetrisierte Korrelationsfunktion

$$S_z(t) = \sum_{q_f, q_i} \text{sgn}(q_f) \text{sgn}(q_i) J(q_f, q_f, t; q_i, q_i, 0^+; q_i, q_i, 0^-) - \langle \sigma_z \rangle_\beta^2 \quad (3.18)$$

$$= \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \sum_{\eta, \eta'} \eta \eta' J(\eta, t; \eta', 0; \eta_0, t_0) - \langle \sigma_z \rangle_\beta^2. \quad (3.19)$$

In der zweiten Zeile sind wir wieder zu den Koordinaten (2.21) übergegangen. Des weiteren haben wir den korrelierten Anfangszustand wie in Abschnitt 1.2.2 ausgeführt durch faktorisierende Anfangsbedingungen zur Zeit $t_0 \rightarrow -\infty$ beschrieben, und das System wurde ohne Beschränkung der Allgemeinheit im Sojourn η_0 präpariert. Für die Antwortfunktion erhält man

entsprechend

$$\chi_z(t) = \frac{2i}{\hbar} \sum_{q_f, q_i} \text{sgn}(q_f) \text{sgn}(q_i) J(q_f, q_f, t; q_i, -q_i, 0^+; q_i, -q_i, 0^-) \quad (3.20)$$

$$= \frac{2i}{\hbar} \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \sum_{\eta, \xi} \eta \xi J(\eta, t; \xi, 0; \eta_0, t_0). \quad (3.21)$$

Behandeln wir zuerst die symmetrisierte Korrelationsfunktion. Alle Pfade, die zum ersten Summanden von Gl. (3.19) beitragen, beginnen zur Zeit t_0 in dem Sojourn η_0 , befinden sich zur Zeit $t' = 0$ im Sojourn η' , und enden zur Zeit t im Sojourn η . Bezeichnen wir die Anzahl der Blips im negativen und positiven Zeitast mit n bzw. m , so sind diese Pfade von der Form (2.22) mit $t_{2n} < 0$ und $t_{2n+1} > 0$. Entsprechend der Vorgehensweise von Abschnitt 2.4 erhalten wir für die propagierende Funktion in Gl. (3.19) die Form

$$\begin{aligned} J(\eta, t; \eta', 0; \eta_0, t_0) &= \eta \eta_0 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left(-\frac{\Delta^2}{4} \right)^{n+m} \int_{t_0}^t \mathcal{D}_{2n, 2m} \{t_j\} \sum_{\{\xi_j = \pm 1\}} G_{n+m} \\ &\quad \times \sum_{\{\eta_j = \pm 1\}'} H_{n+m} B_{n+m} \end{aligned} \quad (3.22)$$

an. Die $\{\eta_j\}$ -Summation, die den im Argument der propagierenden Funktion genannten Einschränkungen unterliegt, ist wieder leicht durchzuführen. Setzt man den erhaltenen Ausdruck in Gl. (3.19) ein und führt den Grenzwert $t_0 \rightarrow -\infty$ durch, so wird die Korrelationsfunktion unabhängig von der Anfangspräparation η_0 . Man erhält schließlich das Ergebnis [42]

$$S_z(t) = P_s(t) + K_s(t) - \lim_{t' \rightarrow \infty} [P_a(t')]^2. \quad (3.23)$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} K_s(t) &= - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left(-\frac{\Delta^2}{2} \cos(\pi K) \right)^{n+m} \int_{t_0}^t \mathcal{D}_{2n, 2m} \{t_j\} \sum_{\{\xi_j = \pm 1\}} G_{n+m} \\ &\quad \times \tan(\pi K \xi_1) \tan(\pi K \xi_{n+1}) B_{n+m}^{(+)}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

und $P_s(t)$ sowie $P_a(t)$ sind durch Gl. (3.11) und (3.12) gegeben.

Wenden wir uns nun der Antwortfunktion $\chi_z(t)$, Gl. (3.21), zu. Wiederum startet das System zur Zeit t_0 im Anfangssojourn η_0 und endet zur Zeit t im Sojourn η . Im Gegensatz zu den zu $S_z(t)$ beitragenden Pfaden befindet sich das System zur Zeit $t' = 0$ allerdings in einem Blip ξ . Wenn dies der n -te Blip ist, dann sind die entsprechenden Pfade durch Gl. (2.22) mit $t_{2n-1} < 0$

und $t_{2n} > 0$ gegeben. Es tritt also in jedem Zeitast mindestens ein Sprung auf. Für die relevante propagierende Funktion findet man

$$J(\eta, t; \xi, 0; \eta_0, t_0) = \eta\eta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left(-\frac{\Delta^2}{4}\right)^{n+m} \int_{t_0}^t \mathcal{D}_{2n-1, 2m+1}\{t_j\} \sum_{\{\xi_j=\pm 1\}'} G_{n+m} \\ \times \sum_{\{\eta_j=\pm 1\}'} H_{n+m} B_{n+m}. \quad (3.25)$$

Nach Durchführung der $\{\eta_j\}$ -Summation setzt man den erhaltenen Ausdruck in Gl. (3.21) ein, und analoge Überlegungen wie für $S_z(t)$ führen zu dem Resultat

$$\chi_z(t) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left(-\frac{\Delta^2}{2} \cos(\pi K)\right)^{n+m} \int_{t_0}^t \mathcal{D}_{2n-1, 2m+1}\{t_j\} \sum_{\{\xi_j=\pm 1\}} G_{n+m} \\ \times \tan(\pi K \xi_1) \tan(\pi K \xi_n) B_{n+m}^{(+)}. \quad (3.26)$$

Gl. (3.23) sowie (3.26) sind formal exakte Reihenentwicklungen für die σ_z -Korrelationsfunktion. In gewissen Parameterbereichen ist es möglich, diese Reihen in analytischer Form aufzusummieren. Bevor wir in den folgenden Abschnitten den speziellen Fall der Kopplungskonstanten $K = \frac{1}{2}$ sowie das asymptotische Langzeitverhalten der Korrelationsfunktionen behandeln, wollen wir noch kurz auf die in Abschnitt 2.2 diskutierte Frage der Universalität eingehen. Aus den formal exakten Lösungen folgt, daß sowohl $S_z(t)$ als auch $\chi_z(t)$ universelle Größen sind. Dies liegt daran, daß jeder der $2n + 2m$ Übergänge des Systems sowohl einen Faktor Δ liefert als auch eine Blip-Ladung mit sich bringt. Alle $2n + 2m$ Blip-Ladungen zusammen sind neutral, und folglich überwiegt die Anzahl der anziehenden Wechselwirkungen jene der abstoßenden Wechselwirkungen um $n + m$. Mit Gl. (2.43) skaliert der Faktor G_{n+m} für $T = 0$ damit wie $\omega_c^{-2K(n+m)}$. Die Größen Δ und ω_c können also unter Verwendung der Definition (2.16) vollständig zu einem Faktor $\Delta_r^{(2-2K)(n+m)}$ zusammengefaßt werden.

3.2 Die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion

3.2.1 Der Kohärenzoperator $\tilde{\sigma}_x$

Im Rahmen des Pfadintegralzugangs haben wir in Abschnitt 1.2 gesehen, daß ein quantenmechanisches Teilchen nicht nur entlang der Diagonalen der reduzierten Dichtematrix propagiert, sondern sich auch außerhalb der Diagonalen aufhalten kann: dies ist das Phänomen der quantenmechanischen

Kohärenz. Durch die Wechselwirkung mit dem Bad werden diese Außerdiagonalausflüge eingeschränkt und im klassischen Limes schließlich ganz unterdrückt. Die Außerdiagonalelemente der reduzierten Dichtematrix enthalten somit wesentliche Informationen über die kohärenten Eigenschaften des betrachteten Systems und werden deshalb auch als Kohärenzen bezeichnet. Aus diesem Grund ist der Tunneloperator σ_x im Zweizustandssystem, Gl. (2.4), der gerade die Summe der beiden Außerdiagonalelemente der reduzierten Dichtematrix darstellt, in jüngster Zeit vermehrt untersucht worden [50].

Betrachten wir zunächst ein isoliertes Zweizustandssystem mit $\epsilon = 0$. Präpariert man dieses System zu Beginn im rechten Zustand $|R\rangle$, so oszilliert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Folge der kohärenten Superposition der beiden Eigenzustände $(|R\rangle \pm |L\rangle)/\sqrt{2}$ zwischen den beiden lokalisierten Zuständen hin und her, $\langle\sigma_z(t)\rangle = \cos(\Delta t)$. Dagegen verschwindet der Erwartungswert von σ_x , da sich das System immer zu gleichen Teilen in den beiden Eigenzuständen des Systems aufhält. Präpariert man das System stattdessen in einem Eigenzustand, so ist $\langle\sigma_x(t)\rangle = \pm 1$, während der Orts-erwartungswert verschwindet, $\langle\sigma_z(t)\rangle = 0$. Die σ_x -Korrelationsfunktion ist aber unabhängig von der Anfangspräparation immer durch $\langle\sigma_x(t)\sigma_x(0)\rangle = 1$ gegeben und bringt damit die vollständige Korrelation der Tunnelprozesse zu allen Zeiten zum Ausdruck. Die σ_x -Korrelationsfunktion ist also der geeignete Indikator für die intrinsischen Kohärenzeigenschaften des Systems. Das soll bedeuten, daß sie die Fähigkeit des Systems zu kohärenter Dynamik quantifiziert. Ob die Kohärenz dagegen auch makroskopisch in Erscheinung tritt, hängt von den Anfangsbedingungen ab und wird von der σ_x -Korrelationsfunktion nicht erfaßt.

Koppelt man das Zweizustandssystem an das Wärmebad an, so sollte die σ_x -Korrelationsfunktion den Zerfall der Kohärenz widerspiegeln. Wie aber in Ref. [52] festgestellt wurde und auch im folgenden erläutert wird, erfüllt die σ_x -Korrelationsfunktion nicht das in Abschnitt 2.2 beschriebene Kriterium für Universalität und verschwindet im Scaling-Limes. Um diesen Mangel zu beheben, betrachten wir einen modifizierten Tunneloperator, welcher die Badmoden beim Tunneln des Teilchens mitverschiebt. Befindet sich das System im Zustand $\sigma_z = \pm 1$, so sind die entsprechenden Gleichgewichtslagen der Badoszillatoren durch $\{x_\alpha^\pm\} = \{\pm a c_\alpha/2m_\alpha\omega_\alpha^2\}$ gegeben. Die Verschiebung der Badoszillatoren um den Differenzbetrag $\{s_\alpha\} \equiv \{x_\alpha^+ - x_\alpha^-\} = \{ac_\alpha/m_\alpha\omega_\alpha^2\}$ wird durch die Polaron-Transformation [8, 53]

$$U = \exp \{-i\sigma_z\Omega/2\hbar\} ,$$

$$\Omega = a \sum_{\alpha} \frac{c_{\alpha}}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2} p_{\alpha} = \sum_{\alpha} s_{\alpha} p_{\alpha} \quad (3.27)$$

gewährleistet. Der polaron-transformierte Tunneloperator $\tilde{\sigma}_x = U\sigma_xU^{-1}$ hat

mit der Abkürzung $s = \{s_\alpha\}$ und Gl. (1.26) die Form

$$\tilde{\sigma}_x = |R\rangle\langle L| \exp\{-i\Omega/\hbar\} + |L\rangle\langle R| \exp\{i\Omega/\hbar\} \quad (3.28)$$

$$= |R\rangle\langle L| \int dx |x\rangle\langle x-s| + \text{h. c.} \quad (3.29)$$

Während das ungedresste σ_x lediglich im Hilbertraum des Zweizustandssystems definiert ist, wirkt der gedresste Operator $\tilde{\sigma}_x$ im Gesamthilbertraum von System und Bad. Aus der Ortsdarstellung (3.29) erkennt man, daß unter der Wirkung von $\tilde{\sigma}_x$ das Teilchen von einem lokalisierten Zustand zum anderen tunnelt und dabei jeder Badoszillator simultan um den entsprechenden Betrag $\pm s_\alpha$ mitverschoben wird. Das Teilchen ist also von einer Polaron-Wolke umgeben. Damit generiert $\tilde{\sigma}_x$ aber gerade kohärente Oszillationen zwischen den lokalisierten Zuständen und soll deshalb *Kohärenz-Operator* genannt werden.³

Die Gleichgewichtskorrelationsfunktion von $\tilde{\sigma}_x$ ist durch den Ausdruck

$$C_x(t) = \langle \tilde{\sigma}_x(t) \tilde{\sigma}_x(0) \rangle_\beta = \text{Tr} [\tilde{\sigma}_x(t) \tilde{\sigma}_x(0) W_\beta] \quad (3.30)$$

definiert. Dabei ist $\tilde{\sigma}_x(t)$ die Heisenberg-Darstellung von $\tilde{\sigma}_x$ bezüglich des untransformierten Hamilton-Operators (2.10). Wir unterscheiden die symmetrisierte Korrelationsfunktion

$$S_x(t) = \text{Re} C_x(t) = \frac{1}{2} \langle \tilde{\sigma}_x(t) \tilde{\sigma}_x(0) + \tilde{\sigma}_x(0) \tilde{\sigma}_x(t) \rangle_\beta \quad (3.31)$$

und die Antwortfunktion

$$\chi_x(t) = -\frac{2}{\hbar} \Theta(t) \text{Im} C_x(t) \quad (3.32)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle \tilde{\sigma}_x(t) \tilde{\sigma}_x(0) - \tilde{\sigma}_x(0) \tilde{\sigma}_x(t) \rangle_\beta \quad (3.33)$$

Letztere beschreibt die Antwort des Systems auf eine kohärenzfördernde Störung $H_{\text{pert}} \propto \tilde{\sigma}_x$ und ist daher ein Maß für die intrinsischen kohärenten Eigenschaften des Systems. Wirkt eine solche Störung auf ein dissipatives Zweizustandssystem mit $\epsilon = 0$ im thermodynamischen Gleichgewicht, so äußert sich dies aber nicht in einer makroskopisch sichtbaren kohärenten Dynamik, da immer beide lokalisierten Zustände zu gleichen Anteilen besetzt sind.

³Um dies zu illustrieren, ersetzen wir im Spin-Boson Hamiltonian (2.10) σ_x durch $\tilde{\sigma}_x$. Dieser Hamiltonian $H_{\text{coh}} = -\hbar\Delta\tilde{\sigma}_x/2 + H_B + H_I$ beschreibt ein System, in welchem System und Bad effektiv entkoppelt sind und damit vollständige Kohärenz möglich ist: es ist $\tilde{H}_{\text{coh}} = U^{-1}H_{\text{coh}}U = -\hbar\Delta\sigma_x/2 + H_B$.

Völlig äquivalent zu Gl. (3.30) kann man auch die Korrelationsfunktion des ungedressten σ_x bezüglich des transformierten Hamiltonians $\tilde{H} = U^{-1}HU$ berechnen [51]. Es ist

$$\tilde{H} = -\frac{\hbar}{2} (\Delta U^{-1}\sigma_x U + \epsilon\sigma_z) + \sum_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2}m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2 x_{\alpha}^2 \right). \quad (3.34)$$

Durch die Polaron-Transformation des Hamilton-Operators wurde die bilineare Kopplung $-c_{\alpha}x_{\alpha}q$ in Gl. (2.10) eliminiert, und die Wechselwirkung zwischen dem Zweizustandssystem und dem Bad steckt ausschließlich in dem nichtlinearen Term $U^{-1}\sigma_x U = \tilde{\sigma}_x^{\dagger}$. Für $K = \frac{1}{2}$ kann \tilde{H} auf den sogenannten Toulouse-Limes des Resonance-Level Modells abgebildet werden. Da die Polarontransformation U mit σ_z vertauscht, $U\sigma_z U^{-1} = \sigma_z$, spielt es für den Erwartungswert und die Autokorrelationsfunktion von σ_x keine Rolle, ob man den Hamiltonian (2.10) oder (3.34) verwendet. Für σ_x ist diese Unterscheidung dagegen ausschlaggebend.

3.2.2 Elimination der Badmoden

Die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion soll nun im Rahmen des Funktionalintegral-Formalismus behandelt werden. Da der Operator $\tilde{\sigma}_x$ nicht nur im Systemhilbertraum, sondern auch im Hilbertraum des Bades wirkt, können wir die in Abschnitt 1.2 beschriebene Influenzfunktionalmethode nicht direkt übernehmen. Stattdessen muß die Elimination der Badfreiheitsgrade neu betrachtet werden. Wie sich aber herausstellen wird, können wir für das vorliegende Problem die Influenzfunktionalmethode in leicht abgewandelter Form anwenden. Dies ist im allgemeinen Fall eines beliebig im Hilbertraum des Bades wirkenden Operators nicht möglich.

Analog zur in Abschnitt 1.2.2 dargestellten Behandlung von Korrelationsfunktionen kann $C_x(t)$ als Erwartungswert von $\tilde{\sigma}_x(t)$ bezüglich der Pseudodichtematrix $W = \tilde{\sigma}_x(0)W_{\beta}$ aufgefaßt werden. Im Schrödingerbild lautet Gl. (3.30) dann

$$C_x(t) = \text{Tr} [\tilde{\sigma}_x W(t)], \quad (3.35)$$

und die zeitabhängige Pseudodichtematrix $W(t)$ erfüllt die Anfangsbedingung $W(0) = \tilde{\sigma}_x W_{\beta}$. Setzt man nun den Ausdruck (3.29) für $\tilde{\sigma}_x$ in Gl. (3.35) ein und führt die Spur durch, so erhält man für $C_x(t)$ die Summe zweier Außerdiagonal-Matrixelemente,

$$C_x(t) = \rho_{\text{R,L}}^{(s)}(t) + \rho_{\text{L,R}}^{(-s)}(t). \quad (3.36)$$

Da nun $\tilde{\sigma}_x$ auch im Hilbertraum des Bades wirkt, unterscheidet sich $\rho_{i,j}^{(s)}(t)$ von der in Gl. (1.31) definierten reduzierten Dichtematrix, und wir bezeichnen $\rho_{i,j}^{(s)}(t)$ als verschobene reduzierte Dichtematrix (VRDM). Sie ist durch

$$\begin{aligned} \rho^{(s)}(q_f, q'_f, t) &= \int dx_f \langle q_f, x_f + s | W(t) | q'_f, x_f \rangle \\ &= \int dq_i dq'_i dx_f dx_i dx'_i K(q_f, x_f + s, t; q_i, x_i, 0) \\ &\quad \times K^*(q'_f, x_f, t; q'_i, x'_i, 0) \langle q_i, x_i | W(0) | q'_i, x'_i \rangle \end{aligned} \quad (3.37)$$

definiert,⁴ und die Matrixelemente der Pseudodichtematrix $W(0) = \tilde{\sigma}_x W_\beta$ haben die Gestalt

$$\langle q_i, x_i | W(0) | q'_i, x'_i \rangle = \langle -q_i, x_i - s \operatorname{sgn}(q_i) | W_\beta | q'_i, x'_i \rangle. \quad (3.38)$$

Die Anfangspräparation zur Zeit $t' = 0$ wirkt sich in diesem Fall also auch auf die Badkoordinaten aus und kann folglich nicht durch die Relation (1.52) beschrieben werden. Stattdessen führen wir eine verallgemeinerte Präparationsfunktion $\lambda_G(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}'; x_i, x'_i; \bar{x}, \bar{x}')$ über die Beziehung

$$\begin{aligned} \langle q_i, x_i | W(0) | q'_i, x'_i \rangle &= \int d\bar{q} d\bar{q}' d\bar{x} d\bar{x}' \lambda_G(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}'; x_i, x'_i; \bar{x}, \bar{x}') \\ &\quad \times \langle \bar{q}, \bar{x} | W_\beta | \bar{q}', \bar{x}' \rangle \end{aligned} \quad (3.39)$$

ein. Durch Vergleich mit Gl. (3.38) stellt man fest, daß die Präparationsfunktion im vorliegenden Fall faktorisiert,

$$\lambda_G(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}'; x_i, x'_i; \bar{x}, \bar{x}') = \lambda_S(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}') \lambda_B(x_i, x'_i; \bar{x}, \bar{x}'). \quad (3.40)$$

Die Präparationsfunktionen für System und Bad sind dabei durch

$$\lambda_S(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}') = \delta(q_i + \bar{q}) \delta(q'_i - \bar{q}'), \quad (3.41)$$

$$\lambda_B(x_i, x'_i; \bar{x}, \bar{x}') = \delta(x_i - \bar{x} - s \operatorname{sgn}(q_i)) \delta(x'_i - \bar{x}') \quad (3.42)$$

gegeben.

Mit der Form (3.40) erhält man für die Zeitentwicklung der VRDM (3.37) den Ausdruck

$$\rho^{(s)}(q_f, q'_f, t) = \int dq_i dq'_i d\bar{q} d\bar{q}' J_G(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}') \lambda_S(q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}'). \quad (3.43)$$

⁴Dabei sind wir aus Gründen der Allgemeinheit wieder zu einer kontinuierlichen Variable q zurückgekehrt.

Die verallgemeinerte propagierende Funktion ist dabei durch

$$\begin{aligned}
J_G(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i; \bar{q}, \bar{q}') &= \int dx_f dx_i dx'_i d\bar{x} d\bar{x}' K(q_f, x_f + s, t; q_i, x_i, 0) \\
&\times \langle \bar{q}, \bar{x} | W_\beta | \bar{q}', \bar{x}' \rangle K^*(q_f, x_f, t; q_i, x_i, 0) \\
&\times \lambda_B(x_i, x'_i; \bar{x}, \bar{x}') \tag{3.44}
\end{aligned}$$

gegeben. Da wir an einer Realzeitformulierung interessiert sind, wird die kanonische Dichtematrix in Gl. (3.44) mit Gl. (1.58) wieder durch faktorisierende Anfangsbedingungen zur Zeit $t_0 \rightarrow -\infty$ beschrieben. Wir ersetzen Gl. (3.44) also durch die propagierende Funktion

$$\begin{aligned}
J_G(q_f, q'_f, t; q_i, q'_i, 0^+; \bar{q}, \bar{q}', 0^-; q_0, q'_0, t_0) \\
= \int \mathcal{D}q \int \mathcal{D}q' \exp \left[\frac{i}{\hbar} (S_S[q] - S_S[q']) \right] \mathcal{F}_G[q, q'; s] . \tag{3.45}
\end{aligned}$$

Die Funktionalintegrationen erstrecken sich über alle Pfade $q(t')$ and $q'(t')$, die die Bedingungen

$$q(t_0) = q_0, \quad q(0^-) = \bar{q}, \quad q(0^+) = q_i, \quad q(t) = q_f, \tag{3.46}$$

$$q'(t_0) = q'_0, \quad q'(0^-) = \bar{q}', \quad q'(0^+) = q'_i, \quad q'(t) = q'_f \tag{3.47}$$

erfüllen. Die Auswirkungen des Bades auf die Systemdynamik sind vollständig im verallgemeinerten Influenzfunktional

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_G[q, q'; s] &= \int dx_f dx_i dx'_i d\bar{x} d\bar{x}' dx_0 dx'_0 \langle \mathbf{x}_0 | W_B | \mathbf{x}'_0 \rangle \lambda_B(x_i, x'_i; \bar{x}, \bar{x}') \\
&\times \int \mathcal{D}x \int \mathcal{D}x' \exp \left[\frac{i}{\hbar} (S_B[x] + S_I[x, q] - S_B[x'] - S_I[x', q']) \right] \tag{3.48}
\end{aligned}$$

enthalten. Die Pfade $x(t')$ und $x'(t')$ müssen dabei die Randbedingungen

$$x(t_0) = x_0, \quad x(0^-) = \bar{x}, \quad x(0^+) = x_i, \quad x(t) = x_f + s, \tag{3.49}$$

$$x'(t_0) = x'_0, \quad x'(0^-) = \bar{x}', \quad x'(0^+) = x'_i, \quad x'(t) = x_f \tag{3.50}$$

erfüllen. Im Vergleich zum üblichen Influenzfunktional, Gl. (1.62), gibt es zwei wichtige Unterschiede. Zum einen ist der Endpunkt des Pfades $x(t')$ um den Betrag s verschoben. Das bedeutet, daß sich das Bad zur Zeit t in einem Außerdiagonalzustand befindet. Zum anderen sind die Pfade $x(t')$ und $x'(t')$ zur Zeit $t = 0$ im allgemeinen unstetig. Das genaue Verhalten wird dabei durch die Präparationsfunktion des Bades, $\lambda_B(x_i, x'_i; \bar{x}, \bar{x}')$, bestimmt.

3.2.3 Formal exakte Lösung

Mit dem Ausdruck (3.43) für die Zeitentwicklung der VRDM sind wir nun in der Lage, die Korrelationsfunktion $C_x(t)$, Gl. (3.36), zu behandeln. Setzt man die System-Präparationsfunktion (3.41) in die VRDM ein, so erhält man

$$C_x(t) = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \sum_{q_i, q'_i, q_f} J_G(q_f, -q_f, t; q_i, q'_i, 0^+; -q_i, q'_i, 0^-; q_0, q_0, t_0). \quad (3.51)$$

Man beachte, daß der Pfad $q(t')$ zur Zeit $t' = 0$ unstetig ist. Die Einschränkungen (3.49) und (3.50), denen die Funktionalintegrationen im verallgemeinerten Influenzfunktional (3.48) genügen müssen, nehmen mit der vorliegenden Bad-Präparationsfunktion (3.42) die Form

$$x(t_0) = x_0, \quad x(0^-) = x_i, \quad x(0^+) = x_i + s \operatorname{sgn}(q_i), \quad x(t) = x_f + s \operatorname{sgn}(q_f), \quad (3.52)$$

$$x'(t_0) = x'_0, \quad x'(0^-) = x'_i, \quad x'(0^+) = x_i, \quad x'(t) = x_f \quad (3.53)$$

an. Der Pfad $x'(t')$ ist zur Zeit $t' = 0$ also stetig, während der Pfad $x(t')$ einen Sprung aufweist.

Betrachten wir zuerst die Beiträge zu $C_x(t)$, für die $q_i = q_f$ gilt. In diesem Fall ist die Verschiebung im x -Pfad zu den Zeiten $t' = 0^+$ und $t' = t$ gleich. Definiert man also modifizierte Badkoordinaten

$$\tilde{x}(t') = x(t') - s \operatorname{sgn}(q_i) \Theta(t'), \quad (3.54)$$

so kann die Verschiebung für positive Zeiten eliminiert werden. Der Pfad $\tilde{x}(t')$ ist stetig zur Zeit $t' = 0$ und hat den Endpunkt $\tilde{x}(t) = x_f$. In dieser Darstellung ist jeder Badoszillator zur Zeit t in einem Diagonalezustand. Da nun die im Influenzfunktional auftretende Wirkung $S_R[x] + S_I[x, q]$ quadratisch in $x(t')$ und $q(t')$ sowie bilinear in der Kopplung ist, kann der zweite Term in Gl. (3.54) in einen modifizierten Systempfad $\tilde{q}(t')$ aufgenommen werden,

$$\tilde{q}(t') = q(t') - 2q_i \Theta(t'). \quad (3.55)$$

Da der ursprüngliche Pfad $q(t')$ nach Gl. (3.51) zur Zeit $t' = 0$ um den Betrag $2q_i$ springt, ist der modifizierte Pfad $\tilde{q}(t')$ stetig. Drückt man also das Influenzfunktional durch die Pfade $q'(t')$, $x'(t')$ und die modifizierten Pfade $\tilde{q}(t')$, $\tilde{x}(t')$ aus, dann taucht die Verschiebung s nicht mehr auf. Nach Ausintegration der Badfreiheitsgrade erhält man also das durch Gl. (1.65) oder (2.23) gegebene Feynman-Vernon Influenzfunktional mit faktorisierenden Anfangsbedingungen zur Zeit t_0 ,

$$\mathcal{F}_G[q, q'; s \operatorname{sgn}(q_i)] = \mathcal{F}[\tilde{q}, q']. \quad (3.56)$$

Alle Auswirkungen der durch $\tilde{\sigma}_x$ verursachten Polaronwolke sind in dem modifizierten Systempfad $\tilde{q}(t')$ enthalten.

Betrachten wir nun die Beiträge zu Gl. (3.51) mit $q_i = -q_f$. In diesem Fall ist es nicht möglich, ein Influenzfunctional der Form (3.56) zu erhalten, in welchem die Verschiebungen in den Badmoden vollständig durch einen modifizierten Systempfad $\tilde{q}(t')$ beschrieben werden können. Im Ladungsbild entspricht der Fall $q_i = -q_f$ einer Ladungsanordnung, die die Neutralität verletzt. Als Folge davon können die Abhängigkeiten von Δ und ω_c nicht zu einer Abhängigkeit vom reduzierten Matrixelement Δ_r allein zusammengefaßt werden. Stattdessen tritt bei diesen Beiträgen ein zusätzlicher Faktor $(\Delta_r/\omega_c)^{4K}$ auf. Die Beiträge mit $q_i = -q_f$ sind also nicht-universell und verschwinden im Scaling Limes $\Delta_r/\omega_c \rightarrow 0$.

Damit erhalten wir für die Korrelationsfunktion den Ausdruck

$$C_x(t) = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \sum_{q_i, q'_i} J_G(q_i, -q_i, t; q_i, q'_i, 0^+; -q_i, q'_i, 0^-; q_0, q_0, t_0). \quad (3.57)$$

Wir wollen betonen, daß die freien Propagatoren in den propagierenden Funktionen von den tatsächlichen Systempfaden $q(t')$ und $q'(t')$ abhängen. Das Konzept der modifizierten Pfade dient lediglich dazu, das modifizierte Influenzfunctional durch die Standardform (1.65) auszudrücken.

Zur Auswertung von Gl. (3.57) wollen wir wieder zu den Relativ- und Schwerpunktskoordinaten, Gl. (2.21), übergehen. Alle Pfade, die zur Korrelationsfunktion (3.57) beitragen, beginnen zur Zeit t_0 in einem Sojourn η_0 und enden zur Zeit t in einem Blip ξ . Entsprechend ihrem Verhalten zur Zeit $t' = 0$ können sie in zwei verschiedene Klassen eingeteilt werden. Pfade der Klasse A springen von einem Sojourn in einen Blip ($q'_i = -q_i$ zur Zeit 0^+), während Pfade der Klasse B von einem Blip in einen Sojourn übergehen ($q'_i = q_i$ zur Zeit 0^+). Damit unterscheiden sich diese Pfade grundlegend von jenen, die zur σ_z -Korrelationsfunktion beitragen. Die Parametrisierung eines allgemeinen Pfades mit n Blips zu negativen und m Blips zu positiven Zeiten ist nun durch

$$\begin{aligned} \eta(t') &= \sum_{j=0}^{n+m-1} \eta_j [\Theta(t' - t_{2j}) - \Theta(t' - t_{2j+1})], \\ \xi(t') &= \sum_{j=1}^{n+m} \xi_j [\Theta(t' - t_{2j-1}) - \Theta(t' - t_{2j})] \end{aligned} \quad (3.58)$$

mit $t_{2n+2m} = t$ gegeben.⁵ Für Klasse A gilt $t_{2n+1} = 0$, während für Klasse B

⁵Mit dieser Festlegung springt das System zur Zeit t wieder aus dem Blip ξ heraus, $\xi(t+0^+) = 0$. Damit lassen sich Randterme im Influenzfunctional (2.23) vermeiden.

$t_{2n} = 0$ erfüllt ist. Die Randbedingungen für die Pfade lauten dabei

$$\xi_{n+m} = \xi_{n+1} = -\eta_n \quad (\text{Klasse A}) , \quad (3.59)$$

$$\xi_{n+m} = -\xi_n = \eta_n \quad (\text{Klasse B}) . \quad (3.60)$$

In Abb. 3.1 sind die Beiträge zu den Klassen A und B schematisch dargestellt.

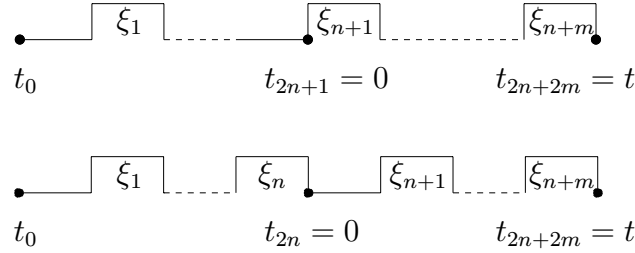


Abbildung 3.1: Typische Pfade für Klasse A (oben) und Klasse B (unten). Die Stufen stellen Blips beiderlei Vorzeichens dar, während die Grundlinie für einen Sojourn steht.

Die Korrelationsfunktion $C_x(t)$ besteht also aus unabhängigen Beiträgen dieser beiden Pfadklassen,

$$C_x(t) = C_x^A(t) + C_x^B(t) , \quad (3.61)$$

mit

$$\begin{aligned} C_x^A(t) &= \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \sum_{\xi} J_G^A(\xi, t; \xi, 0^+; \eta = -\xi, 0^-; \eta_0, t_0) , \\ C_x^B(t) &= \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \sum_{\xi} J_G^B(\xi, t; \eta = \xi, 0^+; -\xi, 0^-; \eta_0, t_0) . \end{aligned} \quad (3.62)$$

Die Auswertung der doppelten Pfadintegrale (3.45) für die hier auftretenden propagierenden Funktionen ist sehr ähnlich zu der in Abschnitt 2.4 beschriebenen Vorgehensweise. Aufgrund der Besonderheiten des gedressten Operators $\tilde{\sigma}_x$ treten aber einige Unterschiede auf. Die beiden Sprünge zur Zeit $t' = 0$ und $t' = t$ in Gl. (3.58) tragen im Gegensatz zu den anderen $2n + 2m - 2$ Sprüngen nicht mit einem Faktor $\pm i\Delta/2$ zum Amplitudenprodukt $\mathcal{A}[q]\mathcal{A}^*[q']$ bei. Dies liegt daran, daß diese beiden Sprünge nicht dynamischen Ursprungs sind. Der Sprung zur Zeit Null ist eine Folge der Wirkung von $\tilde{\sigma}_x$ auf die kanonische Dichtematrix W_β , und der Sprung zur Zeit t wurde aus formalen Gründen eingeführt.⁶ Für einen Pfad der Form

⁶Vgl. die Fußnote im Anschluß an Gl. (3.58).

(3.58), welcher von einem Sojourn η_0 zu einem Blip ξ führt, erhält man also einen Faktor $-\eta_0 \xi (-\Delta^2/4)^{n+m-1}$. Wegen dieser beiden festgelegten Sprünge muß auch das zeitgeordnete Integrationsymbol (2.34) modifiziert werden. Für einen Pfad mit k Sprüngen im Intervall $t_0 < t' < 0$ und l Sprüngen im Intervall $0 < t' < t$ schreiben wir

$$\int_{t_0}^t \mathcal{D}'_{k,l} \{t_j\} = \int_0^t dt_{k+l+1} \int_0^{t_{k+l+1}} dt_{k+l} \dots \int_0^{t_{k+3}} dt_{k+2} \int_{t_0}^0 dt_k \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 . \quad (3.63)$$

Damit ist $t_{k+1} = 0$ und $t_{k+l+2} = t$. Für die Klasse A gilt $k = 2n$, $l = 2m - 2$, während für Klasse B die Relationen $k = 2n - 1$ und $l = 2m - 1$ erfüllt sind.

Die wichtigste Veränderung rührt allerdings vom verallgemeinerten Influenzfunktional \mathcal{F}_G her. Wie oben diskutiert, kann dieses in der Standardform (2.23) dargestellt werden, wenn wir die modifizierten Pfade

$$\begin{aligned} \tilde{\xi}(t') &= \xi(t') - \xi[\Theta(t') - \Theta(t' - t)] , \\ \tilde{\eta}(t') &= \eta(t') - \xi[\Theta(t') - \Theta(t' - t)] \end{aligned} \quad (3.64)$$

einsetzen. Die Auswirkungen der Subtraktionen in Gl. (3.64) sind im Ladungsbild leicht zu verstehen. Berücksichtigt man die Einschränkungen (3.59) und (3.60), so ergeben sich folgende Veränderungen: Im Pfad $\tilde{\eta}(t')$ ist die Sojourn-Ladung, die ursprünglich an der Stelle $t' = 0$ lokalisiert war, zur Zeit $t' = t$ verschoben worden. Im Pfad $\tilde{\xi}(t')$ treten die beiden Blip-Ladungen zu den Zeiten $t' = 0$ und $t' = t$ nicht mehr auf. Dies ist für Pfade der Klassen A und B in Abb. 3.2 dargestellt.

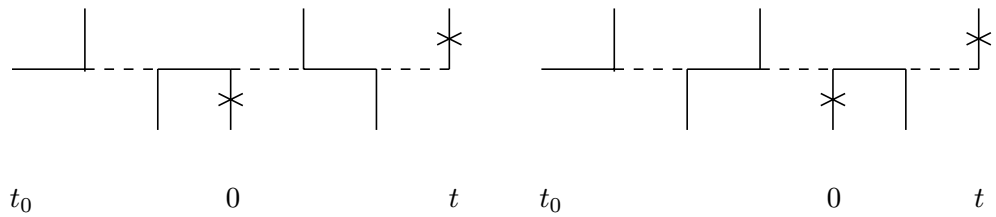


Abbildung 3.2: Typische Beiträge zu Klasse A (links) und Klasse B (rechts) im Ladungsbild. Eine waagerechte durchgezogene Linie stellt einen Sojourn dar, während ein Blip durch eine gestrichelte Linie symbolisiert wird. Die senkrechten Linien stellen die Außerdiagonalladungen dar. Die beiden wegfallenden Ladungen zu den Zeiten $t' = 0$ und $t' = t$ sind durchgestrichen.

Aus den Bedingungen (3.59) und (3.60) folgt, daß die beiden wegfallenden Ladungen immer das entgegengesetzte Vorzeichen haben. Damit bleibt

die Neutralität der Gesamtanordnung gewährleistet. Es gibt allerdings einen grundlegenden Unterschied zwischen den Klassen A und B. In Klasse A sind die verbleibenden Ladungen im negativen und positiven Zeitast jeweils für sich neutral. In Klasse B gibt es dagegen in jedem Zeitast eine Überschußladung ± 1 , und nur beide Zeitäste zusammen sind wieder neutral. Da der asymptotische Zerfall von Korrelationen in einer Realzeitformulierung durch die Wechselwirkungen zwischen dem negativen und positiven Zeitast bestimmt wird, können wir an dieser Stelle schon auf ein unterschiedliches Verhalten im Langzeitbereich schließen.

Für die beiden Klassen erhält man formal unterschiedliche Ausdrücke für das Influenzfunktional. Wir schreiben

$$\mathcal{F}_{n,m}^A = G_{n,m}^A H_{n,m}^A, \quad \mathcal{F}_{n,m}^B = G_{n,m}^B H_{n,m}^B. \quad (3.65)$$

Die Blip-Wechselwirkungsfaktoren $G_{n,m}^{A/B}$ unterscheiden sich von dem üblichen Ausdruck (2.27) durch die beiden fehlenden Blip-Ladungen bei $t' = 0$ und $t' = t$. Für Klasse A führt dies zu dem Ausdruck

$$G_{n,m}^A = \exp \left[- \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq n+1}}^{n+m} Q'_{2j,2j-1} - \sum_{j=2}^{n+m} \sum_{k=1}^{j-1} \xi_j \xi_k \Lambda_{j,k}^A \right], \quad (3.66)$$

wobei $\Lambda_{j,k}^A$ die Interblip-Wechselwirkungen für die geänderte Ladungsfolge beschreibt. Für $j, k \neq n+1$ und $\neq n+m$ ist $\Lambda_{j,k}^A$ unverändert durch Gl. (2.28) gegeben. In allen anderen Fällen müssen die Wechselwirkungen der nun fehlenden Ladungen in Gl. (2.28) weggelassen werden. Das führt zu den Ausdrücken

$$\Lambda_{n+1,k}^A = Q'_{2n+2,2k-1} - Q'_{2n+2,2k}, \quad (3.67)$$

$$\Lambda_{n+m,k}^A = Q'_{2n+2m-1,2k} - Q'_{2n+2m-1,2k-1}, \quad (3.68)$$

$$\Lambda_{j,n+1}^A = Q'_{2j-1,2n+2} - Q'_{2j,2n+2}, \quad (3.69)$$

$$\Lambda_{n+m,n+1}^A = Q'_{2n+2m-1,2n+2}. \quad (3.70)$$

Für Klasse B ergibt sich in ähnlicher Weise

$$G_{n,m}^B = \exp \left[- \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq n}}^{n+m} Q'_{2j,2j-1} - \sum_{j=2}^{n+m} \sum_{k=1}^{j-1} \xi_j \xi_k \Lambda_{j,k}^B \right], \quad (3.71)$$

wobei die Interblip-Wechselwirkung $\Lambda_{j,k}^B$ für $j, k \neq n$ und $\neq n+m$ wieder durch Gl. (2.28) gegeben ist. In den übrigen Fällen gilt aufgrund der subtra-

hierten Ladungen dagegen

$$\Lambda_{n,k}^B = Q'_{2n-1,2k} - Q'_{2n-1,2k-1}, \quad (3.72)$$

$$\Lambda_{n+m,k}^B = Q'_{2n+2m-1,2k} - Q'_{2n+2m-1,2k-1}, \quad (3.73)$$

$$\Lambda_{j,n}^B = Q'_{2j,2n-1} - Q'_{2j-1,2n-1}, \quad (3.74)$$

$$\Lambda_{n+m,n}^B = -Q'_{2n+2m-1,2n-1}. \quad (3.75)$$

Bis zu diesem Punkt war die Diskussion der $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion für eine allgemeine Spektraldichte gültig. Um die Auswirkungen der Polaron-Transformation auf die Sojourn-Blip-Wechselwirkungen zu beschreiben, werden wir uns jetzt aber auf den strikt Ohmschen Fall, Gl. (2.43), beschränken. Die Sojourn-Blip-Wechselwirkungen für die geänderte Ladungsfolge werden durch modifizierte Phasenfaktoren beschrieben. Sie lauten

$$H_{n,m}^A = \exp \left[i\pi K \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq n}}^{n+m-1} \eta_k \xi_{k+1} \right], \quad (3.76)$$

$$H_{n,m}^B = \exp \left[i\pi K \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq n}}^{n+m-1} \left(\eta_k \xi_{k+1} + \eta_n (\xi_{n+1} - \xi_{n+m}) \right) \right].$$

Jeder Sojourn wechselwirkt also mit dem nachfolgenden Blip. Verglichen mit dem üblichen Term (2.31) kommt dem Sojourn n jetzt allerdings eine Sonderrolle zu: in Klasse A heben sich alle Wechselwirkungen dieses Sojourns mit den folgenden Blips auf, und Sojourn n ist effektiv wechselwirkungsfrei. In Klasse B wechselwirkt der Sojourn n dagegen effektiv mit den Blips n und $n + m$.

Welche Auswirkungen haben nun diese Modifikationen im Influenzfunktional? Da die verbleibenden $2n + 2m - 2$ Blip-Ladungen insgesamt neutral sind, überwiegt die Anzahl der anziehenden Wechselwirkungen jene der abstoßenden um $n + m - 1$. Mit Gl. (2.43) und $T = 0$ skalieren die Wechselwirkungsfaktoren $G_{n,m}^{A/B}$ damit wie $\omega_c^{-2K(n+m-1)}$. In dem zusammengefaßten Ausdruck $\Delta^{2(n+m-1)} G_{n,m}^{A/B}$ können die Größen Δ und ω_c mit Gl. (2.16) also zu einem Faktor $\Delta_r^{(2-2K)(n+m-1)}$ zusammengefaßt werden. Das bedeutet, daß die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion universell ist. Dagegen erfüllt die Korrelationsfunktion des ungedressten σ_x nicht das Kriterium für Universalität. Diese Korrelationsfunktion kann ebenso durch die rechte Seite von Gl. (3.62) ausgedrückt werden, wenn in den propagierenden Funktionen anstelle des verallgemeinerten das übliche Influenzfunktional (2.26) eingesetzt wird. Dann treten insgesamt $2n + 2m$ Blip-Ladungen auf, während die Anzahl der Δ -Faktoren aber

nach wie vor nur $2n + 2m - 2$ beträgt. Deshalb hängt die Korrelationsfunktion des ungedressten σ_x nicht nur vom renormierten Tunnelmatrixelement Δ_r ab, sondern enthält den zusätzlichen Faktor $\Delta_r^2/\Delta^2 = (\Delta_r/\omega_c)^{2K}$. Sie ist deshalb nicht universell.

Mit den Ergebnissen (3.66)-(3.76) für das modifizierte Influenzfunktional erhält man für die propagierenden Funktionen in Gl. (3.62) die Ausdrücke

$$\begin{aligned} J_G^A(\xi, t; \xi, 0^+; \eta = -\xi, 0^-; \eta_0, t_0) \\ = -\eta_0 \xi \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left(-\frac{\Delta^2}{4}\right)^{n+m-1} \int_{t_0}^t \mathcal{D}'_{2n, 2m-2}\{t_j\} \\ \times \sum_{\{\xi_j = \pm 1\}^A} G_{n,m}^A B_{n,m} \sum_{\{\eta_j = \pm 1\}^A} H_{n,m}^A, \end{aligned} \quad (3.77)$$

$$\begin{aligned} J_G^B(\xi, t; \eta = \xi, 0^+; -\xi, 0^-; \eta_0, t_0) \\ = -\eta_0 \xi \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left(-\frac{\Delta^2}{4}\right)^{n+m-1} \int_{t_0}^t \mathcal{D}'_{2n-1, 2m-1}\{t_j\} \\ \times \sum_{\{\xi_j = \pm 1\}^B} G_{n,m}^B B_{n,m} \sum_{\{\eta_j = \pm 1\}^B} H_{n,m}^B. \end{aligned} \quad (3.78)$$

Die Superskripte $\{\dots\}^A$ und $\{\dots\}^B$ bei den $\{\xi_j\}$ - und $\{\eta_j\}$ -Summationen weisen auf die Einschränkungen (3.59) bzw. (3.60) mit $\xi_{n+m} = \xi$ hin. Die Summation über die Sojourn-Ladungen $\{\eta_j\}$ kann nun leicht durchgeführt werden. Mit Gl. (3.62) erhält man dann die Korrelationsfunktion $C_x(t)$, die im Grenzfall $t_0 \rightarrow -\infty$ unabhängig vom Anfangswert η_0 ist. Gemäß Gl. (3.31) und (3.32) teilen wir $C_x(t)$ schließlich in den symmetrischen und antisymmetrischen Anteil auf. Für die symmetrisierte Korrelationsfunktion $S_x(t) = S_x^A(t) + S_x^B(t)$ erhält man die Ausdrücke

$$S_x^A(t) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\infty} (-\bar{\Delta}^2)^{m-1} \int_{-\infty}^t \mathcal{D}'_{0, 2m-2}\{t_j\} \sum_{\{\xi_j = \pm 1\}^A} G_{0,m}^A B_{0,m}^{(+)}, \quad (3.79)$$

$$\begin{aligned} S_x^B(t) = - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} (-\bar{\Delta}^2)^{n+m-1} \sin^2(\pi K) \int_{-\infty}^t \mathcal{D}'_{2n-1, 2m-1}\{t_j\} \\ \times \sum_{\substack{\{\xi_j = \pm 1\} \\ \xi_n = \xi_{n+1} = -\xi_{n+m}}} \xi_1 \xi_{n+m} G_{n,m}^B B_{n,m}^{(+)}. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Für die Antwortfunktion $\chi_x(t) = \chi_x^A(t) + \chi_x^B(t)$ ergibt sich dagegen

$$\begin{aligned} \chi_x^A(t) = & \frac{1}{\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (-\bar{\Delta}^2)^{n+m-1} \tan(\pi K) \int_{-\infty}^t \mathcal{D}'_{2n,2m-2}\{t_j\} \\ & \times \sum_{\{\xi_j=\pm 1\}^A} \xi_1 \xi_{n+m} G_{n,m}^A B_{n,m}^{(+)} , \end{aligned} \quad (3.81)$$

$$\begin{aligned} \chi_x^B(t) = & \frac{1}{\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (-\bar{\Delta}^2)^{n+m-1} \tan(\pi K) \int_{-\infty}^t \mathcal{D}'_{2n-1,2m-1}\{t_j\} \\ & \times \sum_{\{\xi_j=\pm 1\}^B} \xi_1 G_{n,m}^B B_{n,m}^{(+)} \{ \sin^2(\pi K) \xi_{n+1} + \cos^2(\pi K) \xi_{n+m} \} . \end{aligned} \quad (3.82)$$

Dabei haben wir die Abkürzung $\bar{\Delta}^2 = \Delta^2 \cos(\pi K)/2$ eingeführt. Gl. (3.79)-(3.82) sind formal exakte Reihenentwicklungen für die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion. In den folgenden Abschnitten werden wir diese Reihen für den speziellen Wert $K = \frac{1}{2}$, im schmalen Bereich $K = \frac{1}{2} - \kappa$ mit $\kappa \ll 1$ sowie im asymptotischen Langzeitbereich untersuchen.

3.3 Der Fall $K = \frac{1}{2}$

Für den Wert $K = \frac{1}{2}$ können die Reihenentwicklungen für die σ_z - und $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktionen in analytischer Form aufsummiert werden. Die Grundlage dafür bildet das Konzept der kollabierten Blips und Sojourns [42]. Setzt man $K = \frac{1}{2} - \kappa$ mit $\kappa \ll 1$, so verschwinden die Phasenfaktoren $\cos(\pi K) \approx \pi \kappa$ im Grenzfall $\kappa \rightarrow 0$. Um für $K = \frac{1}{2}$ einen endlichen Beitrag zu erhalten, muß jeder Faktor $\cos(\pi K)$ durch eine $1/\kappa$ Singularität kompensiert werden. Eine solche Singularität ergibt sich aus der Integration über eine Dipollänge (dies kann ein Blip oder ein Sojourn sein): das Kurzzeitverhalten der strikt Ohmschen Wechselwirkung $e^{-Q'(\tau)} \approx (\omega_c \tau)^{-(1-2\kappa)}$ zwischen den beiden Blip-Ladungen, die den Dipol bilden, führt zu einer Singularität des Integrals. Der zusammengefaßte Ausdruck aus Phasenfaktor und Integral ist dann endlich und wird als *kollabierter Dipol* bezeichnet,

$$I(K = \frac{1}{2}) = \lim_{K \rightarrow 1/2} \Delta^2 \cos(\pi K) \int_0^\infty d\tau e^{-Q'(\tau)} v(\tau) \quad (3.83)$$

$$= \lim_{K \rightarrow 1/2} \Delta_{\text{eff}}(K) = \frac{\pi \Delta^2}{2 \omega_c} \equiv \gamma . \quad (3.84)$$

Dabei haben wir das effektive Matrixelement Δ_{eff} , Gl. (2.17), verwendet. Der Term $v(\tau)$ umfaßt die Wechselwirkung mit allen anderen Dipolen. Da das Dipolmoment eines kollabierten Dipols verschwindet, wechselwirkt dieser aber

nicht mit den anderen Ladungen, $v(0) = 1$. In Abb. 3.3 sind ein kollabierter Blip sowie ein kollabierter Sojourn schematisch dargestellt.

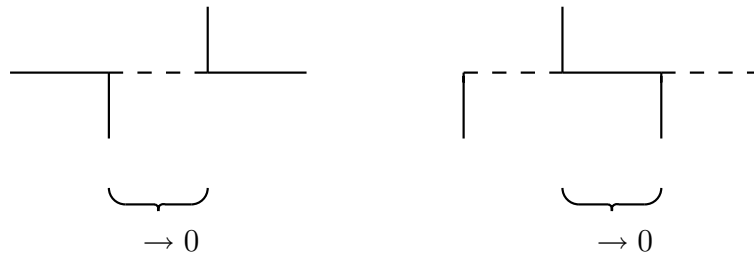


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines kollabierten Blips (links) sowie eines kollabierten Sojourns (rechts). Die durchgezogenen oder gestrichelten waagerechten Linien stehen für einen Sojourn bzw. einen Blip. Die senkrechten Linien stehen für die wechselwirkenden Blip-Ladungen. Man erkennt, daß ein Sojourn nur dann kollabieren kann, wenn die ihn umgebenden Blips dasselbe Vorzeichen haben. Nur dann bilden die Blip-Ladungen auf beiden Seiten des Sojourns einen Dipol.

Handelt es sich bei Gl. (3.83) um einen kollabierten Blip, so spielt es keine Rolle, ob unter dem Integral in noch ein symmetrischer Bias-Faktor $\cos(\epsilon\tau)$ auftritt, da zu der Singularität des Integrals nur der Kurzzeitbereich des Integranden beiträgt. Tritt dagegen ein antisymmetrischer Bias-Faktor $\sin(\epsilon\tau)$ auf, so kollabiert der Dipol nicht. Dann kann die Nullstelle des Vorfaktors $\cos(\pi K)$ nicht kompensiert werden, und der entsprechende Beitrag verschwindet. Ein Blip oder Sojourn ist dagegen ausgedehnt, wenn der Faktor $\cos(\pi K)$ fehlt und die Kurzzeitsingularität des Integrals nicht auftritt. Innerhalb eines ausgedehnten Sojourns der Länge s kann das System beliebig oft in einen Blip der Dauer Null springen. Mathematisch wird dies durch das Einfügen eines großkanonischen Ensembles kollabierter Blips (CB) beschrieben. Da kollabierende Dipole nicht miteinander wechselwirken, kann die entsprechende großkanonische Summe über die kollabierten Blips leicht durchgeführt werden und führt zu einem CB-Formfaktor $e^{-\gamma s}$ für das betreffende Sojournintervall. Völlig analog kann das System während eines ausgedehnten Blips der Länge τ beliebig oft in einen Sojourn der Dauer Null springen. Dies wird durch ein großkanonisches Ensemble nichtwechselwirkender kollabierter Sojourns beschrieben. Da das System in diesem Fall aber immer in den gleichen Blip zurückkehren muß,⁷ hat ein CS-Formfaktor die Gestalt $e^{-\gamma\tau/2}$. Intervalle, die mit solchen Formfaktoren versehen sind, werden im folgenden auch als *gedresste* Intervalle bezeichnet.

Ein ausgedehnter Sojourn, z. B. der Sojourn k , bleibt nur dann frei von

⁷Vgl. die Bildunterschrift von Abb. 3.3.

kollabierten Blips, wenn der nachfolgende Blip $k + 1$ mit einem Faktor ξ_{k+1} gewichtet wird. Diese Regel ist einfach zu verstehen. Da ein kollabierter Blip nicht mit anderen Ladungen wechselwirkt, spielt sein Vorzeichen keine Rolle mehr. Würde Blip $k + 1$ kollabieren, so ergäbe die Summe über die beiden möglichen Werte $\xi_{k+1} = \pm 1$ aufgrund des Faktors ξ_{k+1} Null. Ein endlicher Beitrag tritt also nur dann auf, wenn Blip $k + 1$ nicht kollabiert und Sojourn k folglich frei von kollabierten Blips ist. Ein solcher Sojourn wird im folgenden auch als *ungedresst* bezeichnet. Beispielsweise tritt in den Ausdrücken (3.24) und (3.26) für die σ_z - sowie in den Entwicklungen (3.80)-(3.82) für die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion der Faktor ξ_1 auf. Das impliziert, daß der erste Sojourn im negativen Zeitast immer ungedresst ist. Davon abgesehen treten im negativen Zeitast keine weiteren ungedressten Intervalle auf, und der Grenzfall $t_0 \rightarrow -\infty$ ist deshalb wohldefiniert.

Von diesen Grundlagen ausgehend diskutieren wir nun die einzelnen Beiträge.

3.3.1 Die σ_z -Korrelationsfunktion

Beginnen wir mit der symmetrisierten Korrelationsfunktion $S_z(t)$, welche nach Gl. (3.23) aus drei Beiträgen besteht. In der Reihenentwicklung (3.11) für $P_s(t)$ treten genauso viele Phasenfaktoren wie Dipole auf. Einen endlichen Beitrag gibt es also nur dann, wenn alle Blips kollabieren. Das System befindet sich also von $t' = 0$ bis $t' = t$ in einem Sojourn, welcher mit einem CB-Formfaktor versehen ist. Dieses Resultat ist in Abb. 3.4 links diagrammatisch dargestellt. Man erhält das exponentielle Verhalten

$$P_s(t) = e^{-\gamma t} . \quad (3.85)$$

Da kollabierende Dipole insensitiv gegenüber endlichen Temperaturen und einem endlichen Bias sind, gilt dieses Ergebnis für alle T und ϵ . In der Reihenentwicklung (3.12) für $P_a(t)$ gibt es einen Phasenfaktor weniger als Ladungspaare auftreten. Es bleibt also ein ausgedehnter Dipol übrig, und man findet das in Abb. 3.4 rechts dargestellte Diagramm. Das System startet zur Zeit $t' = 0$ in einem Sojourn, welcher wegen des Faktors ξ_1 in Gl. (3.12) frei von kollabierten Blips ist. Daran schließt sich ein Blip an, welcher mit einem CS-Faktor versehen ist. Schließlich geht das System in einen Sojourn über, welcher bis zur Zeit t andauert und durch einen CB-Faktor gedresst ist. Man findet

$$P_a(t) = \frac{\Delta^2}{\gamma} \int_0^t d\tau e^{-Q'(\tau)} \sin(\epsilon\tau) e^{-\gamma\tau/2} [1 - e^{-\gamma(t-\tau)}] . \quad (3.86)$$

Für die Korrelationsfunktion $S_z(t)$ ist nun lediglich der Langzeitlimes $\langle \sigma_z \rangle_\beta = \lim_{t \rightarrow \infty} P_a(t)$ von Relevanz. Mit der Eulerschen Digammafunktion $\psi(z)$ ergibt sich

$$\langle \sigma_z \rangle_\beta = \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar\beta}{2\pi} (\gamma/2 + i\epsilon) \right). \quad (3.87)$$

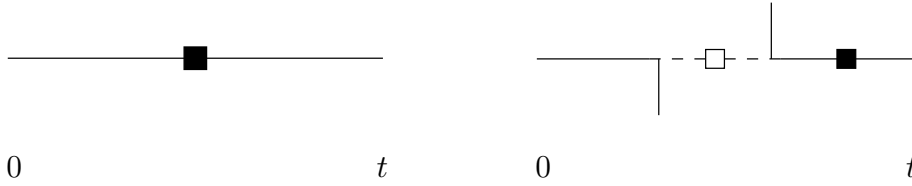


Abbildung 3.4: Die Diagramme für $P_s(t)$ (links) und $P_a(t)$ (rechts). Ein leeres Quadrat symbolisiert einen CS-Formfaktor innerhalb eines Blipintervalls, während ein ausgefülltes Quadrat einen CB-Formfaktor in einem Sojournintervall repräsentiert. Die übrigen Symbole sind wie in Abb. 3.3 erklärt.

Bei den zu $K_s(t)$, Gl. (3.24), beitragenden Diagrammen tritt auch im negativen Zeitast eine Dynamik auf. Der Anfangssojourn ist aufgrund des Faktors ξ_1 in Gl. (3.24) ungedresst. Anschließend springt das System in einen Blip, welcher wieder von einem Sojourn abgelöst wird. Der Blip und der Sojourn sind dabei mit einem CS- bzw. mit einem CB-Formfaktor versehen. Das Verhalten im positiven Zeitast ist vollkommen analog. Wiederum ist der Anfangssojourn aufgrund des Faktors ξ_{n+1} frei von kollabierten Blips, während der nachfolgende Blip und der letzte Sojourn gedresst sind. Das resultierende Diagramm ist in Abb. (3.5) dargestellt. Das Ergebnis für die symmetrisierte Korrelationsfunktion (3.23) lautet insgesamt [42]

$$S_z(t) = e^{-\gamma t} - F_1^2(t) - F_2^2(t), \quad (3.88)$$

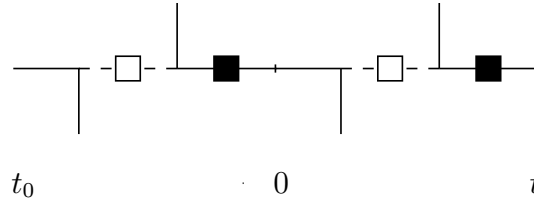
wobei die Funktionen $F_1(t)$ und $F_2(t)$ durch

$$F_1(t) = \frac{\Delta^2}{2\gamma} \int_0^\infty d\tau e^{-Q'(\tau)} \sin(\epsilon\tau) [e^{-\gamma|t-\tau|/2} + e^{-\gamma(t+\tau)/2}], \quad (3.89)$$

$$F_2(t) = \frac{\Delta^2}{2\gamma} \int_0^\infty d\tau e^{-Q'(\tau)} \cos(\epsilon\tau) [e^{-\gamma|t-\tau|/2} - e^{-\gamma(t+\tau)/2}] \quad (3.90)$$

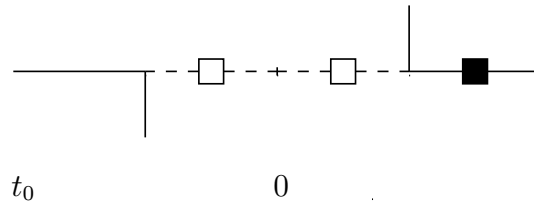
gegeben sind.

Die Antwortfunktion $\chi_z(t)$ hat die in Abb. 3.6 dargestellte Gestalt. Im negativen Zeitast springt das System vom ungedressten Anfangssojourn in

Abbildung 3.5: Das Diagramm für $K_s(t)$.

einen Blip, welcher mit einem CS-Formfaktor versehen ist. Dieser Blip dauert auch zur Zeit Null noch an und erstreckt sich in den positiven Zeitast hinein. Schließlich geht das System wieder in einen Sojourn über, der durch einen CB-Formfaktor gedresst ist. Das Ergebnis für die Antwortfunktion lautet damit [5]

$$\chi_z(t) = (4/\hbar) F_2(t) e^{-\gamma t/2}. \quad (3.91)$$

Abbildung 3.6: Das Diagramm für $\chi_z(t)$.

Die beiden Korrelationsfunktionen $S_z(t)$ und $\chi_z(t)$ unterscheiden sich grundlegend in ihrem Verhalten im asymptotischen Langzeitbereich $t \gg 1/\gamma$. Für $t, \hbar\beta \gg 1/\gamma$ nehmen Gl. (3.89) und (3.90) die Form

$$F_1(t) = \frac{4}{\pi\gamma} \frac{\gamma^2 \sin(\epsilon t)}{\gamma^2 + 4\epsilon^2} \frac{(\pi/\hbar\beta)}{\sinh(\pi t/\hbar\beta)}, \quad (3.92)$$

$$F_2(t) = \frac{4}{\pi\gamma} \frac{\gamma^2 \cos(\epsilon t)}{\gamma^2 + 4\epsilon^2} \frac{(\pi/\hbar\beta)}{\sinh(\pi t/\hbar\beta)} \quad (3.93)$$

an. Aus Gl. (3.88) folgt damit für die symmetrisierte Korrelationsfunktion bei $T = 0$ das algebraische Zerfallsgesetz

$$S_z(t) = - \left(\frac{4}{\pi\gamma} \right)^2 \left(\frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 4\epsilon^2} \right)^2 \frac{1}{t^2}. \quad (3.94)$$

Für tiefe, aber endliche Temperaturen gilt dieses Potenzgesetz in dem Temperaturbereich $1/\gamma \ll t \ll \hbar\beta$. Im asymptotischen Langzeitregime $t \gg \hbar\beta \gg$

$1/\gamma$ zeigt $S_z(t)$ dagegen das exponentielle Verhalten

$$S_z(t) = - \left(\frac{8}{\gamma \hbar \beta} \right)^2 \left(\frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 4\epsilon^2} \right)^2 e^{-\nu_1 t}. \quad (3.95)$$

Die Zerfallsrate ist dabei durch die niedrigste bosonische Matsubarafrequenz $\nu_1 = 2\pi/\hbar\beta$ gegeben. Im Gegensatz dazu erhält man für das Langzeitverhalten der Antwortfunktion (3.91) bei $T = 0$ das gedämpft oszillatorische Verhalten

$$\chi_z(t) = \frac{16}{\pi \hbar} \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 4\epsilon^2} \frac{\cos(\epsilon t) e^{-\gamma t/2}}{\gamma t}. \quad (3.96)$$

Dieser exponentielle Zerfall ist eine Folge davon, daß im Diagramm für $\chi_z(t)$ (siehe Abb. 3.6) jedes Intervall im positiven Zeitast mit exponentiell abfallenden Formfaktoren versehen ist. Dagegen kann das Potenzgesetz für $S_z(t)$ aus dem Diagramm 3.5 wie folgt verstanden werden. Da der erste Sojourn im positiven Zeitast ungedresst ist, wird er im Langzeitbereich sehr lang und ist nur durch die Zeit t begrenzt. Die beiden Dipole auf jeder Seite dieses Sojourns haben dann in etwa den Abstand t . Wie wir in Abschnitt 3.4.2 und 3.5.1 genauer sehen werden, bestimmt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung $\propto 1/t^2$ dann direkt das Langzeitverhalten.

Zum Abschluß dieses Abschnitts wollen wir noch die Fouriertransformierten der beiden Korrelationsfunktionen betrachten. Dabei beschränken wir uns auf den Fall $T = 0$. Die Fouriertransformierte der Antwortfunktion ist die dynamische Suszeptibilität $\tilde{\chi}_z(\omega)$. Die statische Suszeptibilität

$$\tilde{\chi}_z^{(0)} = \tilde{\chi}_z(\omega \rightarrow 0) = \int_0^\infty dt \chi_z(t) \quad (3.97)$$

beschreibt die Antwort des Systems auf eine zeitunabhängige Kraft. Man erhält man aus Gl. (3.91)

$$\tilde{\chi}_z^{(0)} = \frac{8}{\pi \hbar \gamma} \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 4\epsilon^2}. \quad (3.98)$$

Der die Absorption beschreibende Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität ist im Niederfrequenzbereich dagegen linear in ω ,

$$\tilde{\chi}_z''(\omega \rightarrow 0) = \frac{16}{\pi \hbar \gamma^2} \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 4\epsilon^2} \omega. \quad (3.99)$$

Die Spektralfunktion $S_z(\omega)$ ist die Fouriertransformierte der symmetrisierten Korrelationsfunktion $S_z(t)$. Im Niederfrequenzbereich erhält man dafür die

verallgemeinerte Shiba-Relation [42, 7]

$$S_z(\omega \rightarrow 0) = \frac{16}{\pi\gamma^2} \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 4\epsilon^2} |\omega| \quad (3.100)$$

$$= 2\pi K [\hbar\tilde{\chi}_z^{(0)}/2]^2 |\omega|. \quad (3.101)$$

Dieses charakteristische Niederfrequenzverhalten $\propto |\omega|$ ist eine Konsequenz aus dem algebraischen Langzeitverhalten $\propto 1/t^2$, Gl. (3.94), und spiegelt den korrelierten Anfangszustand wider. Wie wir in Abschnitt 3.5.1 sehen werden, gilt die in der zweiten Zeile verwendete Form auch für einen Kopplungsparameter $K \neq \frac{1}{2}$. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß die unabhängig voneinander berechneten $T = 0$ Ergebnisse (3.98) und (3.100) sowie deren hier nicht angegebenen Verallgemeinerungen für $T \neq 0$ wie gewünscht das Fluktuations-Dissipations-Theorem [54]

$$S_z(\omega) = \hbar \coth(\hbar\beta\omega/2) \tilde{\chi}_z''(\omega) \quad (3.102)$$

erfüllen.

3.3.2 Die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion

Betrachten wir zuerst die symmetrisierte Korrelationsfunktion $S_x(t)$. Verteilt man in Gl. (3.80) die Phasenfaktoren $\cos(\pi K)$ auf die kollabierten Dipole wie in Gl. (3.83), so bleibt ein Faktor $\cos(\pi K)$ übrig. Deshalb verschwindet $S_x^B(t)$ linear mit κ für $K \rightarrow \frac{1}{2}$. Der Beitrag $S_x^A(t)$ ist dagegen endlich und wird in Abb. 3.7 diagrammatisch dargestellt. Hier verläßt das System bis zur Zeit Null den Anfangssojourn η nicht. Dann springt es in den Blip $\xi = -\eta$, in dem es bis zur Zeit t verbleibt. Dieser Blip ist durch einen CS-Formfaktor gedresst. Insgesamt erhält man das gedämpft oszillatorische Verhalten

$$S_x(t) = S_x^A(t) = \cos(\epsilon t) e^{-\gamma t/2}. \quad (3.103)$$

Da zu $S_x^A(t)$ nur kollabierte Sojourns beitragen und das Kurzzeitverhalten der Wechselwirkung temperaturunabhängig ist, gilt das Ergebnis (3.103) für beliebige Temperaturen.

Wenden wir uns nun der Antwortfunktion $\chi_x(t)$ zu. Der Beitrag von Klasse A ist in Abb. 3.8 oben dargestellt. Im negativen Zeitast folgt auf den ungedressten Anfangssojourn erst ein ausgedehnter Blip und anschließend ein ausgedehnter Sojourn. Beide Intervalle sind dabei durch einen CS- bzw. CB-Formfaktor gedresst. Zur Zeit Null springt das System schließlich in einen Blip, in welchem es bis zur Zeit t bleibt. Auch dieser Blip ist mit einem CS-Formfaktor versehen. Insgesamt lautet das Ergebnis

$$\chi_x^A(t) = \frac{2}{\hbar} \Delta^2 \sin(\epsilon t) e^{-\gamma t/2} \int_0^\infty d\tau ds e^{-Q'(\tau)} \sin(\epsilon\tau) e^{-\gamma\tau/2} e^{-\gamma s}. \quad (3.104)$$

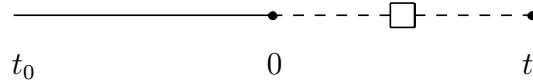


Abbildung 3.7: Das zu $S_x(t)$ beitragende Diagramm. Die kleinen Kreise entsprechen den Übergängen, die aufgrund des modifizierten Influenzfunktionalis nicht mit Badkorrelationen verknüpft sind.

Nun entspricht das Doppelintegral zusammen mit dem Faktor Δ^2 gerade dem thermischen σ_z -Erwartungswert, Gl. (3.87). Damit erhält man wiederum exponentiell gedämpfte Oszillationen,

$$\chi_x^A(t) = (2/\hbar) \langle \sigma_z \rangle_\beta \sin(\epsilon t) e^{-\gamma t/2}. \quad (3.105)$$

Die Ursache dafür liegt in den in jedem Intervall auftretenden exponentiellen Formfaktoren.

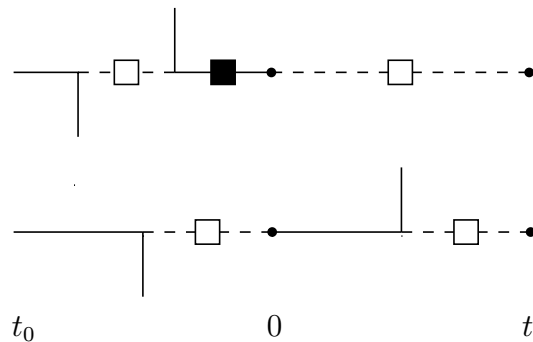


Abbildung 3.8: Die Diagramme für $\chi_x^A(t)$ (oben) und $\chi_x^B(t)$ (unten).

Kommen wir nun zum Beitrag der Klasse B. Aus Gl. (3.82) erkennt man, daß zu $\chi_x^B(t)$ zwei Summanden beitragen. Beim zweiten Summanden in der geschwungenen Klammer treten dabei zwei Phasenfaktoren $\cos(\pi K)$ mehr auf, als es kollabierte Dipole gibt. Dieser Beitrag verschwindet also für $\kappa \rightarrow 0$ wie κ^2 . Den einzigen Beitrag für $K \rightarrow \frac{1}{2}$ liefert also der erste Summand, und das entsprechende Diagramm ist in Abb. 3.8 unten dargestellt. Hier springt das System aus dem ungedressten Anfangssojourn zur Zeit $-\tau$ in einen Blip, in welchem es bis zur Zeit Null verweilt. Dann geht es in einen Sojourn der Dauer s über, welcher von einem Blip bis zur Zeit t abgelöst wird. Beide Blipintervalle sind wieder durch einen CS-Formfaktor gedresst. Der Sojourn

im positiven Zeitast ist dagegen wegen des Faktors ξ_{n+1} in Gl. (3.82) frei von kollabierten Blips. Damit erhalten wir einen Dipol der Länge $\tau + s$, der sich über beide Zeitäste erstreckt. Die Wechselwirkung beider Dipolladungen führt somit zu Korrelationen zwischen dem negativen und dem positiven Zeitast. Man erhält

$$\chi_x^B(t) = \frac{\Delta^2}{\hbar} \int_0^\infty d\tau \int_0^t ds e^{-Q'(\tau+s)} e^{-\gamma(t+\tau-s)/2} \cos[\epsilon(t - \tau - s)]. \quad (3.106)$$

Substituiert man die Dipollänge $\tau + s$ als neue Integrationsvariable und führt die verbleibenden Integrationen durch, so ergibt sich

$$\chi_x^B(t) = (2/\hbar) [\sin(\epsilon t) F_3(t) + \cos(\epsilon t) F_2(t)] \quad (3.107)$$

mit der in Gl. (3.90) definierten Funktion $F_2(t)$ und

$$F_3(t) = \frac{\Delta^2}{2\gamma} \int_0^\infty d\tau e^{-Q'(\tau)} \sin(\epsilon\tau) [e^{-\gamma|t-\tau|/2} - e^{-\gamma(t+\tau)/2}]. \quad (3.108)$$

Diese Funktion unterscheidet sich von dem in Gl. (3.89) definierten $F_1(t)$ nur durch das Minus-Zeichen vor dem letzten Term. Mit Gl. (3.104) sieht man aber, daß $\chi_x^A(t)$ gerade dem doppelten dieses Terms entspricht. Insgesamt erhält man für die Antwortfunktion also das Resultat

$$\chi_x(t) = (2/\hbar) [\sin(\epsilon t) F_1(t) + \cos(\epsilon t) F_2(t)]. \quad (3.109)$$

Im asymptotischen Langzeitregime $t \gg 1/\gamma$ erhält man aus Gl. (3.109) mit Gl. (3.92) und (3.93) für $T = 0$

$$\chi_x(t) = \frac{8}{\pi\hbar} \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 4\epsilon^2} \frac{1}{\gamma t}. \quad (3.110)$$

Dieses algebraische Zerfallsgesetz folgt allein aus dem Beitrag der Klasse B. Da das Sojournintervall s nicht durch einen CB-Formfaktor $e^{-\gamma s}$ gedreht ist, wird dieses Intervall im asymptotischen Bereich $t \gg 1/\gamma$ sehr lang, $s \approx t$. Das $1/t$ -Verhalten in Gl. (3.110) ist eine Folge der unabgeschirmten Intradipol- oder Ladungs-Ladungs-Wechselwirkung, $e^{-Q'(t)} \propto 1/t$ für $K = \frac{1}{2}$.

Für tiefe, aber endliche Temperaturen gilt das algebraische Langzeitverhalten im intermediären Zeitregime $1/\gamma \ll t \ll \hbar\beta$. Im asymptotischen Bereich $t \gg \hbar\beta \gg 1/\gamma$ tritt dagegen ein exponentieller Zerfall auf,

$$\chi_x(t) = \frac{16}{\hbar\gamma} \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 4\epsilon^2} \frac{1}{\hbar\beta} e^{-\nu_1 t/2}, \quad (3.111)$$

wobei die Zerfallsrate der halben Matsubarafrequenz ν_1 entspricht. Erst für höhere Temperaturen $\hbar\beta \ll 1/\gamma$ zerfällt der Beitrag $\chi_x^A(t)$ langsamer als $\chi_x^B(t)$, und die Zerfallsrate ist dann durch $\gamma/2$ gegeben.

Die obigen Ergebnisse für $S_x(t)$, Gl. (3.103), sowie $\chi_x(t)$, Gl. (3.109), sind unabhängig voneinander berechnet worden. Zur Kontrolle können wir nun überprüfen, ob sie mit dem Fluktuations-Dissipations-Theorem

$$S_x(\omega) = \hbar \coth(\hbar\beta\omega/2) \tilde{\chi}_x''(\omega) \quad (3.112)$$

in Einklang stehen. Bildet man die Fouriertransformierten von $S_x(t)$ und $\chi_x(t)$, so erhält man für die Spektralfunktion $S_x(\omega)$ und den Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität $\tilde{\chi}_x(\omega)$ die Ausdrücke

$$\begin{aligned} S_x(\omega) &= \gamma \frac{\gamma^2/4 + \omega^2 + \epsilon^2}{(\gamma^2/4 + \omega^2 + \epsilon^2)^2 - 4\epsilon^2\omega^2}, \\ \tilde{\chi}_x''(\omega) &= \frac{\gamma}{\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \frac{\gamma^2/4 + \omega^2 + \epsilon^2}{(\gamma^2/4 + \omega^2 + \epsilon^2)^2 - 4\epsilon^2\omega^2}. \end{aligned} \quad (3.113)$$

Diese erfüllen Gl. (3.112). Der Realteil $\tilde{\chi}_x'(\omega)$ der dynamischen Suszeptibilität ist durch (wir setzen der Einfachheit halber $\epsilon = 0$)

$$\tilde{\chi}_x'(\omega) = \frac{8\gamma}{\pi\hbar} \frac{1}{\gamma^2 + 4\omega^2} \operatorname{Re} \left[\psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar\beta\gamma}{4\pi}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{\hbar\beta\omega}{2\pi}\right) \right] \quad (3.114)$$

gegeben. Die lineare statische Suszeptibilität

$$\tilde{\chi}_x^{(0)} = \tilde{\chi}_x'(\omega \rightarrow 0) = \int_0^\infty dt \chi_x(t) \quad (3.115)$$

divergiert also logarithmisch für $T \rightarrow 0$,

$$\tilde{\chi}_x^{(0)} = -\frac{8}{\pi\hbar\gamma} \ln\left(\frac{4\pi k_B T}{\hbar\gamma}\right). \quad (3.116)$$

Die Antwort des Systems auf eine zeitunabhängige Störung $\propto \tilde{\sigma}_x$ kann damit für $K = \frac{1}{2}$ nicht im Rahmen der Linearen Antworttheorie beschrieben werden.

Die in diesem Abschnitt erhaltenen Ergebnisse für die Korrelationsfunktionen können auch in einer fermionischen Darstellung berechnet werden. Dabei nutzt man die in Abschnitt 3.2.1 erwähnte Äquivalenz des Spin-Boson-Modells für $K = \frac{1}{2}$ mit dem Toulouse-Limes des anisotropen Kondo Modells bzw. des Resonance-Level Modells aus [5]. Die σ_x -Korrelationsfunktion im Resonance-Level-Modell entspricht der $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion im Spin-Boson-Modell, während die σ_z -Korrelationsfunktion in beiden Modellen identisch ist. Die Untersuchung im Rahmen des Spin-Boson-Modells ist besonders vorteilhaft, wenn wir den speziellen Fall $K = \frac{1}{2}$ verlassen.

3.4 Der Fall $K = \frac{1}{2} - \kappa$

3.4.1 Entwicklung um $K = \frac{1}{2}$

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir den Fall $K = \frac{1}{2}$ in analytischer Form behandelt, indem wir das Konzept der kollabierten Blips und Sojourns angewendet haben. Nun sollen die Korrelationsfunktionen im Bereich $K = \frac{1}{2} - \kappa$ mit $\kappa \ll 1$ untersucht werden. Dabei sind wir insbesondere am asymptotischen Langzeitverhalten der verschiedenen Beiträge interessiert.

Für ein endliches κ ist der Phasenfaktor $\cos(\pi K) \approx \pi\kappa$ von Null verschieden. Deshalb trägt zu dem Integral über eine Dipollänge nicht nur der im Limes $\kappa \rightarrow 0$ wie $1/\kappa$ divergierende Kurzzeitanteil bei. Beginnend mit der Ordnung κ^0 treten auch Beiträge aus dem Bereich längerer Zeiten auf. Ein Dipol ist folglich für $K = \frac{1}{2} - \kappa$ nicht notwendigerweise kollabiert. Wir teilen also das Integral über eine Dipollänge, in zwei Beiträge auf: den Beitrag $I_1(K)$, der sich aus der Integration über den Kurzzeitbereich $0 < \tau < 1/\tilde{\gamma}$ ergibt, und den Beitrag $I_2(K)$ aus dem Zeitregime $\tau > 1/\tilde{\gamma}$. Die inverse effektive Zeitskala $\tilde{\gamma}$ wird dabei selbstkonsistent durch den Kurzzeitanteil $I_1(K)$ bestimmt. Es ist

$$I_1(K = \frac{1}{2} - \kappa) = \Delta^2 \pi \kappa \int_0^{1/\tilde{\gamma}} d\tau \frac{1}{(\omega_c \tau)^{1-2\kappa}} \quad (3.117)$$

$$= \Delta_{\text{eff}}(K = \frac{1}{2} - \kappa) \approx \gamma(\omega_c/\gamma)^{2\kappa} \equiv \tilde{\gamma}. \quad (3.118)$$

Der Kurzzeitanteil $I_1(K)$ kann wiederum als nichtwechselwirkender kollabierter Dipol aufgefaßt werden und wird wie für den Fall $K = \frac{1}{2}$ beschrieben behandelt. Alle möglichen Anordnungen von kollabierten Dipolen innerhalb eines Sojourn- oder Blipintervalls der Länge s bzw. τ führen also zu einem CB-Formfaktor $e^{-\tilde{\gamma}s}$ bzw. zu einem CS-Formfaktor $e^{-\tilde{\gamma}\tau/2}$. Die grundlegende Idee besteht nun darin, die Beiträge der ausgedehnten Blip- und Sojournintervalle mit $\tau_j, s_j > 1/\tilde{\gamma}$ systematisch zu berücksichtigen. Da der führende Beitrag zu $I_2(K)$ von der Ordnung κ ist, liegt es nahe, die Korrelationsfunktion nach der Anzahl ausgedehnter Dipole zu entwickeln. Selbstverständlich ist dies keine strenge Entwicklung in κ , da jeder ausgedehnte Dipol auch höhere Korrekturen in κ enthält. Diese Vorgehensweise erlaubt es jedoch, die Struktur der Diagramme und damit das Langzeitverhalten der Korrelationsfunktion in beliebiger Ordnung von κ zu bestimmen.

Durch Einfügen von m ausgedehnten Dipolen in das entsprechende Diagramm für $K = \frac{1}{2}$ (d. h. die Ordnung κ^0) erhalten wir einen Beitrag von Ordnung κ^m und höher. Jeder dieser ausgedehnten Dipole ist dabei wieder durch CB- oder CS-Formfaktoren gedresst. Die Struktur und das Langzeit-

verhalten dieser Diagramme wird im wesentlichen durch die folgenden Regeln bestimmt, die sich aus den formal exakten Ausdrücken ergeben:

1. Das Einfügen eines ausgedehnten Sojourns in ein gedresstes Blipintervall ergibt das in Abb. 3.9 oben dargestellte Diagramm, wohingegen das Einfügen eines ausgedehnten Blips in ein gedresstes Sojournintervall in Abb. 3.9 unten dargestellt ist.
2. In einen ausgedehnten Sojourn, der für $K = \frac{1}{2}$ ungedresst ist, können auch für $K = \frac{1}{2} - \kappa$ weder kollabierte noch ausgedehnte Blips eingefügt werden. Ersteres wird durch die Gewichtsfaktoren ξ_{k+1} der nachfolgenden Blips gewährleistet, und Letzteres liefert keine Diagramme, die nicht schon durch Regel 1 berücksichtigt sind.
3. Ein ausgedehnter Dipol, der mit einem CB- oder CS-Formfaktor versehen ist, hat eine effektive Länge von der Größenordnung $1/\tilde{\gamma}$ und führt nicht zu einem algebraischen Zerfall der Korrelationsfunktion.
4. Ein ausgedehnter Dipol ohne CB- oder CS-Formfaktor hat eine Länge $\tau \gg 1/\tilde{\gamma}$, die letzten Endes nur durch die Zeit t begrenzt wird. Er ist also sensitv für die unabgeschirmte Wechselwirkung der Ladungen auf beiden Seiten des Intervalls. Je nachdem, ob diese Ladungen nun geladene oder neutrale Cluster bilden, ist der führende Term die Ladungs-Ladungs- oder die Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Wir wenden diese Regeln im folgenden auf die σ_z - und $\tilde{\sigma}_x$ - Korrelationsfunktion an.

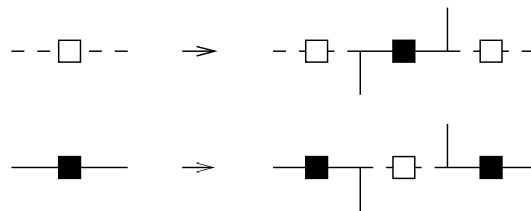


Abbildung 3.9: Einfügen ausgedehnter Dipole nach Regel 1.

3.4.2 Die σ_z -Korrelationsfunktion

Beginnen wir mit der Antwortfunktion $\chi_z(t)$. In Ordnung κ^m ist das in Abb. 3.6 dargestellte Diagramm durch m ausgedehnte Dipole zu ergänzen. Nach Regel 1 können diese sowohl in den ausgedehnten Blip als auch in den

ausgedehnten Sojourn im positiven Zeitast eingefügt werden (Vgl. Abb. 3.9). Da im Endeffekt alle ausgedehnten Intervalle im positiven Zeitast gedresst sind, genügt $\chi_z(t)$ nach Regel 3 einem exponentiellen Zerfallsgesetz, und die Zerfallskonstante ist bis auf Faktoren durch $\tilde{\gamma}$ gegeben.

Wenden wir uns nun der symmetrisierten Korrelationsfunktion $S_z(t)$, Gl. (3.23) zu, deren Langzeitverhalten für tiefe Temperaturen $\hbar\beta > \tilde{\gamma}$ von dem Beitrag $K_s(t)$, Gl. (3.24), dominiert wird. Das entsprechende Diagramm für $K = \frac{1}{2}$, d. h. in Ordnung κ^0 , ist in Abb. 3.5 dargestellt. Die in höheren Ordnungen von κ hinzukommenden ausgedehnten Dipole werden nach Regel 1 in die gedressten Intervalle eingefügt. Dagegen bleibt gemäß Regel 2 der jeweils erste Sojourn in jedem Zeitast frei von kollabierten Blips. Da die gedressten Intervalle eine effektive Länge von $1/\tilde{\gamma}$ haben, ist die Länge des ersten Sojourns im positiven Zeitast im Grenzfall $t \gg 1/\tilde{\gamma}$ also in etwa t . Das Langzeitverhalten wird nach Regel 4 durch die Wechselwirkungen der Ladungen auf beiden Seiten dieses Intervalls bestimmt. Das ist in diesem Fall die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, welche für $T = 0$ zu einem algebraischen Zerfallsgesetz $\propto 1/t^2$ führt. Dieser Punkt soll in Abschnitt 3.5.1 genauer ausgeführt werden.

3.4.3 Die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion

Zunächst behandeln wir wieder die Antwortfunktion und beginnen mit dem Beitrag der Klasse A, Gl. (3.81). In Ordnung κ^m wird das Diagramm für $\chi_x^A(t)$, Abb. 3.8 oben, durch m ausgedehnte Dipole ergänzt, die mit Ausnahme des ersten Sojourns beliebig innerhalb des negativen oder positiven Zeitastes verteilt werden können. Jedes Intervall im positiven Zeitast ist also durch CB- oder CS-Formfaktoren gedresst. Nach Regel 3 zerfällt $\chi_x^A(t)$ damit exponentiell schnell.

Betrachten wir nun den Beitrag zu $\chi_x^B(t)$, der von dem ersten Summanden in der geschwungenen Klammer in Gl. (3.82) herrührt. Dieser Beitrag, welcher als $\chi_x^{B1}(t)$ bezeichnet werden soll, ist für $K = \frac{1}{2}$ in Abb. 3.8 dargestellt. In der Ordnung κ^m werden m ausgedehnte Sojourns in die beiden Blipintervalle eingefügt. In das erste Sojournintervall zu positiven Zeiten kann nach Regel 2 jedoch kein ausgedehnter Blip eingeschoben werden. Im asymptotischen Bereich $t \gg 1/\tilde{\gamma}$ ist die Länge dieses Sojourns also in etwa t . Auf beiden Seiten dieses Intervalls gibt es je eine Überschlußladung, deren Wechselwirkung $e^{-Q'(t)} \propto t^{-(1-2\kappa)}$ für $T = 0$ nach Regel 4 das Langzeitverhalten von $\chi_x^{B1}(t)$ bestimmt. Dieses algebraische Zerfallsgesetz gilt in allen Ordnungen m , und nur der Vorfaktor hängt von der Anzahl der ausgedehnten Dipole ab. Beginnend mit der Ordnung κ^2 treten auch Beiträge des zweiten Summanden in der geschweiften Klammer von Gl. (3.82) auf, den wir $\chi_x^{B2}(t)$ nennen wollen.

In den entsprechenden Diagramme ist nun im Gegensatz zu $\chi_x^{B1}(t)$ auch der erste Sojourn zu positiven Zeiten gedresst. Dies liegt daran, daß der Faktor ξ_{n+1} in der Reihenentwicklung für $\chi_x^{B2}(t)$ fehlt. Dieser Beitrag zerfällt also exponentiell schnell, und das dominierende Langzeitverhalten der Antwortfunktion $\chi_x(t) \propto t^{-(1-2\kappa)}$ rührt ausschließlich von $\chi_x^{B1}(t)$ her.

Von der symmetrisierten Korrelationsfunktion soll zunächst der Beitrag der Klasse A, Gl. (3.79), betrachtet werden. Das Diagramm in Abb. 3.7 ist in höheren Ordnungen von κ durch ausgedehnte Sojourns zu ergänzen. Dabei ist jedes Blip- und Sojournintervall gedresst, und $S_x^A(t)$ zerfällt exponentiell schnell auf der Zeitskala $1/\tilde{\gamma}$.

Wie schon in Abschnitt 3.3.2 betont wurde, ist der führende Beitrag zu $S_x^B(t)$ von der Ordnung κ . Man erhält

$$S_x^B(t) = -\pi\kappa \frac{\Delta^2}{2} \int_0^\infty d\tau \int_0^t ds e^{-Q'(\tau+s)} e^{-\tilde{\gamma}(t+\tau-s)/2} \{e^{-\tilde{\gamma}s} - 1\} \times \cos[\epsilon(t - \tau - s)]. \quad (3.119)$$

Aufgrund der Einschränkung in der ξ -Summation in Gl. (3.80) kommt im Sojournintervall s immer mindestens ein kollabierter Blip vor. Deshalb muß vom CB-Formfaktor $e^{-\tilde{\gamma}s}$ in der geschweiften Klammer der Beitrag eines ungedressten Sojourns (d.h. eine Eins) subtrahiert werden. Substituiert man $\tau + s$ als neue Integrationsvariable, so können die verbleibenden Integrationen durchgeführt werden. Ersetzt man in den Funktionen $F_2(t)$ und $F_3(t)$, Gl. (3.90) und (3.108), schließlich γ durch $\tilde{\gamma}$, so erhält man das Ergebnis

$$S_x^B(t) = \pi\kappa \left\{ \left[\cos(\epsilon t)F_2(t) + \sin(\epsilon t)F_3(t) \right] - \frac{\Delta^2}{2} \left(\int_0^t d\tau \tau e^{-Q'(\tau)} e^{-\tilde{\gamma}(\tau+t)/2} \cos[\epsilon(t - \tau)] + t \int_t^\infty d\tau e^{-Q'(\tau)} e^{-\tilde{\gamma}(\tau+t)/2} \cos[\epsilon(t - \tau)] \right) \right\}. \quad (3.120)$$

Der führende Term für lange Zeiten $t \gg 1/\tilde{\gamma}$ ist die erste Zeile in Gl. (3.120), und es folgt

$$S_x^B(t) = 4\kappa \frac{\tilde{\gamma}^2}{\tilde{\gamma}^2 + 4\epsilon^2} \left(\frac{1}{\tilde{\gamma}t} \right)^{1-2\kappa}. \quad (3.121)$$

Der algebraische Zerfall für $\kappa \neq 0$ hat seine Ursache in dem subtrahierten Term in der geschweiften Klammer von Gl. (3.119). Es zeigt sich, daß diese Subtraktion und damit das asymptotische Verhalten $\propto t^{-(1-2\kappa)}$ auch in allen höheren Ordnungen von κ auftritt. Der Vorfaktor dieses Zerfallsgesetzes verschwindet für $\kappa \rightarrow 0$, und zur symmetrisierten Korrelationsfunktion trägt dann nur der exponentiell schnell zerfallende Term $S_x^A(t)$ bei, Gl. (3.103).

3.5 Langzeitverhalten für allgemeine $K < 1$

Von der Struktur der Diagramme für $K = \frac{1}{2} - \kappa$ ausgehend sind wir nun in der Lage, das Langzeitverhalten der Korrelationsfunktionen für ein allgemeines $K < 1$ abzuleiten. Der wesentliche Unterschied zum Fall $K = \frac{1}{2}$ besteht darin, daß die CB- und CS-Formfaktoren, die in ein ausgedehntes Intervall eingefügt werden, geändert werden müssen. Für den Fall $K = \frac{1}{2} - \kappa$ sind die entsprechenden Ersetzungen in niedrigster Ordnung in Abb. 3.9 dargestellt. Im allgemeinen treten anstelle von nichtwechselwirkenden kollabierten Blips und Sojourns wechselwirkende ausgedehnte Dipole auf. Es ist dann nicht mehr möglich, die großkanonische Summe in analytischer Form aufzusummieren. Die vielen Blip-Ladungen bilden jedoch Cluster, die wegen des wechselnden Vorzeichens der Ladungen auf einen Zeitbereich von etwa $1/\Delta_{\text{eff}}$ beschränkt sind, wobei Δ_{eff} die in Gl. (2.17) definierte effektive Frequenz ist. Treten dabei keine ungedressten Intervalle auf, so bilden alle Ladungen zusammen einen neutralen Cluster. Ein solcher Beitrag zerfällt exponentiell mit einer Zerfallskonstanten von ungefähr Δ_{eff} . Nach Gl. (2.17) gehen in ein solches exponentielles Zerfallsgesetz sowohl System- als auch Badparameter ein. Ein algebraisches Zerfallsgesetz tritt dagegen dann auf, wenn zwei Cluster durch einen ungedressten Sojourn im positiven Zeitast voneinander getrennt sind. Im asymptotischen Langzeitbereich $t \gg 1/\Delta_{\text{eff}}$ hat dieser Sojourn dann eine Länge von ungefähr t , und das Zerfallsgesetz wird durch die unabgeschirmte Wechselwirkung zwischen den beiden Clustern bestimmt. Sind die Cluster neutral, so ist der führende Beitrag die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Sind sie geladen, so rührt das führende Verhalten von der Ladungs-Ladungs-Wechselwirkung her. In beiden Fällen ist die Wechselwirkung allein von der spektralen Dichte des Bades bestimmt und in die algebraischen Zerfallsgesetze gehen keine Systemparameter ein.

3.5.1 Die σ_z -Korrelationsfunktion

Beginnen wir die Diskussion des asymptotischen Langzeitregimes $t \gg 1/\Delta_{\text{eff}}$ mit der σ_z -Korrelationsfunktion. Für $\chi_z(t)$ tritt ein einziger neutraler Cluster auf, welcher sich vom negativen zum positiven Zeitast erstreckt. Das bedeutet, daß $\chi_z(t)$ exponentiell schnell abfällt, wobei die Zerfallskonstante in etwa durch Δ_{eff} gegeben ist.

Die symmetrisierte Korrelationsfunktion $S_z(t)$ besteht nach Gl. (3.23) aus drei Beiträgen. Das Diagramm für den ersten Term $P_s(t)$ ist dabei nur im positiven Zeitast definiert und besteht aus einem neutralen Cluster: dieser Beitrag zerfällt also exponentiell mit einer Zerfallskonstanten von $\sim \Delta_{\text{eff}}$. Der Beitrag $K_s(t)$, Gl. (3.24), ist in Abb. 3.10 schematisch dargestellt. In jedem

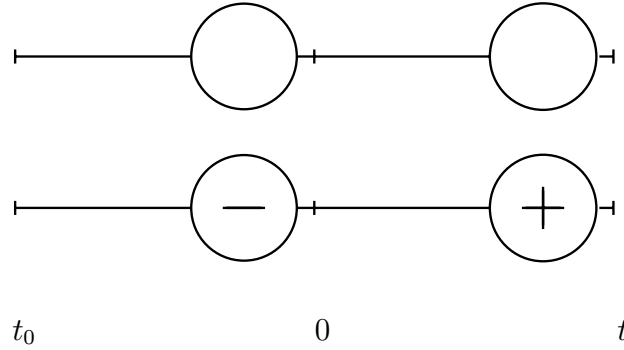


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Ladungsanordnung im Langzeitbereich: der Beitrag $K_s(t)$ zu $S_z(t)$ (oben) und der Beitrag der Klasse B zu $S_x(t)$ und $\chi_x(t)$ (unten). Ein Kreis symbolisiert einen neutralen Cluster, während ein Kreis mit + oder – Zeichen für einen geladenen Cluster steht.

Zeitast tritt ein neutraler Cluster auf. Da in beiden Zeitästen die ersten Sojourns ungedresst und damit sehr lang sind, sitzen die beiden Cluster nahe des Ursprungs der Zeitachse bzw. nahe der Zeit t . In der führenden Ordnung wird die Wechselwirkung zwischen den Clustern vernachlässigt, und die beiden Cluster können mit den Erwartungswerten $\langle \sigma_z \rangle_\beta = \lim_{t \rightarrow \infty} P_a(t)$ sowie $P_a(t)$ identifiziert werden [7]. Dies liefert einen Beitrag $\langle \sigma_z \rangle_\beta P_a(t)$ zu $K_s(t)$, welcher sich aber exponentiell schnell dem in Gl. (3.23) subtrahierten Term $\langle \sigma_z \rangle_\beta^2$ annähert. Das führende Langzeitverhalten von $S_z(t)$ rührt also von der nächsten Ordnung in $K_s(t)$ her, welche die Wechselwirkung zwischen den neutralen Clustern mitberücksichtigt. Der dominierende Beitrag stammt dabei von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die durch die zweite Zeitableitung der Ladungswechselwirkung (2.43) bestimmt ist,

$$\ddot{Q}'(t) = -2K \frac{(\pi/\hbar\beta)^2}{\sinh^2(\pi t/\hbar\beta)}. \quad (3.122)$$

Die beiden Cluster, die für sich wieder eine unendliche Reihe in Δ^2 darstellen, können nun mit $\hbar\tilde{\chi}_z^{(0)}/2 = \partial\langle\sigma_z\rangle_\beta/\partial\epsilon$ identifiziert werden [7]. Für $T = 0$ erhält man mit $\ddot{Q}'(t) = -2K/t^2$ schließlich das algebraische Verhalten [7]

$$S_z(t) = -2K \left[\hbar\tilde{\chi}_z^{(0)}/2 \right]^2 \frac{1}{t^2}. \quad (3.123)$$

Das Zerfallsgesetz wird also allein durch die spektrale Dichte des Bades bestimmt, und Systemparameter gehen nur in den Vorfaktor ein. Der Exponent des universellen Potenzgesetzes ist unabhängig von der Kopplungsstärke K , und der Wert 2 ist eine Folge der Ohmschen Dissipation. Im Frequenzregime

entspricht Gl. (3.123) der verallgemeinerten Shibarelation

$$S_z(\omega \rightarrow 0) = 2\pi K [\hbar\tilde{\chi}_z^{(0)}/2]^2 |\omega|. \quad (3.124)$$

Mit Hilfe des FDT, Gl. (3.102), können wir dann auch das Niederfrequenzverhalten von $\tilde{\chi}_z''(\omega)$ angeben,

$$\tilde{\chi}_z''(\omega \rightarrow 0) = (2\pi K/\hbar) [\hbar\tilde{\chi}_z^{(0)}/2]^2 \omega. \quad (3.125)$$

Als Konsequenz des exponentiellen Zerfalls von $\chi_z(t)$ ist diese Funktion im statischen Limes regulär, wohingegen der algebraische Zerfall von $S_z(t)$ das singuläre Verhalten $\propto |\omega|$ in Gl. (3.124) zur Folge hat.

Aus der Form (3.122) folgt, daß das Gesetz (3.123) bei endlichen Temperaturen im intermediären Bereich $1/\Delta_{\text{eff}} \ll t \ll \hbar\beta$. Für $t \gg \hbar\beta$ nimmt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (3.122) dagegen die Form

$$\ddot{Q}'(t) = -8K(\pi/\hbar\beta)^2 e^{-\nu_1 t} \quad (3.126)$$

mit der bosonischen Matsubarafrequenz $\nu_1 = 2\pi/\hbar\beta$ an. Daraus folgt für die σ_z -Korrelationsfunktion im asymptotischen Langzeitbereich $t \gg \hbar\beta$, $1/\Delta_{\text{eff}}$ das exponentielle Zerfallsgesetz

$$S_z(t) = -8K(\pi/\hbar\beta)^2 [\hbar\tilde{\chi}_z^{(0)}/2]^2 e^{-\nu_1 t}. \quad (3.127)$$

Erst für hohe Temperaturen $\hbar\beta < 1/\Delta_{\text{eff}}$ zerfallen die mit einer Zerfallskonstanten $\sim \Delta_{\text{eff}}$ abklingenden Beiträge zu $S_z(t)$ langsamer als der Dipol-Dipol Term (3.127) und bestimmen dann das führende Langzeitverhalten.

3.5.2 Die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion

Betrachten wir nun die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion für $t \gg 1/\Delta_{\text{eff}}$. In Klasse A tritt ein einziger neutraler Cluster auf, welcher sich vom negativen zum positiven Zeitast erstreckt. Folglich genügen sowohl $S_x^A(t)$ als auch $\chi_x^A(t)$ einem exponentiellen Zerfallsgesetz. Die Beiträge der Klasse B sind in Abb. 3.10 schematisch dargestellt. In jedem Zeitast tritt ein geladener Cluster auf, und nur beide Cluster zusammen sind neutral. Da die jeweils ersten Sojourns in beiden Zeitästen ungedreht sind, befinden sich die beiden Cluster nahe von $t' = 0$ bzw. $t' = t$. Sie wechselwirken miteinander durch die unabgeschirmte Wechselwirkung zwischen zwei entgegengesetzten Ladungen,

$$e^{-Q'(t)} = \left[\frac{\hbar\beta\omega_c}{\pi} \sinh\left(\frac{\pi t}{\hbar\beta}\right) \right]^{-2K}. \quad (3.128)$$

Diese Wechselwirkung ist durch die spektrale Dichte der Umgebung festgelegt und bestimmt das Langzeitverhalten von $S_x^B(t)$ und $\chi_x^B(t)$. Im Regime $t \gg 1/\Delta_{\text{eff}}$ dominieren diese Beiträge von Klasse B über die exponentiell schnell abfallenden Beiträge von Klasse A. Für $T = 0$ erhalten mit Gl. (3.128) wir somit

$$S_x(t) \propto e^{-Q'(t)} \propto t^{-2K}, \quad K \neq \frac{1}{2} \quad (3.129)$$

$$\chi_x(t) \propto e^{-Q'(t)} \propto t^{-2K}. \quad (3.130)$$

Damit zerfällt die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion für $T = 0$ nach einem algebraischen Potenzgesetz. Im Gegensatz zur σ_z -Korrelationsfunktion (3.123) handelt es sich dabei aber um ein nichtuniverselles Gesetz, da der Exponent mit der Kopplungsstärke K zunimmt. Eine ähnliche Argumentation im Rahmen eines Imaginärzeitformalismus ist in Ref. [51] zu finden.

Für tiefe, aber endlicher Temperaturen gelten die Zerfallsgesetze (3.129) und (3.130) wiederum in dem intermediären Bereich $1/\Delta_{\text{eff}} \ll t \ll \hbar\beta$. Dagegen zeigen die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktionen im asymptotischen Regime $t \gg \hbar\beta, 1/\Delta_{\text{eff}}$ mit Gl. (3.128) das exponentielle Verhalten

$$S_x(t) \propto e^{-K\nu_1 t}, \quad K \neq \frac{1}{2} \quad (3.131)$$

$$\chi_x(t) \propto e^{-K\nu_1 t}. \quad (3.132)$$

Die Zerfallskonstante ist dabei durch den K -fachen Wert der niedrigsten bosonischen Matsubarafrequenz $\nu_1 = 2\pi/\hbar\beta$ gegeben. Erst für hohe Temperaturen $\hbar\beta < 1/\Delta_{\text{eff}}$ zerfallen die Beiträge von Klasse A mit einer Zerfallskonstanten $\sim \Delta_{\text{eff}}$ langsamer als jene von Klasse B und bestimmen dann das führende Langzeitverhalten.

Betrachten wir nun die Fouriertransformierten der Korrelationsfunktionen. Aus Gl. (3.130) ergibt sich für den Real- bzw. Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität das algebraische Verhalten

$$\tilde{\chi}'_x(\omega \rightarrow 0) \propto |\omega|^{2K-1}, \quad 0 < K < \frac{1}{2} \quad (3.133)$$

$$\tilde{\chi}''_x(\omega \rightarrow 0) \propto \text{sgn}(\omega) |\omega|^{2K-1}, \quad 0 < K < 1. \quad (3.134)$$

Mittels der FDT-Relation (3.112) für $T = 0$ erhält man mit Gl. (3.134) für die Spektralfunktion das Verhalten $S_x(\omega \rightarrow 0) \propto |\omega|^{2K-1}$. Die Rücktransformation ins Zeitregime bestätigt dann Gl. (3.129). Als Nebenprodukt erhalten wir eine Beziehung zwischen den Vorfaktoren in den Ausdrücken (3.129) und (3.130),

$$S_x(t) = (\hbar/2) \cot(\pi K) \chi_x(t), \quad t \gg 1/\Delta_{\text{eff}}. \quad (3.135)$$

Die besondere Rolle des Falls $K = \frac{1}{2}$ ist hier leicht abzulesen. In diesem Fall verschwindet wegen $\cot(\pi/2) = 0$ die rechte Seite und damit der Vorfaktor des $1/t$ -Gesetzes für $S_x(t)$, und es bleiben nur die exponentiell schnell zerfallenden Beiträge zu $S_x(t)$ übrig, Gl. (3.103). Für den Wert $K = \frac{1}{2} - \kappa$ wird die Relation (3.135) in Ordnung κ durch die Ergebnisse (3.110) und (3.121) mit $\cot(\pi K) \approx \pi\kappa$ bestätigt.

Nach den Zerfallsgesetzen (3.129) und (3.130) zerfallen die Korrelationsfunktionen mit wachsendem Kopplungsparameter K schneller. Dabei sind allerdings zwei qualitativ verschiedene Bereiche zu unterscheiden. Je nachdem, ob der Kopplungsparameter K über oder unter dem Wert $\frac{1}{2}$ liegt, führt das asymptotische Verhalten von $\chi_x(t)$ zu einem unterschiedlichen Verhalten der linearen (d. h. $\epsilon = 0$) statischen Suszeptibilität $\tilde{\chi}_x^{(0)} = \tilde{\chi}'_x(\omega = 0)$, Gl. (3.115). Im Bereich $K < \frac{1}{2}$ zerfällt die Antwortfunktion $\chi_x(t)$ langsam, so daß die lineare statische Suszeptibilität divergiert. Dies sieht man zum einen an der Suszeptibilität (3.133), welche im statischen Limes algebraisch divergiert. Zum anderen können wir mit Gl. (3.128) auch die statische Suszeptibilität für endliche Temperaturen betrachten, $\tilde{\chi}_x^{(0)} \propto T^{2K-1}$, welche wiederum im Limes $T \rightarrow 0$ algebraisch divergiert. Diese Divergenz bringt zum Ausdruck, daß das System äußerst sensibel auf eine kohärenzinduzierende Störung $\propto \tilde{\sigma}_x$ reagiert und die Antwort des Systems nicht mehr im Rahmen der Linearen Antworttheorie beschrieben werden kann. Dieser Bereich $K < \frac{1}{2}$ ist gerade das kohärente Regime, in welchem der Erwartungswert $\langle \sigma_z(t) \rangle$ bei geeigneten Anfangsbedingungen gedämpfte Oszillationen ausführt [47, 51]. Im Gegensatz dazu fällt $\chi_x(t)$ oberhalb der Phasengrenze $K = \frac{1}{2}$ schnell genug ab, so daß $\tilde{\chi}_x^{(0)}$ endlich bleibt und das System also nur schwach auf eine kohärenzinduzierende Störung reagiert. Dies ist das inkohärente Regime, in welchem $\langle \sigma_z(t) \rangle$ exponentiell zerfällt. Beim Wert $K = \frac{1}{2}$ tritt also ein dynamischer Phasenübergang auf, und das Verhalten der statischen Suszeptibilität $\tilde{\chi}_x^{(0)}$ spiegelt damit die intrinsischen Kohärenzeigenschaften des Systems wider. Diese Eigenschaften der Suszeptibilität wurden in Ref. [51] numerisch verifiziert.

3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel haben wir im Rahmen eines Realzeit-Pfadintegralzugangs die Gleichgewichtskorrelationsfunktion des Kohärenzoperators $\tilde{\sigma}_x$ im Spin-Boson-Modell behandelt. Es stellt sich heraus, daß diese Funktion infolge der Polaron-Transformation eine universelle Größe ist. Als Preis dafür muß aber die Elimination der Badmoden neu betrachtet werden. Man erhält ein verallgemeinertes Influenzfunktional, welches durch die Einführung von mo-

difizierten Pfaden wieder in die übliche Form gebracht werden kann. Es wurden formal exakte Reihenentwicklungen für die $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion bei beliebigem Kopplungsparameter K abgeleitet, die im Spezialfall $K = \frac{1}{2}$ in analytischer Form aufsummiert werden konnten. Basierend auf der Struktur der Diagramme für $K = \frac{1}{2} - \kappa$ wurde ein diagrammatischer Zugang entwickelt, um das Langzeitverhalten für beliebige K herausarbeiten und mit jenem der σ_z -Korrelationsfunktion vergleichen zu können. Demnach wird das Zerfallsgesetz durch die Anordnung und Wechselwirkung der Ladungen bestimmt. Ein algebraischer Zerfall für $T = 0$ tritt dann auf, wenn im asymptotischen Langzeitbereich ein ungedresstes Intervall sehr lang wird und die Blip-Ladungen links und rechts davon in zwei getrennte Cluster aufteilt. Die unabgeschirmte Wechselwirkung zwischen den Clustern bestimmt dann direkt das Langzeitverhalten. Bei der σ_z -Korrelationsfunktion treten zwei neutrale Cluster auf. Die führende Wechselwirkung ist dann die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die für $T = 0$ zu einem universellen $1/t^2$ -Zerfallsgesetz führt. Bei der $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion sind die beiden Cluster dagegen geladen, und die Ladungs-Ladungs-Wechselwirkung liefert für $T = 0$ das nicht-universelle $1/t^{2K}$ -Verhalten. Dieses Gesetz spiegelt den Verlust an Kohärenz mit steigender Kopplungskonstanten K wider, und der Wert $K = \frac{1}{2}$ markiert den Phasenübergang von kohärentem Tunneln zu inkohärenter Relaxation.

Wir haben also folgendes einfache Bild für das Langzeitverhalten: die jeweilige Korrelationsfunktion legt fest, wie sich die Ladungen im Langzeitbereich gruppieren, d. h. ob die Cluster geladen oder neutral sind. Das Zerfallsgesetz wird dann durch die Wechselwirkung zwischen den beiden Clustern festgelegt. Da die Wechselwirkung zwischen den Ladungen eine Folge der Ausreduktion der Badfreiheitsgrade ist, wird das Langzeitverhalten der Korrelationsfunktionen ausschließlich durch die Eigenschaften des Bades bestimmt. Die Parameter des Systems gehen nicht in das eigentliche Zerfallsgesetz, sondern lediglich in den Vorfaktor ein.

Daraus können wir schließen, daß auch Korrelationsfunktionen in verschiedenen Modellsystemen nach dem gleichen Zerfallsgesetz abfallen, sofern sich die entsprechenden Ladungen im Langzeitbereich in vergleichbarer Weise anordnen. Dieser Punkt soll in Kapitel 6 untersucht werden. Wir werden dann dieses diagrammatische Bild wieder aufgreifen, um das Langzeitverhalten der Stromkorrelationsfunktion im dissipativen Tight-Binding-Modell abzuleiten.

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind in den Arbeiten [12, 13, 14] veröffentlicht worden.

Kapitel 4

Nichtadiabatischer Elektrontransfer

Im letzten Kapitel haben wir Korrelationsfunktionen im Spin-Boson-Modell untersucht und dabei eine diagrammatische Methode herausgearbeitet, mit welcher das Langzeitverhalten direkt aus der Anordnung der Ladungen abgelesen werden kann. Dieses Verfahren kann auch auf Erwartungswerte wie z. B. die Population $\langle \sigma_z(t) \rangle$ angewendet werden. Dann spielt sich die Dynamik nur im positiven Zeitast ab, und alle Ladungen bilden zusammen einen neutralen Cluster. Damit ergibt sich für Erwartungswerte ein exponentielles Zerfallsgesetz, in welches sowohl System- als auch Badparameter eingehen. Für $\langle \sigma_z(t) \rangle$ beschreibt dieses exponentielle Zerfallsgesetz nicht nur den Bereich der inkohärenten Relaxation, sondern gilt auch im kohärenten Regime, in welchem es sich auf die Einhüllende der gedämpften Oszillationen bezieht.

In diesem Kapitel werden wir uns auf den inkohärenten Bereich konzentrieren, in welchem die Dynamik vollständig durch Übergangsraten beschrieben werden kann. Dazu muß die Kopplung an das Wärmebad, die Temperatur oder der Bias hoch genug sein. Diese Bedingungen sind typischerweise beim Elektrontransfer (ET) erfüllt. Wir werden die Abhängigkeit der Übergangsraten und damit der Zerfallskonstanten des exponentiellen Gesetzes von den System- und Badparametern für verschiedene Spektraldichten detailliert untersuchen und dabei den Schwerpunkt auf die Parameterbereiche legen, welche für den ET von besonderer Bedeutung sind. Dennoch sind viele Ergebnisse dieses Kapitels auch für weitere der in Abschnitt 2.3 dargestellten Systeme gültig.

Elektrontransferreaktionen spielen in vielen Bereichen der Biologie, Chemie und Physik eine zentrale Rolle [11, 55, 56, 57, 58]. Ein wichtiges Beispiel ist der ultraschnelle primäre ET-Schritt in Photosynthese-Zentren, welcher für die hohe Effizienz der Photosynthese verantwortlich ist. Die grundlegen-

den theoretischen Arbeiten zum Elektrontransfer gehen auf Marcus [59] und Levich [60] zurück. Sie haben in den fünfziger Jahren als erste erkannt, daß die Umgebung bei ET-Reaktionen eine zentrale Rolle einnimmt und behandelten deren Einfluß auf den elektronischen Freiheitsgrad im Rahmen der Linearen Antworttheorie. Als Umgebung verstehen wir beispielsweise den Solventen, in welchem sich der ET abspielt, aber auch interne Schwingungsmoden des Reaktionskomplexes. Der Transfer des Elektrons vom Donor- zum Akzeptorzustand ist mit einer Änderung der Bindungslängen und -winkel im Reaktionskomplex sowie einer Umordnung der Lösungsmittelmoleküle verbunden. Deshalb sind Reaktand und Produkt durch eine Barriere der Freien Energie voneinander getrennt, welche im klassischen Bereich nur mittels thermischer Aktivierung überwunden werden kann. Das Elektron kann nur dann vom Donor zum Akzeptor übergehen, wenn günstige Badfluktuationen diese beiden Zustände in Resonanz bringen.

Im klassischen Regime ist die Übergangsrate vom Donor zum Akzeptor durch zwei Faktoren bestimmt. Zum einen hängt die Rate über einen Boltzmannfaktor von der Aktivierungsenergie ab. Des weiteren tritt ein Vorfaktor auf, der die Tunnelwahrscheinlichkeit im Fall der Resonanz beschreibt. Dieser Faktor hängt von der Größe des Tunnelmatrixelements, d. h. vom Überlapp der beiden elektronischen Wellenfunktionen, ab. In vielen chemischen Reaktionen ist das Tunnelmatrixelement Δ größer als die typische Badfrequenz ω_c , und das Elektron kann der Bewegung der Kerne bzw. des Solventen rasch folgen. Dieser Fall wird als adiabatischer ET bezeichnet. In vielen biologischen Systemen hat man es hingegen mit großen Abständen zwischen Donor und Akzeptor zu tun, und die entsprechenden Tunnelmatrixelemente sind klein gegen ω_c [61]. In diesem Fall wird die Effizienz des Transfers durch die Größe des Tunnelmatrixelements bestimmt, und man spricht von nichtadiabatischem ET.

Verringert man nun die Temperatur in den quantenmechanischen Bereich, so kann der Übergang vom Donor zum Akzeptor nicht nur durch thermische Aktivierung, sondern auch mittels Tunneln der Badmoden durch die freie Energiebarriere erfolgen. Dieser Effekt hängt von der genauen Form der Spektraldichte des Bades ab und führt zu ausgeprägten quantenmechanischen Charakteristiken in den Übergangsraten. Das Auftreten dieser Quanteneffekte in ET-Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurde in den letzten Jahrzehnten wiederholt untersucht (siehe z. B. die Referenzen [62, 63, 64, 65, 66]). Dennoch ist der Übergang von quantenmechanischem zu klassischem Verhalten bisher nicht in analytischer Form beschrieben worden.

In den folgenden Kapiteln sollen die quantenmechanischen Eigenschaften der Übergangsrate für verschiedene Spektraldichten studiert werden. Die ausgeprägtesten Effekte sind dabei die Verschiebung des Ratenmaximums zu

einem niedrigeren Wert des Bias als im klassischen Fall sowie die Asymmetrie der Rate um ihr Maximum. Des Weiteren soll die allmähliche Auslöschung der Quanteneffekte mit steigender Temperatur quantitativ untersucht werden. Wir beschränken uns dabei auf den nichtadiabatischen ET, den wir im Rahmen des Spin-Boson-Modells behandeln. In Abschnitt 4.1 wird erörtert, in wie weit dieses Modell eine realistische Beschreibung eines ET-Systems darstellt. In Abschnitt 4.2 wird die Übergangsrates im klassischen Regime behandelt. Daran anschließend sollen die quantenmechanischen Eigenschaften der Rate diskutiert werden. Die Basis dazu bildet der Golden-Rule-Ausdruck für die Rate, welcher in Abschnitt 4.3 vorgestellt und diskutiert wird. Der Fall Ohmscher Dissipation, in welchem die Rate im Quantenregime in analytischer Form dargestellt werden kann, soll in Abschnitt 4.4 behandelt werden. Besondere Beachtung schenken wir dabei dem Fall großer Biasenergien zwischen Donor und Akzeptor. Diese Situation ist bisher bei tiefen Temperaturen abgesehen von einigen numerischen Ergebnissen in Ref. [68] nicht systematisch untersucht worden. Anschließend betrachten wir die Rate für nichtohmsche Spektraldichten im Rahmen der Steepest-Descent-Näherung. In Abschnitt 4.5 werden die Unterschiede zwischen dem Ohmschen, dem subohmschen und dem superohmschen Fall für $T = 0$ diskutiert. Der Abschnitt 4.6 ist dann einer analytischen Beschreibung des Übergangs von quantenmechanischem zu klassischem Verhalten gewidmet. Dabei wird der Fall kleiner Energiedifferenzen zwischen Donor und Akzeptor genauso behandelt wie der Fall großer Energiedifferenzen, in welchem die ausgeprägtesten Quanteneffekte auftreten. Die in diesem Abschnitt erhaltenen Steepest-Descent-Resultate werden wir mit einer exakten numerischen Integration der Golden-Rule-Rate vergleichen. Abschließend untersuchen wir in Abschnitt 4.7 den Einfluß der hochfrequenten Badmoden auf die Übergangsrates. Dazu vergleichen wir einige Spektraldichten, die im Niederfrequenzbereich dasselbe Verhalten zeigen und sich lediglich für hohe Frequenzen voneinander unterscheiden.

4.1 Das Modell

In diesem Kapitel soll der Elektrontransfer im Rahmen des Spin-Boson-Modells, Gl. (2.10), behandelt werden. Selbstverständlich ist dieses Modell eine starke Vereinfachung für die komplizierten Verhältnisse innerhalb größerer Moleküle, und es kann in der Regel auch keine zufriedenstellenden quantitativen Ergebnisse für konkrete Reaktionen liefern. Aufgrund seiner Einfachheit läßt es aber analytische Berechnungen zu, welche Einblicke in die Mechanismen des ET liefern, die in ihren Grundzügen auch für kompliziertere Modelle gültig sind.

Im folgenden soll skizziert werden, wie ein realistisches ET-System auf das Spin-Boson-Modell reduziert werden kann. Diese Prozedur ist in Ref. [57] näher ausgeführt. Das betrachtete System bestehe aus dem Reaktionskomplex, welcher selbst viele nukleare Freiheitsgrade enthalten kann, sowie dem Solventen. All jene Freiheitsgrade innerhalb des Solventen und des Reaktionskomplexes, welche nur schwach mit dem elektronischen Freiheitsgrad wechselwirken, spielen die Rolle eines Wärmebades. Die Normalmoden des Wärmebades können dann in harmonischer Näherung behandelt werden und sind bilinear an die Elektronvariable gekoppelt. Ein solches Wärmebad ist durch die spektrale Dichte (1.15) vollständig charakterisiert. Diejenigen Freiheitsgrade innerhalb des Solventen und des Reaktionskomplexes aber, welche stark mit dem elektronischen Freiheitsgrad wechselwirken und folglich nicht in der obigen Weise absepariert werden können, bilden eine im allgemeinen mehrdimensionale Hyperfläche der potentiellen Energie (*potential energy surface*, PES). Jeder elektronische Zustand (wir wollen von zwei elektronischen Zuständen, dem Donor sowie dem Akzeptor, ausgehen) ist dabei bei Vernachlässigung der elektronischen Kopplung durch seine eigene *diabatische* PES charakterisiert. Die elektronische Kopplung führt nun dazu, daß sich die beiden PES in der Nähe ihrer Schnittpunkte abstoßen (Landau-Zener-Mechanismus). Auf diese Weise entstehen zwei neue *adiabatische* PES (Vgl. Abb. 4.2), von welchen die tieferliegende den Reaktand und das Produkt in kontinuierlicher Weise verbindet. Der Abstand zwischen den beiden PES, die adiabatische Aufspaltung, ist dabei ein Maß für die Stärke der elektronischen Kopplung. In vielen Fällen ist die adiabatische Aufspaltung groß genug, damit für die Beschreibung des ET die Betrachtung der tieferliegenden PES genügt. Der ET erfolgt durch thermische Anregung über die Barriere oder durch Tunneln durch die Barriere entlang des Pfades minimaler Energie. Alle Freiheitsgrade der PES, die hochfrequent im Vergleich zum elektronischen Tunnelmatrixelement sind, sind dabei praktisch von der ET-Reaktion entkoppelt und können sukzessiv absepariert werden. Die PES kann schließlich durch ein eindimensionales effektives Potential ersetzt werden, dessen Parameter durch die abseparierten Moden renormiert wurden. Das verbleibende Problem ist also das Tunneln eines Teilchens in einem eindimensionalen Doppelmuldenpotential in Gegenwart eines Wärmebades. Das Niederenergieverhalten dieses System läßt sich nun aber wie in Abschnitt 2.1 dargestellt durch ein dissipatives Zweizustandssystem beschreiben. Damit sind wir beim Spin-Boson-Modell angelangt, welches die Basis der folgenden Untersuchungen bilden soll.

In vielen realistischen Situationen ist die beschriebene Reduktion der PES auf ein effektives eindimensionales Potential nicht möglich. In solchen Fällen ist eine mehrdimensionale Behandlung der PES unerlässlich. Die entsprechen-

den numerischen Rechnungen sind allerdings sehr aufwendig, so daß generell nur eine begrenzte Anzahl von Freiheitsgraden sowie vereinfachte Potentialformen behandelt werden können.

Wir wollen den Spin-Boson-Hamiltonian (2.10) in diesem Kapitel in der Form

$$H = -\frac{\hbar}{2}(\Delta\sigma_x + \epsilon\sigma_z) + \sum_{\alpha} \left[\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2}m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2x_{\alpha}^2 \right] - \alpha\mathcal{E}\sigma_z \quad (4.1)$$

darstellen. Die Donor- und Akzeptorzustände sind die Eigenzustände von σ_z zu den Eigenwerten -1 und $+1$. Der Donor liegt um die als positiv angenommene Biasenergie $\hbar\epsilon$ höher als der Akzeptor. Übergänge zwischen diesen beiden Zuständen werden durch die elektronische Kopplung $\hbar\Delta$ induziert. Die Elektronvariable σ_z ist linear an die kollektive Badmode

$$\alpha\mathcal{E} = \frac{a}{2} \sum_{\alpha} c_{\alpha}x_{\alpha} \quad (4.2)$$

gekoppelt. Dabei kann \mathcal{E} als fluktuierende dynamische Polarisierung aufgefaßt werden, und a ist das Dipolmoment. Der Einfluß des Bades wird vollständig durch die spektrale Dichte (1.15) beschrieben. Bei sogenannten *Outer sphere* ET-Reaktionen wird die Dynamik durch Fluktuationen im Solventen kontrolliert, die einen großen Frequenzbereich abdecken. Die Spektraldichte ist dann eine kontinuierliche Funktion der Frequenz. Um eine solche Umgebung zu modellieren, wählen wir im folgenden spektrale Dichten, die sich für niedrige Frequenzen durch ein Potenzgesetz beschreiben lassen, und für hohe Frequenzen durch einen exponentiellen Cutoff abgeschnitten werden. Dieser Fall wird gerade durch die normierte Spektaldichte (2.36) beschrieben.

Viele der nachfolgenden Ergebnisse sind allerdings nicht nur für die spezielle Form (2.36) gültig. Aus diesem Grund werden wir in Abschnitt 4.7 auf zwei weitere Spektraldichten eingehen, die sich für hohe Frequenzen von der Form (2.36) unterscheiden: zum einen betrachten wir eine Ohmsche Spektraldichte mit Debye-Cutoff, und zum anderen eine Ohmsche Spektraldichte mit exponentiellem Cutoff, welcher eine diskrete Mode überlagert ist.

4.2 Klassische Behandlung des ET

Betrachten wir zuerst die Übergangsraten zwischen den beiden Zuständen im klassischen Regime. In diesem Fall kann die Freie Energiebarriere zwischen Donor und Akzeptor nur durch thermische Aktivierung überwunden werden. Bezeichnet man die Freie Aktivierungsenergie für diesen Prozeß mit $F_{D \rightarrow A}$,

so ist die Vorwärtsrate k^+ durch einen Boltzmann-Faktor $\exp(-\beta F_{D \rightarrow A})$ sowie einen Vorfaktor ν , welcher als Anlauffrequenz interpretiert werden kann, bestimmt. Man erhält dann das Arrhenius-Gesetz

$$k^+ = \nu \exp(-\beta F_{D \rightarrow A}) . \quad (4.3)$$

Für die Rückwärtsrate vom Akzeptor zum Donor gilt analog

$$k^- = \nu \exp(-\beta F_{A \rightarrow D}) . \quad (4.4)$$

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie betrachten wir die diabatischen Zustände, d. h. die Eigenzustände des Gesamtsystems für $\Delta = 0$. Wenn das Elektron den Zustand $\sigma_z = \pm 1$ besetzt, liegt die Gleichgewichtslage des Badoszillators α bei $x_\alpha^\pm = \pm ac_\alpha^2/2m_\alpha\omega_\alpha^2$. Als klassische Reorganisationsenergie bezeichnet man nun die Energie, die benötigt wird, um bei festgehaltenem Elektron ($\Delta = 0$) alle Badoszillatoren aus ihrer augenblicklichen Gleichgewichtslage in diejenige Gleichgewichtslage auszulenken, die dem jeweils anderen Elektronenzustand entspricht,

$$\hbar\Lambda_{\text{cl}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 (x_{\alpha}^{+} - x_{\alpha}^{-})^2 \quad (4.5)$$

$$= \frac{a^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{c_{\alpha}^2}{m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2} = \hbar \int_0^{\infty} d\omega \frac{G(\omega)}{\omega} . \quad (4.6)$$

In der letzten Zeile wurde dabei die Definition der Spektraldichte, Gl. (1.15), und die Umnormierung $G(\omega) = a^2 J(\omega)/\pi\hbar$ verwendet. Für eine Spektraldichte der Form (2.36) erhält man für Λ_{cl} den Ausdruck

$$\Lambda_{\text{cl}} = 2\delta_s \Gamma(s) (\omega_c/\omega_{\text{ph}})^{s-1} \omega_c . \quad (4.7)$$

Die Reorganisationsenergie ist die zentrale Energieskala des klassischen ET, und sie beschreibt den Einfluß der Umgebung auf die Dynamik des Elektrons vollständig. Die Freien Energien des Akzeptor- bzw. Donorzustandes $\sigma_z = \pm 1$ sind schließlich durch

$$F_{\pm} = \mp \frac{\hbar\epsilon}{2} + \frac{1}{\hbar\Lambda_{\text{cl}}} \left(\mu\mathcal{E} \mp \frac{\hbar\Lambda_{\text{cl}}}{2} \right)^2 - \frac{\Lambda_{\text{cl}}}{4} \quad (4.8)$$

gegeben. Trägt man F_+ und F_- gegen die Badpolarisation \mathcal{E} auf, so erhält man sich schneidende Parabeln, die sogenannten *Marcus-Parabeln*. Diese sind in Abb. 4.1 für verschiedene Werte des Bias-Parameters ϵ dargestellt. Die Parabel auf der jeweils linken Seite beschreibt dabei den Donorzustand und

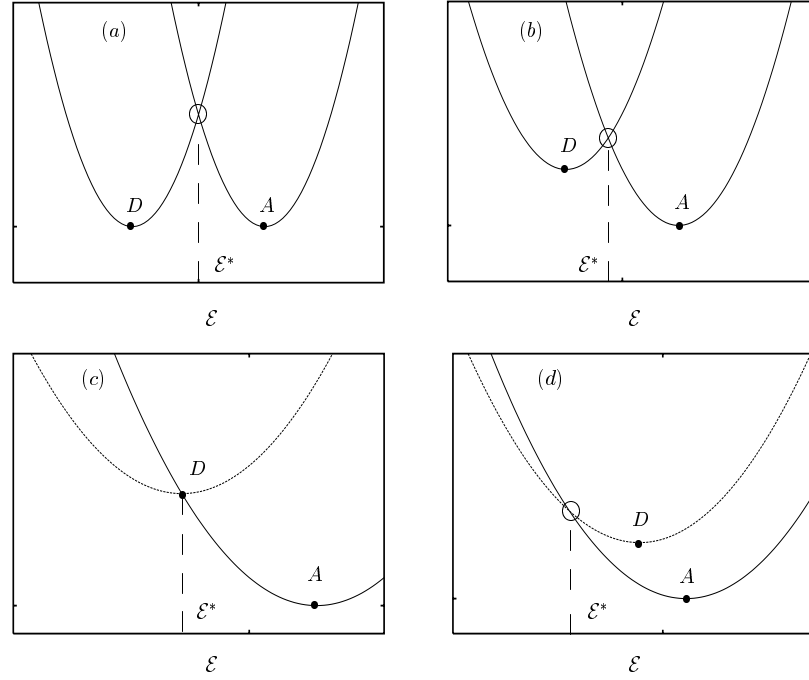


Abbildung 4.1: Die Freie Energie der diabatischen Zustände als Funktion der Badpolarisation \mathcal{E} (Marcus-Parabeln). Der Donor ist mit D , der Akzeptor mit A gekennzeichnet. (a) Symmetrischer Fall $\epsilon = 0$. (b) Normaler Bereich $\epsilon < \Lambda_{\text{cl}}$. (c) Aktivierungsloser Fall $\epsilon = \Lambda_{\text{cl}}$. (d) Invertierter Bereich $\epsilon > \Lambda_{\text{cl}}$.

hat ein Minimum bei $\mathcal{E}_- = -\hbar\Lambda_{\text{cl}}/2\mu$, während die Parabel rechts mit einem Minimum bei $\mathcal{E}_+ = \hbar\Lambda_{\text{cl}}/2\mu$ dem Akzeptorzustand zugeordnet ist. Der Schnittpunkt der Parabeln ist vom Bias abhängig und liegt bei $\mathcal{E}^* = -\hbar\epsilon/2\mu$. Da die Badfluktuationen langsam im Vergleich zum elektronischen Freiheitsgrad sind (Born-Oppenheimer-Näherung), erfolgt der elektronische Übergang nach dem Franck-Condon-Prinzip. Dieses besagt, daß sich die nukleare Koordinate \mathcal{E} während eines elektronischen Übergangs nicht ändert, d. h. daß die Übergänge von einer diabatischen Kurve zur anderen in Abb. 4.1 senkrecht verlaufen. Dieser Prozeß ist allerdings nur dann effektiv, wenn sich die Badpolarisation im sogenannten Landau-Zener Regime $\mathcal{E} \approx \mathcal{E}^*$ befindet. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß geeignete Badfluktuationen die elektronischen Niveaus in Resonanz bringen müssen. Die Aktivierungsenergien für einen Übergang vom Donor zum Akzeptor bzw. vom Akzeptor zum Donor sind durch

$$F_{D \rightarrow A}(\epsilon) = F_-(\mathcal{E}^*) - F_-(\mathcal{E}_+) = \hbar(\epsilon - \Lambda_{\text{cl}})^2/4\Lambda_{\text{cl}}, \quad (4.9)$$

$$F_{A \rightarrow D}(\epsilon) = F_+(\mathcal{E}^*) - F_+(\mathcal{E}_-) = \hbar(\epsilon + \Lambda_{\text{cl}})^2/4\Lambda_{\text{cl}} \quad (4.10)$$

gegeben. Im symmetrischen Fall $\epsilon = 0$ gilt $F_{D \rightarrow A} = F_{A \rightarrow D} = \hbar \Lambda_{\text{cl}}/4$, und die Vorwärts- und Rückwärtsraten sind gleich groß. Mit zunehmendem Bias verringert sich die Aktivierungsenergie relativ zum Donorzustand, und die Vorwärtsrate nimmt zu. Wenn die Biasenergie schließlich der klassischen Reorganisationsenergie entspricht, $\hbar \epsilon = \hbar \Lambda_{\text{cl}}$, ist die Aktivierungsenergie für den Vorwärtsprozeß gleich Null und die Rate ist maximal. Für einen noch größeren Bias nimmt die Aktivierungsenergie wieder zu und die Vorwärtsrate wird kleiner. Dieser Bereich ist das sogenannte invertierte Regime. Physikalisch bedeutet dies, daß das Produkt in einem vibronisch hoch angeregten Zustand erzeugt wird. Die Marcus-Theorie sagt also eine nichtmonotone Abhängigkeit der Rate von der Bias-Energie voraus. Die Beobachtung dieses charakteristischen Verhaltens in ET-Messungen hat zum Durchbruch dieser Theorie geführt.

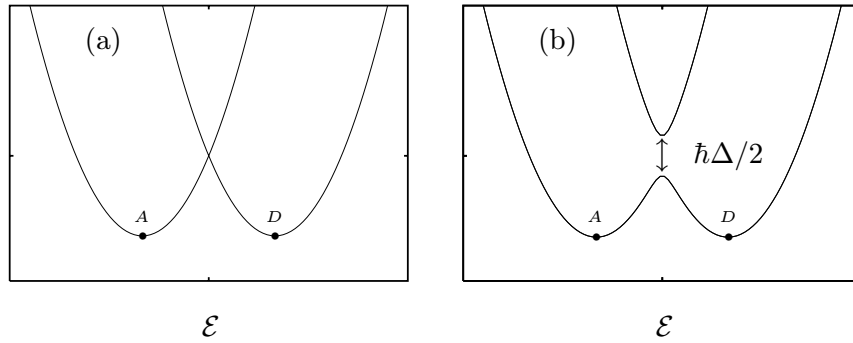


Abbildung 4.2: Freie Energie als Funktion der Badpolarisation bei $\epsilon = 0$. Donor und Akzeptor sind mit A bzw. D bezeichnet. (a) Diabatische Zustände $\Delta = 0$. (b) Endliches Δ . In diesem Fall wurde der Wert $\Delta = \Lambda_{\text{cl}}/16$ gewählt.

Während die Aktivierungsenergie mit Hilfe der diabatischen PES bestimmt werden kann, ist für die Abschätzung des Vorfaktors ν die Größe des Tunnelmatrixelements Δ von entscheidender Bedeutung. Bei endlichem Δ stoßen sich die diabatischen PES in der Umgebung ihres Schnittpunktes \mathcal{E}^* ab, und es bilden sich zwei neue PES, deren Abstand in etwa $\hbar \Delta / 2$ beträgt. Dies ist in Abb. 4.2 illustriert. Übergänge von einer PES zur anderen können nur innerhalb des Landau-Zener-Regimes $\mathcal{E} \approx \mathcal{E}^*$ geschehen, dessen Breite

$$l_{\text{LZ}} = \hbar \Delta / |f_+ - f_-| \quad (4.11)$$

ebenfalls mit steigendem Δ zunimmt. Dabei bezeichnen f_+ und f_- die Steigungen der diabatischen PES für $\sigma_z = \pm 1$ an ihrem Schnittpunkt \mathcal{E}^* . Die

Zeitskala typischer Badfluktuationen beträgt $\tau_c = 1/\omega_c$, so daß die Zeit für die Durchquerung der Landau-Zener-Region durch

$$\tau_{LZ} = \tau_c l_{LZ}/\mathcal{E}_+ = \Delta/\Lambda_{cl}\omega_c \quad (4.12)$$

gegeben ist. Die typische Zeitskala für einen elektronischen Übergang beträgt dagegen $\tau_{el} = 1/\Delta$. Das Verhältnis dieser Zeiten bestimmt nun die Art des Übergangs und wird als Adiabazitätsparameter bezeichnet,

$$p = \tau_{LZ}/\tau_{el} = \Delta^2/\Lambda_{cl}\omega_c. \quad (4.13)$$

Im Fall $p \ll 1$ spricht man von nichtadiabatischem ET. In diesem Fall ist das elektronische Tunnelmatrixelement so klein, daß das System die Landau-Zener-Region in der Regel ohne Tunnelprozeß durchquert. Es sind also im allgemeinen mehrere Anläufe nötig, bis das Elektron tunnelt. In diesem Regime kann der Frequenzfaktor ν durch Störungstheorie in Δ (Golden-Rule) berechnet werden, und man erhält für die Rate [60, 69]

$$k_{GR}^+(T, \epsilon) = \frac{\Delta^2}{4} \sqrt{\frac{\pi\hbar\beta}{\Lambda_{cl}}} \exp \left\{ -\frac{\hbar\beta}{4\Lambda_{cl}}(\epsilon - \Lambda_{cl})^2 \right\}. \quad (4.14)$$

Der Fall $p \gg 1$ wird als adiabatischer ET bezeichnet. Diese Situation wurde in der ursprünglichen Arbeit von Marcus [59] betrachtet. Das elektronische Tunnelmatrixelement Δ ist dann so groß, daß jede Durchquerung des Landau-Zener-Regimes mit Tunnelprozessen verknüpft ist. Das System bewegt sich dann ausschließlich auf der tiefer liegenden PES. Im Rahmen der klassischen Transition State Theorie erhält man eine Δ -unabhängige Rate,

$$k_{TST}^+(T, \epsilon) = \frac{\Lambda_{cl}\omega_c}{4\pi} \sqrt{\frac{\pi\hbar\beta}{\Lambda_{cl}}} \exp \left\{ -\frac{\hbar\beta}{4\Lambda_{cl}}(\epsilon - \Lambda_{cl})^2 \right\}. \quad (4.15)$$

Durch eine systematische Störungstheorie in Δ ist es möglich, den Übergang zwischen diesen beiden Grenzfällen analytisch zu untersuchen [66, 67]. Man erhält

$$k^+(T, \epsilon) = \frac{\Delta^2}{4} \frac{1}{1 + \pi\Delta^2/\Lambda_{cl}\omega_c} \sqrt{\frac{\pi\hbar\beta}{\Lambda_{cl}}} \exp \left\{ -\frac{\hbar\beta}{4\Lambda_{cl}}(\epsilon - \Lambda_{cl})^2 \right\}. \quad (4.16)$$

Dieses Resultat reproduziert die beiden obigen Grenzwerte korrekt.

Fassen wir die Eigenschaften der Rate im klassischen Regime zusammen. Der Einfluß der Umgebung wird im klassischen Regime durch lediglich einen Parameter, die klassische Reorganisationsenergie, beschrieben. Die genaue Form der spektralen Dichte spielt dabei keine Rolle, lediglich der Wert des

Integrals in Gl. (4.6) ist von Belang. Die Rate ist eine nichtmonotone Funktion des Bias. Wenn die Biasenergie der Reorganisierungsenergie entspricht, $\epsilon = \epsilon^* = \Lambda_{\text{cl}}$, ist der Transfer aktivierungslos und die Rate nimmt ihr Maximum an. Die Temperaturabhängigkeit der Rate ist dann nur gering, $k^+ \propto T^{-1/2}$. Des weiteren ist die Rate als Funktion des Bias symmetrisch um ϵ^* , und die Breite der Gauß-Verteilung nimmt mit der Temperatur zu.

Für tiefe Temperaturen muß die Badpolarisation als quantenmechanische Variable behandelt werden. Abgesehen von thermischer Aktivierung kann der Übergang vom Donor zum Akzeptor dann auch durch Tunneln der Badmoden durch die freie Energiebarriere erfolgen. Dieser kollektive Tunnelprozeß wird als nukleares Tunneln bezeichnet und ist abhängig von den Eigenschaften des Bades, d. h. von der spektralen Dichte $G(\omega)$.

In den folgenden Kapiteln sollen die quantenmechanischen Eigenschaften der Rate untersucht werden. Dabei beschränken wir uns auf den nichtadiabatischen ET, in welchem die elektronische Kopplung in Störungstheorie behandelt werden kann. Von besonderem Interesse sind dabei zwei Aspekte. Zum einen stellt sich die Frage, wie die quantenmechanischen Eigenschaften der Rate von der genauen spektralen Dichte abhängen. Zum andern soll das allmähliche Verschwinden dieser Effekte mit steigender Temperatur quantitativ untersucht werden.

4.3 Die Golden-Rule-Rate

Für genügend starke Kopplung, hohe Temperaturen oder hohen Bias relaxiert das Zweizustandssystem inkohärent, d. h. es nähert sich dem Gleichgewichtszustand exponentiell schnell an. In diesem Fall kann die Dynamik vollständig durch Übergangsraten beschrieben werden. Ein Ausdruck für die quantenmechanische Rate kann nun direkt aus den in Abschnitt 3.1 angegebenen formal exakten Reihenentwicklungen für die Population abgeleitet werden. Da das System im inkohärenten Regime im wesentlichen entlang der Diagonalen der reduzierten Dichtematrix propagiert, kann zur Vereinfachung dieser Entwicklungen die Non-Interacting-Blip-Approximation (NIBA) herangezogen werden [8, 5]. Dabei nimmt man an, daß sich das System immer nur für kurze Zeit in einem Blip aufhält und die einzelnen Blips durch lange Sojourns voneinander getrennt sind. Dann können in dem Wechselwirkungsfaktor G_n , Gl. (2.27), die Intrablip-Wechselwirkungen $\Lambda_{j,k}$ vernachlässigt werden. Da der Imaginärteil des Influenzkerns $Q''(z)$, Gl. (2.35) bzw. (2.38), für lange Zeiten gegen eine Konstante strebt, genügt es weiterhin, in dem Faktor H_n , Gl. (2.31), nur die Wechselwirkung eines Sojourns mit dem direkt darauf folgenden Blip zu betrachten, $X_{j,k} = Q''_{2j,2k+1} \delta_{j,k+1}$. Mit diesen Näherun-

gen faktorisieren die Integrale in den Entwicklungen (3.11) und (3.12) für den Erwartungswert $\langle \sigma_z(t) \rangle$, und die Reihen können leicht aufsummiert, vgl. Ref. [5, 8]. Im betrachteten Parameterbereich erhält man das exponentielle Zerfallsgesetz

$$\langle \sigma_z(t) \rangle = [1 - \tanh(\hbar\beta\epsilon/2)] e^{-\Gamma t} + \tanh(\hbar\beta\epsilon/2). \quad (4.17)$$

Die Zerfallskonstante

$$\Gamma(\epsilon) = k^+(\epsilon) + k^-(\epsilon) = \Delta^2 \int_0^\infty dt e^{-Q'(t)} \cos[Q''(t)] \cos(\epsilon t) \quad (4.18)$$

ist dabei die Summe aus der Vorwärtsrate $k^+(\epsilon)$ und der Rückwärtsrate $k^-(\epsilon) = k^+(-\epsilon)$ mit

$$k^+(\epsilon) = \frac{\Delta^2}{2} \int_0^\infty dt e^{-Q'(t)} \cos[\epsilon t - Q''(t)] = \frac{\Delta^2}{4} \int_{-\infty}^\infty dz e^{i\epsilon z - Q(z)}. \quad (4.19)$$

In der zweiten Form haben wir die Rate $k^+(\epsilon)$ als Kontourintegral in der komplexen Zeitebene z dargestellt. Dieser Ausdruck wird auch als Golden-Rule-Rate bezeichnet.¹ Der Influenzkern $Q(z)$, Gl. (2.35), ist wie in Abschnitt 2.5 beschrieben analytisch im Streifen $0 \geq \text{Im } z > -\hbar\beta$ und erfüllt die Symmetrieeigenschaften $Q(-z - i\hbar\beta) = Q(z)$. Deshalb können wir die Integrationskontour in Gl. (4.19) beliebig innerhalb dieses Streifens verschieben. Wir können zum Beispiel eine Kontour \mathcal{C}_τ mit einem konstanten negativen Imaginärteil τ mit $0 \leq \tau < \hbar\beta$ wählen. Dies ist in Abb. 4.3 illustriert. Setzt man z. B. $\tau = \hbar\beta/2$ und $z = t - i\hbar\beta/2$, so kann die Rate (4.19) auch in der Form

$$k^+(\epsilon) = \frac{\Delta^2}{4} e^{\hbar\beta\epsilon/2} \int_{-\infty}^\infty dt e^{i\epsilon t} e^{-X(t)} = \frac{\Delta^2}{2} e^{\hbar\beta\epsilon/2} \int_0^\infty dt \cos(\epsilon t) e^{-X(t)} \quad (4.20)$$

geschrieben werden [71]. Die verschobene Funktion $X(t)$ ist durch Gl. (2.37) gegeben und ist reell und symmetrisch in der Zeit t . In dieser Darstellung kann die detaillierte Bilanz zwischen der Vorwärtsrate $k^+(\epsilon)$ und der Rückwärtsrate $k^-(\epsilon)$ direkt abgelesen werden,

$$k^+(\epsilon) = e^{\hbar\beta\epsilon} k^-(\epsilon). \quad (4.21)$$

¹Diese Bezeichnung beruht darauf, daß Gl. (4.19) auch direkt mit Fermis Goldener Regel hergeleitet werden kann. Dabei wird das Elektron zunächst im Donorzustand festgehalten und soll sich im Gleichgewicht mit dem Bad befinden, d. h. die System-Bad-Kopplung wird in allen Ordnungen berücksichtigt. Im nichtadiabatischen Fall $\Delta \ll \omega_c$ kann die elektronische Kopplung Δ dann als kleine Störung betrachtet werden, welche in niedrigster Ordnung Störungstheorie zu der Übergangsrate (4.19) führt.

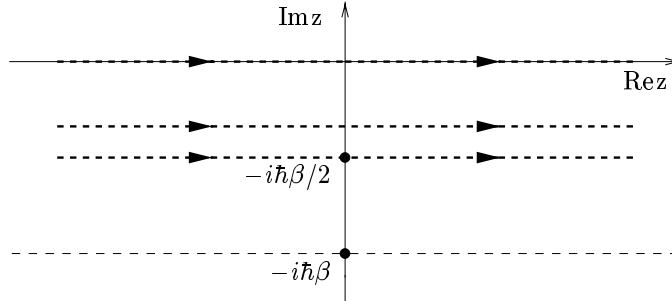


Abbildung 4.3: Die komplexe Zeitebene z mit drei möglichen Kontouren \mathcal{C}_τ .

Wie in Abschnitt 2.5 gesehen, können die Influenzkerne $Q(z)$ und $X(t)$ für eine Spektraldichte der Form (2.36) in analytischer Form angegeben werden, siehe Gl. (2.38) bzw. (2.39). Der in diesen Ausdrücken auftretende Temperaturparameter $\kappa = 1/\hbar\beta\omega_c$ nimmt im klassischen Bereich sehr große Werte $\kappa \gg 1$ an, wohingegen im Quantenregime $\kappa \ll 1$ gilt. Es sei darauf hingewiesen, daß sich der quantenmechanische Bereich für eine große Cutoff Frequenz ω_c bis zu recht hohen Temperaturen erstrecken kann. Umgekehrt kann der klassische Bereich im Falle eines niedrigen Cutoffs bis zu recht tiefen Temperaturen reichen.

Im klassischen Limes $\kappa \gg 1$ wird das Integral in Gl. (4.19) vom Kurzzeitbereich dominiert, und man kann anstatt Gl. (2.35) die klassische Form

$$Q_{\text{cl}}(z) = i\Lambda_{\text{cl}}z + (\Lambda_{\text{cl}}/\hbar\beta)z^2 \quad (4.22)$$

verwenden. Als Entwicklungskoeffizient tritt dabei die klassische Reorganisationsfrequenz Λ_{cl} , Gl. (4.6) bzw. (4.7), auf. Mit der Form (4.22) vereinfacht sich die Berechnung der Rate (4.19) zu einer Gauß-Integration, und man erhält die klassische Rate im nichtadiabatischen Grenzfall, Gl. (4.14).

Im allgemeinen ist es dagegen nicht möglich, die Integrationen in Gl. (4.19) und (4.20) in analytischer Form durchzuführen. Im Quantenregime ist dies lediglich im Ohmschen Fall $s = 1$ möglich. Für nichtohmsche spektrale Dichten sowie im Übergangsbereich zwischen Quanten- und klassischem Regime werden wir die betreffenden Integrale näherungsweise in Steepest Descent berechnen. Dazu wählt man aus der Kontourenschar \mathcal{C}_τ (Vgl. Abb. 4.3) diejenige, welche durch den stationären Punkt des Integranden $z_s = -i\tau_s$ geht. Die Integrationskontour verläuft dann durch einen Sattelpunkt in der Rich-

tung des steilsten Anstiegs bzw. Abfalls (Steepest Descent).² Setzt man

$$F(z) = Q(z) - i\epsilon z, \quad (4.23)$$

so ist der stationäre Punkt durch die transzendente Gleichung

$$F'(z_s) = 0 \quad (4.24)$$

festgelegt. Entwickelt man nun $F(z)$ um z_s bis zur zweiten Ordnung,

$$F(z) = F(z_s) + \frac{1}{2}F''(z_s)(z - z_s)^2 + \mathcal{O}[(z - z_s)^4], \quad (4.25)$$

so reduziert sich die Berechnung des Integrals (4.19) wiederum auf eine Gauß-Integration. Die Rate in Steepest Descent ist dann durch

$$k^+(T, \epsilon) = \frac{\Delta^2}{4} \left(\frac{2\pi}{F''(z_s)} \right)^{1/2} \exp[-F(z_s)] \quad (4.26)$$

gegeben. Die Größen $F(z_s)$ und $F''(z_s)$ sind positiv und reell. Der Term $\beta^{-1}F(z_s)$ spielt die Rolle einer quantenmechanischen (Freien) Aktivierungsenergie, wohingegen die Größe $F''(z_s)$ quantenmechanische Korrekturen im Vorfaktor beschreibt.

Die führende Korrektur zum Ausdruck (4.26) rührt vom Term vierter Ordnung in Gl. (4.25) her. Dieser Beitrag ist klein, wenn die Bedingung

$$Q^{IV}(z_s)/8[Q''(z_s)]^2 \ll 1 \quad (4.27)$$

erfüllt ist. Dies ist immer dann der Fall, wenn der Energieaustausch zwischen System und Umgebung von Multiphonon-Emissionsprozessen dominiert wird.

Bei verschwindendem Bias vereinfacht sich die transzendente Gleichung (4.24) zu $Q'(z_s) = 0$. Mit der allgemeinen Form von $Q(z)$, Gl. (2.35), erhält man für den stationären Punkt den Wert $z_s = -i\hbar\beta/2$. Erhöht man nun vom Wert Null ausgehend den Bias, so bewegt sich der stationäre Punkt auf der imaginären Achse von $z = -i\hbar\beta/2$ weg in Richtung $z = 0$. Die transzendente Gleichung (4.24) ist dabei im allgemeinen (für $T \neq 0$) nicht in geschlossener Form lösbar, und man muß gewisse Näherungen für $Q(z)$ annehmen. Der stationäre Punkt erreicht schließlich den Ursprung $z_s = 0$, wenn der Bias gleich der klassischen Reorganisierungsfrequenz ist, $\epsilon = \Lambda_{\text{cl}} = -iQ'(0)$.

Im klassischen Regime $\hbar\beta\omega_c \ll 1$ fallen die Punkte $z = -i\hbar\beta/2$ und $z = 0$ praktisch zusammen. Die Entwicklung (4.22) um $z = 0$, die im klassischen Fall verwendet wird, und der daraus folgende klassische Ratenausdruck (4.14) gelten also für jeden Wert des Bias.

²Diese Kontour erhält man unmittelbar, wenn man Gl. (4.19) nicht mit der Golden-Rule-Formel, sondern der Im F -Methode herleitet [5]. Dabei ist τ_s die Breite eines Bounce (Kink Anti-Kink Paar) in Imaginärzeit. Die Äquivalenz dieser unterschiedlichen Ansätze folgt aus den analytischen Eigenschaften der Funktion $Q(z)$.

4.4 Der Ohmsche Fall im Quantenregime

Im Ohmschen Fall $s = 1$ nimmt die spektrale Dichte (2.36) die Form

$$G(\omega) = 2K \omega e^{-\omega/\omega_c} \quad (4.28)$$

an. Die Funktionen $Q(z)$ und $X(t)$ sind in diesem Fall durch Gl. (2.40) und (2.41) gegeben, und für tiefe Temperaturen gilt Gl. (2.42). Im Scaling-Limes $\omega_c|z| \gg 1$ gelangen wir schließlich zu den Formen (2.43) und (2.44). Diese Näherung ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn der Beitrag des Bereichs $|z| \leq 1/\omega_c$ zum Integral (4.19) vernachlässigt werden kann. Dies ist dann der Fall, wenn der stationäre Punkt des Integranden außerhalb dieses Bereiches liegt. Wie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurde, ist diese Bedingung nur für einen schwachen Bias $\epsilon \ll \Lambda_{cl}$ erfüllt. Für einen Bias in der Größenordnung von Λ_{cl} kann die Scaling-Form dagegen nicht verwendet werden.

Mit der Scaling-Form (2.44) kann das Integral in Gl. (4.20) in analytischer Form berechnet werden [8, 5]. Man erhält den bekannten Ausdruck für die Ohmsche Rate im Bereich $k_B T, \hbar\epsilon \ll \hbar\omega_c$,

$$k^+(T, \epsilon) = \frac{\Delta^2}{4\omega_c} \left(\frac{\hbar\beta\omega_c}{2\pi} \right)^{1-2K} \frac{|\Gamma(K + i\hbar\beta\epsilon/2\pi)|^2}{\Gamma(2K)} e^{\hbar\beta\epsilon/2}. \quad (4.29)$$

Für $\hbar\beta\epsilon \ll 1$ vereinfacht sich dies auf

$$k^+(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{\Gamma(K)}{\Gamma(K + \frac{1}{2})} \frac{\Delta^2}{\omega_c} \left(\frac{k_B T}{\pi\hbar\omega_c} \right)^{2K-1} = \frac{\sqrt{\pi}\Delta_r}{4} \frac{\Gamma(K)}{\Gamma(K + \frac{1}{2})} \left(\frac{k_B T}{\pi\hbar\Delta_r} \right)^{2K-1} \quad (4.30)$$

mit dem in Gl. (2.16) definierten reduzierten Matrixelement Δ_r . Für hohe Temperaturen wird die Rate also vom Bias unabhängig. Während dieser Ausdruck für $K > 1$ auch im Limes $T \rightarrow 0$ konvergiert, muß für $K < 1$ die Temperatur genügend hoch sein. Im entgegengesetzten Grenzfall $\hbar\beta\epsilon \gg 1$ erhalten wir dagegen

$$k^+(\epsilon) = \frac{\pi}{2\Gamma(2K)} \frac{\Delta^2}{\omega_c} \left(\frac{\epsilon}{\omega_c} \right)^{2K-1} = \frac{\pi}{2\Gamma(2K)} \Delta_r \left(\frac{\epsilon}{\Delta_r} \right)^{2K-1}, \quad (4.31)$$

und die Rate wird von der Temperatur unabhängig. Auch dieser Ausdruck konvergiert für $K > 1$ im Limes $\epsilon \rightarrow 0$, während für $K < 1$ der Bias groß genug sein muß. Es sei darauf hingewiesen, daß die Rate (4.29) ursprünglich in der Darstellung (4.19) mit Gl. (2.43) hergeleitet wurde [73, 74, 75]. In dieser

Darstellung scheint das auftretende Integral allerdings nur für $K \leq \frac{1}{2}$ zu existieren, da der Integrand im Ursprung singulär ist. Aufgrund der analytischen Eigenschaften von $Q(z)$ kann die Integrationskontour aber verschoben werden, und der Ausdruck (4.29) gilt für allgemeine $K \geq 0$. Durch Verwendung der Darstellung (4.20) wurde dies implizit berücksichtigt.

Wenden wir uns nun dem Fall eines großen Bias zu. Ist der Bias von derselben Größenordnung wie ω_c , so trägt der Bereich $|z| \leq 1/\omega_c$ entscheidend zum Wert der Rate (4.19) bei, und die Scaling-Form (2.43) bzw. (2.44) kann nicht angewendet werden. Mit dem allgemeineren Ausdruck (2.42) kann das Integral in Gl. (4.19) für endliche Temperaturen allerdings nicht in analytischer Form ausgewertet werden. Dieses ist lediglich im Fall $T = 0$ möglich, in welchem sich Gl. (2.42) zu $Q(z) = 2K \ln(1 + i\omega_c z)$ vereinfacht. Dann erhält man [75, 76]

$$k^+(T = 0, \epsilon) = \frac{\pi}{2\Gamma(2K)} \frac{\Delta^2}{\omega_c} \left(\frac{\epsilon}{\omega_c} \right)^{2K-1} e^{-\epsilon/\omega_c}. \quad (4.32)$$

Der Beitrag des Bereichs $|z| \leq 1/\omega_c$ wird durch den Faktor $e^{-\epsilon/\omega_c}$ wiedergegeben. Für einen kleinen Bias $\epsilon \ll \omega_c$ ist dieser Faktor ungefähr gleich eins, und Gl. (4.32) ist äquivalent zur Scaling Rate (4.31). Für einen größeren Bias wird der Faktor $e^{-\epsilon/\omega_c}$ jedoch wichtig und führt zu einem Abklingen der Rate. Für $K > \frac{1}{2}$ hat die Rate ein Maximum, wenn der Bias den Wert $\epsilon^* = (2K - 1)\omega_c = \Lambda_{cl} - \omega_c$ annimmt. Dabei haben wir die Reorganisationsfrequenz (4.7) im Ohmschen Fall, $\Lambda_{cl} = 2K\omega_c$, eingesetzt. Das Ratenmaximum liegt also bei einem niedrigeren Bias als im klassischen Fall, in welchem $\epsilon^* = \Lambda_{cl}$ gilt. Diese Verschiebung ist eine Folge des Tunnelns der Badmoden durch die Barriere der Freien Energie. Die relative Verschiebung $\omega_c/\Lambda_{cl} = 1/2K$ ist umso kleiner, je höher die Kopplungskonstante ist.

Für $K \leq \frac{1}{2}$ ist die Rate (4.32) dagegen eine monoton fallende Funktion des Bias, und es existiert kein Ratenmaximum. Für nicht zu starken Bias tritt für $K \leq \frac{1}{2}$ allerdings kohärentes Tunneln auf, so daß eine Ratenbeschreibung nicht sinnvoll ist.

Im Fall endlicher Temperaturen kann der Beitrag des Bereichs $|z| \leq 1/\omega_c$ zum Integral (4.19) nicht in analytischer Form angegeben werden. Es ist allerdings möglich, die exakte Tieftemperaturentwicklung für einen beliebigen Wert des Bias anzugeben. Dazu schreiben wir Gl. (2.42) in der Form $Q(z) = 2K \ln(1 + i\omega_c z) + \delta Q(z)$. Der temperaturabhängige Anteil $\delta Q(z)$ kann nun im Bereich $K k_B T \ll \hbar \epsilon$ nach Potenzen von $(z/\hbar\beta)^2$ entwickelt werden,

$$\delta Q(z) = K \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{z}{\hbar\beta} \right)^2 + \mathcal{O} \left[\left(\frac{z}{\hbar\beta} \right)^4 \right]. \quad (4.33)$$

Setzt man diese Potenzreihenentwicklung in das Ratenintegral (4.19) ein, so kann jeder Term in der Entwicklung von $\exp[-\delta Q(z)]$ durch geeignete Differentiation nach dem Bias generiert werden. Im Prinzip kann damit die vollständige Tieftemperaturentwicklung aus Gl. (4.32) abgeleitet werden. In führender Ordnung erhält man

$$k^+(T, \epsilon) = \exp \left[K \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{1}{\hbar\beta} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \epsilon^2} \right] k^+(T=0, \epsilon) \quad (4.34)$$

$$= k^+(T=0, \epsilon) \exp \left\{ \frac{\pi^2}{3} \frac{K}{(\hbar\beta)^2} \left[-\frac{2K-1}{\epsilon^2} + \left(\frac{1}{\omega_c} - \frac{2K-1}{\epsilon} \right)^2 \right] \right\}. \quad (4.35)$$

Der exponentielle Korrekturfaktor ist von der Form $\exp(aT^2)$, und der Vorfaktor a kann je nach Parameterbereich positiv oder negativ sein. Die Rate bei tiefen aber endlichen Temperaturen liegt also abhängig vom Bias über oder unter der Rate für $T=0$. Der Beitrag $1/\omega_c$ in der runden Klammer stammt aus dem Bereich $|z| \leq 1/\omega_c$. Wenn der Bias deutlich kleiner als $(2K-1)\omega_c$ ist, kann dieser Term vernachlässigt werden. Dann ist Gl. (4.35) äquivalent zur Tieftemperaturentwicklung der Scaling Rate (4.29). Für einen größeren Bias ist der $1/\omega_c$ Term dagegen von entscheidender Bedeutung. Für $K > \frac{1}{2}$ liegt das Maximum der Rate (4.35) bei $\epsilon = \epsilon^*$ mit

$$\epsilon^* = (2K-1)\omega_c + \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{\hbar\omega_c} \right)^2 \frac{2K\omega_c}{2K-1}. \quad (4.36)$$

Mit dem Auftreten der thermischen Aktivierung für endliche Temperaturen wird ϵ^* also zu höheren Werten verschoben.

Entwickeln wir nun den Ratenausdruck (4.35) um das Maximum (4.36). Im Gegensatz zum klassischen Fall (4.14) erhalten wir nun eine asymmetrische Verteilung,

$$k^+(T, \epsilon) = k^+(T, \epsilon^*) \exp \left\{ -\frac{(\epsilon - \epsilon^*)^2}{2W^2\omega_c^2} \left(1 - A \frac{(\epsilon - \epsilon^*)}{\omega_c} + \mathcal{O} \left[\frac{(\epsilon - \epsilon^*)^2}{\omega_c^2} \right] \right) \right\}. \quad (4.37)$$

Die dimensionslose Breite W und die Asymmetriestärke A sind dabei durch

$$W^2 = (2K-1) \left\{ 1 + \frac{2K}{3} \frac{2K-2}{(2K-1)^2} \left(\frac{\pi k_B T}{\hbar\omega_c} \right)^2 \right\}, \quad (4.38)$$

$$A = \frac{2}{3(2K-1)} \left\{ 1 - \frac{4K}{3} \frac{2K-2}{(2K-1)^2} \left(\frac{\pi k_B T}{\hbar\omega_c} \right)^2 \right\} \quad (4.39)$$

gegeben. Für $K \gg 1$ gilt Gl. (4.37) in einem weiten Biasbereich. Da A positiv ist, ist Rate für einen Bias unterhalb von ϵ^* kleiner als für einen Bias oberhalb von ϵ^* . Die Ursache dieses charakteristischen Verhaltens der Rate im Quantenregime kann schon in Abb. 4.1 erkannt werden: im invertierten Regime ist die freie Energiebarriere deutlich schmaler als im normalen Regime, so daß das kollektive Tunneln der Badmoden für $\epsilon > \epsilon^*$ effektiver ist. Für $T = 0$ gilt $W^2 = (2K - 1)$ und $A = 2/[3(2K - 1)]$. Die Breite wächst also mit der Kopplungsstärke K , während der Asymmetrieparameter abnimmt. Für endliche Temperaturen tritt nun zum Tunneln der Badmoden auch thermische Aktivierung über die Barriere der Freien Energie hinzu. Im Bereich $K > 1$ führt dies zu einer Verbreiterung der Verteilung und einer Abschwächung der Asymmetrie. Die Quanteneffekte werden also schwächer, und das System verhält sich mit steigender Temperatur „klassischer“. Im Bereich $K < 1$ ist das Verhalten umgekehrt: die Breite der Verteilung nimmt ab, und die Asymmetrie wird verstärkt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß in diesem Bereich die Darstellung (4.37) nur in einem kleinen Bereich um das Ratenmaximum gültig ist.

In diesem Abschnitt wurde die Ohmsche Rate im quantenmechanischen Bereich $\kappa \ll 1$ untersucht. Dabei wurden charakteristische Abweichungen vom klassischen Verhalten festgestellt, die von der Kopplungsstärke K und damit von der spektralen Dichte des Bades abhängen. Im nächsten Abschnitt soll untersucht werden, wie sich diese Quantensignaturen im Fall einer nichtohmschen Spektraldichte verändern.

4.5 Nichtohmsche Raten für $T = 0$

Bei $T = 0$ vereinfacht sich die Badkorrelationsfunktion (2.38) zu

$$Q(z) = 2\delta_s \Gamma(s-1) (\omega_c/\omega_{\text{ph}})^{s-1} [1 - (1 + i\omega_c z)^{1-s}]. \quad (4.40)$$

Mit dieser Form läßt sich die Bestimmungsgleichung für den stationären Punkt, Gl. (4.24), in analytischer Form auflösen, $z_s = -i[(\Lambda_{\text{cl}}/\epsilon)^{1/s} - 1]/\omega_c$. Mit Gl. (4.26) erhält man die Steepest-Descent-Rate für allgemeine s ,

$$k^+(\epsilon) = \frac{\Delta^2}{4} \sqrt{\frac{2\pi}{s\Lambda_{\text{cl}}\omega_c}} \left(\frac{\Lambda_{\text{cl}}}{\epsilon}\right)^{\frac{1+s}{2s}} \exp \left\{ -\frac{\epsilon}{\omega_c} + \frac{1}{s-1} \frac{\Lambda_{\text{cl}}}{\omega_c} \left[s \left(\frac{\epsilon}{\Lambda_{\text{cl}}}\right)^{\frac{s-1}{s}} - 1 \right] \right\} \quad (4.41)$$

Der Gültigkeitsbereich für diesen Ausdruck, Gl. (4.27), nimmt die Form

$$[2\delta_s \Gamma(s)]^{1/s} (\epsilon/\omega_{\text{ph}})^{(s-1)/s} = (\epsilon/\Lambda_{\text{cl}})^{(s-1)/s} \Lambda_{\text{cl}}/\omega_c \gg (s+2)(s+1)/8s \quad (4.42)$$

an. Im subohmschen Fall entspricht dies grob dem Bereich $\epsilon \leq \omega_{\text{ph}}$, im superohmschen Fall dem Bereich $\epsilon \geq \omega_{\text{ph}}$, während für Ohmsche Dissipation die Bedingung $\delta_1 \equiv K \gg 1$ erfüllt sein muß. Es kann leicht nachgerechnet werden, daß der Grenzwert $s \rightarrow 1$ von Gl. (4.41) tatsächlich der Ohmschen Rate (4.32) im Grenzfall $K \gg 1$ entspricht. Die Rate (4.41) hat ein Maximum, wenn der Bias den Wert ϵ^* annimmt. Dieser ist durch die transzendente Gleichung

$$(\epsilon^*/\Lambda_{\text{cl}})^{1-1/s} - (\epsilon^*/\Lambda_{\text{cl}}) = [(s+1)/2s] (\omega_c/\Lambda_{\text{cl}}) \quad (4.43)$$

bestimmt. Im folgenden sollen nun der subohmsche Fall $s < 1$ und der superohmsche Fall $s > 1$ einzeln betrachtet werden.

Im subohmschen Fall $s < 1$ wird der Energieaustausch zwischen System und Bad bei schwachem Bias durch Multiphonon-Prozesse dominiert. Der Ratenausdruck (4.41) gilt auch für verschwindenden Bias, $k^+(\epsilon \rightarrow 0) \propto \epsilon^{-(s+1)/2s} \exp[-a_s(\Lambda_{\text{cl}}/\epsilon)^{(1-s)/s}]$. Als Folge der hohen Dichte an niederenergetischen Anregungen wird das Tunneln durch die Barriere für ein symmetrisches System bei $T = 0$ also vollständig unterdrückt. Die Lage des Ratenmaximums erhält man im Limes $\omega_c \rightarrow \infty$ aus Gl. (4.43),

$$\epsilon^* = [2s/(1+s)]^{s/(1-s)} [2\delta_s \Gamma(s)]^{1/(1-s)} \omega_{\text{ph}}. \quad (4.44)$$

Wird der Bias über ϵ^* hinaus erhöht, so verschwinden die Multiphonon-Prozesse nach und nach, und Gl. (4.41) verliert allmählich ihre Gültigkeit. Für $\epsilon \gg \epsilon^*$ ist der Einfluß der Umgebung nur noch schwach, und die Emission von Energie wird durch den Einphonon-Prozeß dominiert [5].

Im superohmschen Fall ist das Verhalten entgegengesetzt. Hier wird die Rate bei schwachem Bias durch Ein- oder Wenigphononen-Prozesse bestimmt. Erst mit steigendem Bias kommen Multiphonon-Prozesse ins Spiel und bilden den ansteigenden Flügel von $k^+(\epsilon)$. Für $\epsilon \geq \omega_{\text{ph}}$ gilt schließlich der asymptotische Multiphonon-Ausdruck (4.41), und das Ratenmaximum ist für $\Lambda_{\text{cl}} \gg \omega_c$ durch

$$\frac{\epsilon^*}{\Lambda_{\text{cl}}} = 1 - \frac{s+1}{2} \frac{\omega_c}{\Lambda_{\text{cl}}} + \mathcal{O}\left(\frac{\omega_c^2}{\Lambda_{\text{cl}}^2}\right) \quad (4.45)$$

gegeben. Dieser Ausdruck reproduziert das Ohmsche Ergebnis korrekt.³ Für einen festgehaltenen Wert von $\omega_c/\Lambda_{\text{cl}}$ weicht $\epsilon^*/\Lambda_{\text{cl}}$ mit steigendem s immer mehr vom klassischen Wert $\epsilon^*/\Lambda_{\text{cl}} = 1$ ab.

³Gl. (4.45) gilt auch im subohmschen Fall, wenn $\Lambda_{\text{cl}} \gg \omega_c$ erfüllt ist. Diese Bedingung gilt für $s < 1$ allerdings nur bei sehr starker Kopplung (siehe Abschnitt 4.6.2).

Entwickelt man nun die Rate (4.41) um ihr Maximum ϵ^* gemäß Gl. (4.37), so erhält man für die Breite und die Asymmetriestärke

$$W^2 = \frac{s\Lambda_{\text{cl}}}{\omega_c} \left[1 - \frac{s+1}{2s} \frac{\omega_c}{\Lambda_{\text{cl}}} + \mathcal{O}\left(\frac{\omega_c^2}{\Lambda_{\text{cl}}^2}\right) \right], \quad (4.46)$$

$$A = \frac{(s+1)\omega_c}{3s\Lambda_{\text{cl}}} \left[1 + \frac{\omega_c}{\Lambda_{\text{cl}}} + \mathcal{O}\left(\frac{\omega_c^2}{\Lambda_{\text{cl}}^2}\right) \right]. \quad (4.47)$$

Im Grenzfall $s \rightarrow 1$ stimmt die Breite (4.46) mit dem Ohmschen Ergebnis (4.38) überein, und die Asymmetriestärke (4.47) entspricht dem Ohmschen Resultat für $K \gg 1$. Bei festem $\omega_c/\Lambda_{\text{cl}}$ wächst die Breite mit s , während die Asymmetriestärke interessanterweise abnimmt. Auf diesen Punkt wird in Abschnitt 4.6.2 nochmals eingegangen.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, daß die quantenmechanischen Signaturen in der Rate bei von der genauen Gestalt der Spektraldichte abhängen. Die Form der Rate bei $T = 0$ hängt sowohl von dem Parameter s , welcher die Spektraldichte klassifiziert, als auch von dem Quotient $\Lambda_{\text{cl}}/\omega_c = 2\delta_s\Gamma(s)(\omega_c/\omega_{\text{ph}})^{s-1}$ ab, welcher ein Maß für die Kopplungsstärke darstellt.

4.6 Übergang von quantenmechanischem zu klassischem Verhalten

In diesem Abschnitt soll der Übergang von quantenmechanischem zu klassischem Verhalten im Rahmen der Steepest-Descent-Näherung beschrieben werden. Von Interesse ist vor allem, wie die in den letzten beiden Abschnitten untersuchten Quanteneffekte, die von der präzisen Gestalt der Spektraldichte abhängen, mit ansteigender Temperatur allmählich ausgelöscht werden. Dabei ist es in zwei entgegengesetzten Parameterbereichen möglich, den Übergang von nuklearen Tunneln bei $T = 0$ zum rein thermisch aktivierten Übergang im klassischen Regime in einer einheitlichen Form zu beschreiben: zum einen untersuchen wir symmetrische Systeme, die bereits in verschiedenen Arbeiten behandelt wurden [63, 64, 65, 68, 70], und Systeme mit schwachem Bias, zum anderen gilt unser Interesse auch Systemen mit einem großen Bias von der Größenordnung der klassischen Reorganisierungsfrequenz.

4.6.1 Schwacher Bias

Bei verschwindendem Bias $\epsilon = 0$ liegt der stationäre Punkt bei $z_s = -i\hbar\beta/2$. Dann bietet sich die Darstellung (4.20) an, deren Integrand für $t_s = 0$ stati-

onär ist. In der Entwicklung von $X(t)$ um den stationären Punkt,

$$X(t) = (\hbar\beta/4)\Lambda_1 + (\Lambda_2/\hbar\beta) t^2 + \mathcal{O}(t^4) , \quad (4.48)$$

treten nun die Reorganisierungsenergien $\hbar\Lambda_1$ und $\hbar\Lambda_2$ auf, die quantenmechanische Korrekturen enthalten. Aus Gl. (2.37) erhält man die entsprechenden Integraldarstellungen

$$\Lambda_1 = \frac{4}{\hbar\beta} \int_0^\infty d\omega \frac{G(\omega)}{\omega^2} \tanh\left(\frac{1}{4}\hbar\beta\omega\right) , \quad (4.49)$$

$$\Lambda_2 = \frac{\hbar\beta}{2} \int_0^\infty d\omega G(\omega) \frac{1}{\sinh\left(\frac{1}{2}\hbar\beta\omega\right)} , \quad (4.50)$$

aus welchen zusammen mit Gl. (4.6) die Ungleichung $\Lambda_{\text{cl}} \geq \Lambda_1 \geq \Lambda_2$ folgt. Im klassischen Limes $\kappa \rightarrow \infty$ nähern sich sowohl $\hbar\Lambda_1$ als auch $\hbar\Lambda_2$ der klassischen Reorganisierungsenergie an,

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \Lambda_1 = \Lambda_{\text{cl}} , \quad \lim_{\kappa \rightarrow \infty} \Lambda_2 = \Lambda_{\text{cl}} . \quad (4.51)$$

Für die spektrale Dichte (2.36) ergeben sich aus Gl. (4.49) und (4.50) die analytischen Ausdrücke

$$\Lambda_1 = 8B_s(k_B T/\hbar) + b_s(\kappa) (k_B T/\hbar) (T/T_{\text{ph}})^{s-1} , \quad (4.52)$$

$$\Lambda_2 = a_s(\kappa) (k_B T/\hbar) (T/T_{\text{ph}})^{s-1} , \quad (4.53)$$

$$b_s(\kappa) = 16\delta_s \Gamma(s-1) \left\{ \zeta\left(s-1, 1+\kappa\right) - \zeta\left(s-1, \frac{1}{2}+\kappa\right) \right\} , \quad (4.54)$$

$$a_s(\kappa) = 2\delta_s \Gamma(s+1) \zeta\left(s+1, \frac{1}{2}+\kappa\right) \quad (4.55)$$

mit $T_{\text{ph}} = \hbar\omega_{\text{ph}}/k_B$ und $B_s = \delta_s \Gamma(s-1)(\omega_c/\omega_{\text{ph}})^{s-1}$. Im klassischen Regime $\kappa \gg 1$ kann für die Zeta-Funktion die asymptotische Entwicklung eingesetzt werden, und man findet die Grenzwerte (4.51) bestätigt. Im Quantenregime $\kappa \ll 1$ nehmen die Koeffizienten (4.54) und (4.55) dagegen die Form

$$b_s(0) = 16\delta_s \Gamma(s-1) [2 - 2^{s-1}] \zeta(s-1) , \quad (4.56)$$

$$a_s(0) = 2\delta_s \Gamma(s+1) [2^{s+1} - 1] \zeta(s+1) \quad (4.57)$$

an. In Abb. 4.4 sind die Größen Λ_1 und Λ_2 in Einheiten von Λ_{cl} , Gl. (4.7), für die Parameter $s = 1, 2$ und 3 als Funktion von κ dargestellt. Mit steigendem s sind die Abweichungen vom klassischen Verhalten im gesamten Temperaturbereich ausgeprägter.

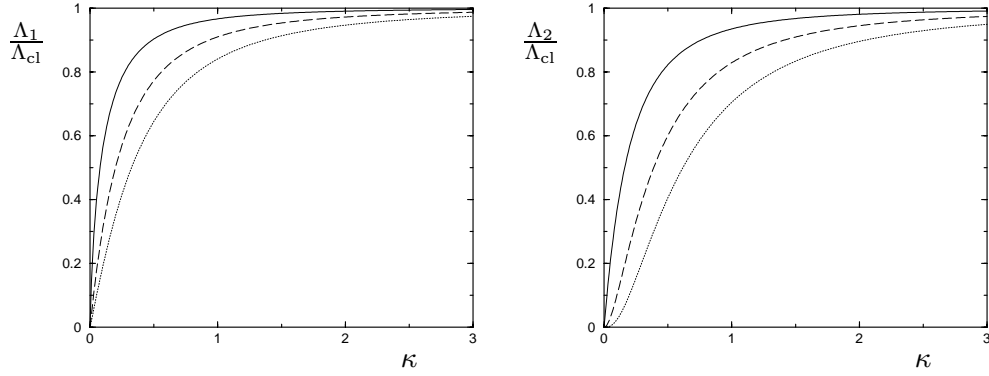


Abbildung 4.4: Die quantenmechanischen Badfrequenzen Λ_1 und Λ_2 in Einheiten von Λ_{cl} für $s = 1$ (durchgezogene Linien), $s = 2$ (gestrichelte Linien), und $s = 3$ (gepunktete Linien).

Betrachten wir zunächst die Rate eines symmetrischen Systems $\epsilon = 0$. Setzt man die Entwicklung (4.48) in Gl. (4.20) ein, so erhält man [63, 64, 70]

$$k^+(T, \epsilon = 0) = \frac{\Delta^2}{4} \sqrt{\frac{\pi \hbar \beta}{\Lambda_2}} e^{-\hbar \beta \Lambda_1/4}. \quad (4.58)$$

Dieser Ausdruck ist eine Verallgemeinerung des klassischen Ergebnisses (4.14) für $\epsilon = 0$, welches als Spezialfall (Limes $\kappa \rightarrow \infty$) in Gl. (4.58) enthalten ist. Für tiefere Temperaturen tritt Tunneln der Badmoden durch die Barriere der Freien Energie auf. Als Folge davon hängt die Rate von der genauen Form der spektralen Dichte $G(\omega)$ ab. Diese Quanteneffekte werden durch die Abweichung der effektiven Badenergien $\hbar \Lambda_1$ und $\hbar \Lambda_2$ von der klassischen Reorganisationsenergie $\hbar \Lambda_{\text{cl}}$ beschrieben. Die Energieskala $\hbar \Lambda_1$ ist direkt mit der quantenmechanische Aktivierungsenergie verknüpft, welche wegen des Tunnelns der Badmoden geringer als im klassischen Fall ist, $F_{D \rightarrow A} = \hbar \Lambda_1/4 < \hbar \Lambda_{\text{cl}}/4$. Im Gegensatz dazu beschreibt die Energieskala $\hbar \Lambda_2$ die Quanteneffekte im Vorfaktor. Beide Effekte führen zu einer Erhöhung der Rate im Vergleich zum klassischen Ergebnis (4.14). Diese Erhöhung ist nach Abb. 4.4 für große Parameter s besonders ausgeprägt.

Die führende Korrektur zum Ergebnis (4.58) rührt von dem $\mathcal{O}(t^4)$ -Term in Gl. (4.48) her. Diese kann im Bereich

$$32\delta_s \left(\frac{T}{T_{\text{ph}}} \right)^{s-1} \frac{[\Gamma(s+1) \zeta(s+1, \frac{1}{2} + \kappa)]^2}{\Gamma(s+3) \zeta(s+3, \frac{1}{2} + \kappa)} \gg 1 \quad (4.59)$$

vernachlässigt werden. Die Bedingung (4.59) ist immer dann erfüllt, wenn Multiphonon-Prozesse den Energieaustausch dominieren. Im klassischen Bereich $\kappa \gg 1$ ist diese Bedingung immer erfüllt. Im Quantenregime $\kappa \ll 1$

entspricht sie im Fall Ohmscher Dissipation dem Bereich $K \gg 1$. Im superohmschen Fall ist Gl. (4.59) für Temperaturen jenseits der Phonontemperatur T_{ph} erfüllt, wohingegen im subohmschen Fall die Temperatur klein gegen T_{ph} sein muß.

Ist der Bias endlich, so bewegt sich der stationäre Punkt von $t_s = 0$ ($z_s = -i\hbar\beta/2$) weg. Für einen kleinen Bias im Bereich

$$\epsilon \ll (1 + 2\kappa)\Lambda_2 \quad (4.60)$$

kann die Kurzzeitentwicklung (4.48) für $X(t)$ jedoch immer noch angewendet werden, und der stationäre Punkt ist durch $t_s = i\hbar\beta\epsilon/2\Lambda_2$ gegeben. Verschiebt man die Integrationskontour in Gl. (4.20) so, daß sie durch den stationären Punkt geht, kann die Rate wieder in Steepest Descent berechnet werden. Man erhält die Vergleich zum symmetrischen Fall (4.58) erhöhte Rate

$$k^+(T, \epsilon) = \frac{\Delta^2}{4} \sqrt{\frac{\pi\hbar\beta}{\Lambda_2}} \exp \left\{ -\frac{\hbar\beta}{4}\Lambda_1 + \frac{\hbar\beta\epsilon}{2} - \frac{\hbar\beta\epsilon^2}{4\Lambda_2} \right\}. \quad (4.61)$$

Dieser Ratenausdruck beschreibt zusammen mit Gl. (4.49) und (4.50) den Übergang von klassischem zu quantenmechanischem Verhalten für eine beliebige Spektraldichte. Er ist gültig, wenn die beiden Bedingungen (4.59) und (4.60) erfüllt sind.

Im klassischen Regime $\kappa \gg 1$ ist die Bedingung (4.60) unabhängig vom Wert des Bias erfüllt. Mit Gl. (4.51) geht der Ausdruck (4.61) dann in die klassische Ratenformel (4.14) über, deren Eigenschaften in Abschnitt 4.2 diskutiert wurden. Für tiefere Temperaturen wird der Bereich (4.60), in welchem der Ausdruck (4.61) gültig ist, zunehmend kleiner. Im Quantenregime $\kappa \ll 1$ ist Gl. (4.60) äquivalent zu $\epsilon \ll \Lambda_2 \propto T^s$. Insbesondere gilt der Ratenausdruck (4.61) also nicht mehr für einen großen Bias im Bereich des Ratenmaximums. Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ ist die Bedingung (4.60) nur noch für $\epsilon = 0$ erfüllt.

Zur Kontrolle sollen die obigen Ausdrücke im Ohmschen Fall betrachtet werden. Für $s \rightarrow 1$ gehen Gl. (4.52) und (4.53) in die Formen

$$\Lambda_1 = (8K/\hbar\beta) \ln \left[\frac{\Gamma^2(1 + \kappa)}{\kappa \Gamma^2(\frac{1}{2} + \kappa)} \right], \quad \Lambda_2 = (2K/\hbar\beta) \Psi'(\frac{1}{2} + \kappa) \quad (4.62)$$

über, welche sich im Quantenregime $\kappa \ll 1$ zu

$$\Lambda_1 = (8K/\hbar\beta) \ln(\hbar\beta\omega_c/\pi), \quad \Lambda_2 = \pi^2 K/\hbar\beta \quad (4.63)$$

vereinfachen. Die Rate (4.61) ist dann durch

$$k^+(T, \epsilon) = \frac{\Delta^2}{4\omega_c} \sqrt{\frac{\pi}{K}} \left(\frac{\pi}{\hbar\beta\omega_c} \right)^{2K-1} \exp \left\{ \frac{\hbar\beta\epsilon}{2} - \frac{1}{K} \left(\frac{\hbar\beta\epsilon}{2\pi} \right)^2 \right\} \quad (4.64)$$

gegeben, und die Bedingungen (4.59) und (4.60) nehmen die Form $K \gg 1$ und $\hbar\epsilon \ll \pi^2 K k_B T$ an. In diesem Parameterregime stimmt die Steepest-Descent-Rate (4.64) tatsächlich mit dem Ergebnis (4.29) überein.

4.6.2 Großer Bias

Betrachten wir nun den Fall eines großen Bias. Wie wir in den Abschnitten 4.4 und 4.5 gesehen haben, ist dies der interessante Bereich um das Ratenmaximum, in welchem Quanteneffekte am deutlichsten ausgeprägt sind.

Bei einem Bias von der Größenordnung der klassischen Reorganisationsenergie und/oder für hohe Temperaturen liegt der stationäre Punkt in der Nähe des Ursprungs der komplexen Zeitebene z . Dann können wir $Q(z)$ um $z = 0$ entwickeln, und man erhält bis zu Termen vierter Ordnung

$$Q(z) = i\Lambda_{\text{cl}}z + \frac{c_2(\kappa)}{2!} (\omega_c z)^2 - i \frac{c_3}{3!} (\omega_c z)^3 - \frac{c_4(\kappa)}{4!} (\omega_c z)^4 + \mathcal{O}(\omega_c z)^5. \quad (4.65)$$

Die Integraldarstellungen der dimensionslosen Koeffizienten $c_j(\kappa)$ sind durch

$$\begin{aligned} c_2(\kappa) &= \frac{1}{\omega_c^2} \int_0^\infty d\omega G(\omega) \coth\left(\frac{1}{2}\hbar\beta\omega\right), \\ c_3 &= \frac{1}{\omega_c^3} \int_0^\infty d\omega \omega G(\omega), \\ c_4(\kappa) &= \frac{1}{\omega_c^4} \int_0^\infty d\omega \omega^2 G(\omega) \coth\left(\frac{1}{2}\hbar\beta\omega\right). \end{aligned} \quad (4.66)$$

gegeben. Für die spektrale Dichte (2.36) erhält man die Ausdrücke

$$\begin{aligned} c_2(\kappa) &= s [1 + 2\kappa^{s+1} \zeta(s+1, 1+\kappa)] (\Lambda_{\text{cl}}/\omega_c), \\ c_3 &= s(s+1) (\Lambda_{\text{cl}}/\omega_c), \\ c_4(\kappa) &= s(s+1)(s+2) [1 + 2\kappa^{s+3} \zeta(s+3, 1+\kappa)] (\Lambda_{\text{cl}}/\omega_c). \end{aligned} \quad (4.67)$$

Eine Untersuchung der Rate basierend auf einer Entwicklung von $Q(z)$ bis zur Ordnung z^2 wurde in früheren Arbeiten durchgeführt [63, 64]. Wie schon in Ref. [77] festgestellt wurde, erklärt diese sogenannte semiklassische Näherung allerdings nicht die Verschiebung des Ratenmaximums zu einem von Λ_{cl} verschiedenen Wert sowie die Asymmetrie der Ratenverteilung um

ihr Maximum. Im folgenden sollen nun die Auswirkungen der Terme ab der dritten Ordnung in Gl. (4.65) untersucht werden. Liegt der Bias im Bereich

$$|\Lambda_{\text{cl}} - \epsilon| \ll \omega_c c_2^2(\kappa)/c_3, \quad (4.68)$$

so erhält man den stationären Punkt aus der Bestimmungsgleichung (4.24) in Form einer Reihenentwicklung in $\Lambda_{\text{cl}} - \epsilon$. Bis zur zweiten Ordnung findet man

$$z_s = -\frac{i}{\omega_c} \left(\frac{\Lambda_{\text{cl}} - \epsilon}{c_2 \omega_c} \right) - \frac{i}{2\omega_c} \frac{c_3}{c_2} \left(\frac{\Lambda_{\text{cl}} - \epsilon}{c_2 \omega_c} \right)^2. \quad (4.69)$$

Die Rate hat dann die Form (4.26),

$$\begin{aligned} k^+(T, \epsilon) &= \frac{\Delta^2}{4} \left(\frac{2\pi}{F''(z_s)} \right)^{1/2} \exp[-F(z_s)], \\ F(z_s) &= \frac{1}{2c_2} \left(\frac{\Lambda_{\text{cl}} - \epsilon}{\omega_c} \right)^2 + \frac{c_3}{6c_2^3} \left(\frac{\Lambda_{\text{cl}} - \epsilon}{\omega_c} \right)^3, \\ F''(z_s) &= \left[c_2 - \frac{c_3}{c_2} \left(\frac{\Lambda_{\text{cl}} - \epsilon}{\omega_c} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{c_3^2}{c_2^3} - \frac{c_4}{c_2^2} \right) \left(\frac{\Lambda_{\text{cl}} - \epsilon}{\omega_c} \right)^2 \right] \omega_c^2. \end{aligned} \quad (4.70)$$

Zusammen mit Gl. (4.66) beschreibt dieser Ratenausdruck den Übergang von quantenmechanischem zu klassischem Verhalten für eine beliebige spektrale Dichte. Er ist gültig, wenn die Biasbedingung (4.68) und die Steepest-Descent-Bedingung (4.27), die in diesem Fall ungefähr durch

$$c_4/8c_2^2 \ll 1 \quad (4.71)$$

gegeben ist, erfüllt sind. Im klassischen Limes $\kappa \gg 1$ sieht man mit Gl. (4.66), daß diese Bedingungen unabhängig vom Bias für jede Spektraldichte erfüllt sind, und die Rate geht in den klassischen Ausdruck (4.14) über. Für endliche κ zeigt die Rate (4.70) dagegen wesentliche Abweichungen vom klassischen Verhalten. Betrachtet man den quantenmechanischen Aktivierungsfaktor $\exp[-F(z_s)]$ der Rate (4.26) allein, so erwartet man einen aktivierungslosen Transfer für $\epsilon = \Lambda_{\text{cl}}$. Tatsächlich wird das Ratenmaximum aber durch die Bias-Abhängigkeit des Faktors $F''(z_s)$ verschoben, und wir erhalten in Einklang mit der Bedingung (4.68) das Ergebnis

$$\frac{\epsilon^*}{\Lambda_{\text{cl}}} = 1 - \frac{c_3}{2c_2} \frac{\omega_c}{\Lambda_{\text{cl}}}. \quad (4.72)$$

Die Rate nahe des Maximums kann wieder durch die Entwicklung (4.37) beschrieben werden, wobei die Breite W und die Asymmetriestärke A jetzt durch

$$W^2 = c_2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{c_3^2}{c_2^3} - \frac{c_4}{c_2^2} \right) \right], \quad (4.73)$$

$$A = \frac{c_3}{3c_2^2} \quad (4.74)$$

gegeben sind. Wir betonen, daß die Ergebnisse (4.72)-(4.74) zusammen mit Gl. (4.66) für beliebige Spektraldichten gelten. Diese müssen lediglich schnell genug abfallen, damit die Integrale in Gl. (4.66) konvergieren.

Im folgenden soll nun die Rate für die spezielle Form (4.67) der Koeffizienten c_j untersucht werden. Dazu betrachten wir zunächst die Gültigkeitsbedingungen (4.68) und (4.71) im Quantenregime $\kappa \ll 1$. Zum einen vereinfacht sich die Steepest-Descent-Bedingung (4.71) zu $\Lambda_{\text{cl}} \gg \omega_c$. Im superohmschen Fall $s > 1$ ist dies wegen $\omega_c \gg \omega_{\text{ph}}$ praktisch immer erfüllt. Im Ohmschen Fall muß dagegen $K \gg 1$ gelten, und im subohmschen Fall $s < 1$ ist diese Ungleichung nur für sehr starke Dämpfung $2\delta_s \Gamma(s) \gg (\omega_c/\omega_{\text{ph}})^{1-s}$ erfüllt. Zum anderen ist die Biasbedingung (4.68) für $\kappa \ll 1$ grob durch die Ungleichung $|\Lambda_{\text{cl}} - \epsilon| \ll \Lambda_{\text{cl}}$ gegeben. Die obigen Ausdrücke gelten dann nur in einem engen Bereich um Λ_{cl} , welcher aber das interessante Gebiet um das Ratenmaximum enthält. Man rechnet leicht nach, daß der Ratenausdruck (4.70) in diesem Biasintervall für $T = 0$ das frühere Ergebnis (4.41) reproduziert. Mit steigender Temperatur werden beide Bedingungen weniger streng.

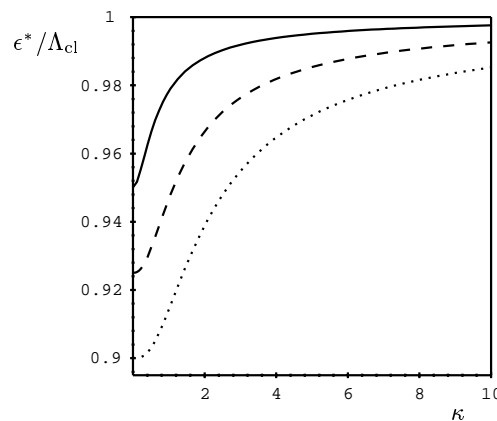


Abbildung 4.5: Die Lage des Ratenmaximums $\epsilon^*/\Lambda_{\text{cl}}$ als Funktion von κ für $\omega_c/\Lambda_{\text{cl}} = 0.05$. Die durchgezogene, gestrichelte und gepunktete Kurve entspricht dem Fall $s = 1, 2$, oder 3 .

Wir beginnen die Diskussion der Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Größen ϵ^* , W , und A mit der Lage des Ratenmaximums ϵ^* , Gl. (4.72). In Abb. 4.5 ist normierte Lage $\epsilon^*/\Lambda_{\text{cl}}$ als Funktion der Temperatur für verschiedene Werte des Parameters s dargestellt. Für sehr niedrige Temperaturen erhält man aus Gl. (4.72) den Wert

$$\frac{\epsilon^*}{\Lambda_{\text{cl}}} = 1 - \frac{s+1}{2} \frac{\omega_c}{\Lambda_{\text{cl}}} \left[1 - 2\zeta(s+1) \left(\frac{k_{\text{B}}T}{\hbar\omega_c} \right)^{s+1} \right], \quad (4.75)$$

welcher das $T = 0$ Ergebnis (4.45) enthält. Die führende Tieftemperaturkorrektur verhält sich $\propto T^{s+1}$. Im Fall $s = 1$ entspricht Gl. (4.75) dem Ohmschen Ergebnis (4.36) für $K \gg 1$. Mit steigender Temperatur wird der Wert von $\epsilon^*/\Lambda_{\text{cl}}$ nach oben verschoben, und für $\kappa \gg 1$ nähert er sich dem klassischen Wert Eins an. Diese Annäherung geschieht allerdings mit wachsendem s langsamer. Wie aus Abb. 4.5 ersichtlich ist, ist die Abweichung vom klassischen Wert $\epsilon^* = \Lambda_{\text{cl}}$ für große Werte des Parameters s im gesamten Temperaturbereich ausgeprägter.

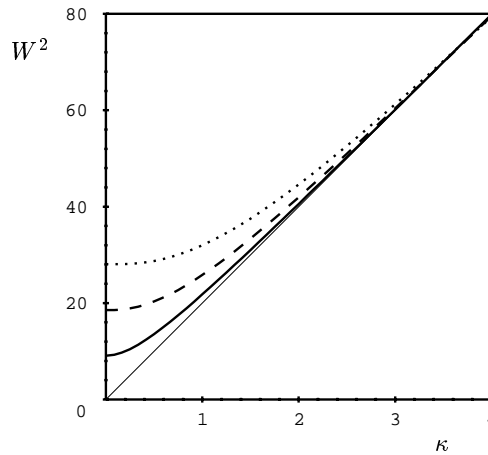


Abbildung 4.6: Das Quadrat der Breite W^2 als Funktion von κ für $\omega_c/\Lambda_{\text{cl}} = 0.1$. Die durchgezogene, gestrichelte und gepunktete Kurve entspricht dem Fall $s = 1, 2$, oder 3 . Die dünne durchgezogene Linie stellt das klassische Verhalten $W_{\text{cl}}^2 = 2(\Lambda_{\text{cl}}/\omega_c)\kappa$ dar. Der Unterschied zwischen dieser Geraden und dem gesamten Ergebnis W^2 ist der quantenmechanische Beitrag W_{qm}^2 .

Die Breite und die Asymmetriestärke der Rate sind in den Abbildungen 4.6 und 4.7 dargestellt. Für sehr niedrige Temperaturen erhält man aus

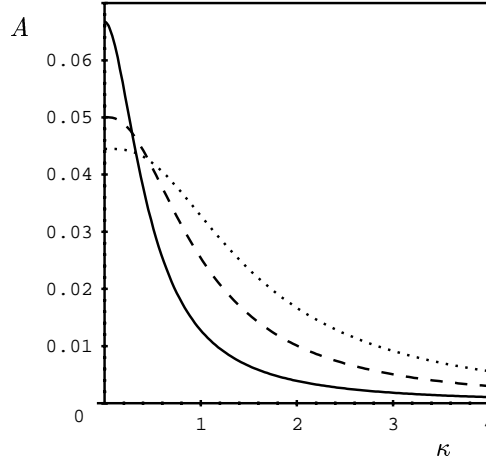


Abbildung 4.7: Die Asymmetriestärke A als Funktion von κ für $\omega_c/\Lambda_{\text{cl}} = 0.1$. Die durchgezogene, gestrichelte und gepunktete Kurve entspricht dem Fall $s = 1, 2$, oder 3 . Wegen $A > 0$ ist die Rate für einen Bias über dem Maximum ϵ^* höher als für einen Bias unterhalb des Maximums. Im quantenmechanischen Bereich sind die Abweichungen vom klassischen Verhalten $A = 0$ ausgeprägter für kleines s . Dieses Verhalten steht im Gegensatz zum Verhalten von ϵ^* (Abb. 4.5) und W^2 (Abb. 4.6).

Gl. (4.73) und (4.74)

$$W^2 = \frac{s\Lambda_{\text{cl}}}{\omega_c} \left(1 - \frac{s+1}{2s} \frac{\omega_c}{\Lambda_{\text{cl}}} \right) \left[1 + 2\zeta(s+1) \left(1 - \frac{s^2-1}{2s} \frac{\omega_c}{\Lambda_{\text{cl}}} \right) \left(\frac{k_{\text{B}}T}{\hbar\omega_c} \right)^{s+1} \right], \quad (4.76)$$

$$A = \frac{(s+1)\omega_c}{3s\Lambda_{\text{cl}}} \left[1 - 4\zeta(s+1) \left(\frac{k_{\text{B}}T}{\hbar\omega_c} \right)^{s+1} \right]. \quad (4.77)$$

Für $T = 0$ geben diese Ausdrücke die Ergebnisse (4.46) und (4.47)⁴ sowie die Ohmschen Resultate (4.38) und (4.39) für $K \gg 1$ richtig wieder. Die führenden Tieftemperaturkorrekturen verhalten sich in beiden Fällen wieder $\propto T^{s-1}$. Dagegen unterscheiden sich diese beiden Größen, was die Abweichung vom klassisch erwarteten Verhalten $W_{\text{cl}}^2(\kappa) = 2(\Lambda_{\text{cl}}/\omega_c)\kappa$ bzw. $A_{\text{cl}} = 0$ im Quantenregime $\kappa \ll 1$ angeht: während sich die Asymmetriestärke mit zunehmendem Parameter s abschwächt, werden die Quantensignaturen in der Breite ausgeprägter. Erhöht man nun die Temperatur, so fällt die Asymmetriestärke ab, wohingegen die Breite zunimmt. Abb. 4.6 zeigt jedoch, daß die

⁴Tatsächlich gibt Gl. (4.77) für $T = 0$ das Ergebnis (4.47) nur in niedrigster Ordnung von $\omega_c/\Lambda_{\text{cl}}$ wieder. Um auch die nächste Ordnung in Gl. (4.47) zu erhalten, muß $Q(z)$ bis zur fünften Ordnung in z entwickelt werden.

Zunahme der Breite auf den klassischen Anteil W_{cl}^2 zurückzuführen ist. Der quantenmechanische Anteil W_{qm}^2 sinkt dagegen mit wachsendem κ ab. Die Quantensignaturen sowohl in der Asymmetriestärke als auch in der Breite werden also mit zunehmender Temperatur schwächer. Im klassischen Bereich $\kappa \gg 1$ geht die Asymmetriestärke schließlich gegen Null, und die Breite nähert sich der klassischen Form $W_{\text{cl}}^2 = 2(\Lambda_{\text{cl}}/\omega_c)\kappa$ an. Nach Abb. 4.6 und 4.7 geschieht die Annäherung an das klassische Verhalten sowohl für W^2 als auch für A langsamer, wenn man zu höheren Werten von s übergeht. Dies stimmt mit dem Verhalten von ϵ^* überein.

Fassen wir die Ergebnisse der letzten beiden Abschnitte kurz zusammen. Erniedrigt man vom klassischen Regime ausgehend die Temperatur, so treten aufgrund der kollektiven Tunnelprozesse der Badmoden Abweichungen der Rate von der klassischen Form auf. Diese Quantensignaturen sind im gesamten Biasbereich für große Werte von s besonders ausgeprägt. Während diese Regel für die Parameter Λ_1 , Λ_2 , ϵ^* und W^2 bis hinab zu $T = 0$ gültig ist, zeigt die Asymmetriestärke A für tiefe Temperaturen ein anderes Verhalten: sie ist für niedrige Werte von s größer. Diese Ausnahme kann jedoch leicht verstanden werden. Die Ursache der Asymmetrie ist die schmalere Barriere der Freien Energie im invertierten Regime, vgl. Abb. 4.1. Für große Werte von s ist nun der Schwerpunkt der spektralen Dichte (2.36) zu höheren Frequenzen hin verschoben. Für hochfrequente Oszillatoren sind die in Abb. 4.1 dargestellten Marcus-Parabeln der Freien Energie aber enger. Damit ist der Unterschied zwischen der Breite der Barriere im normalen Regime und der Breite im invertierten Regime geringer, und die Asymmetrie ist weniger stark ausgeprägt. Für die Quantensignaturen in den restlichen der untersuchten Parametern scheint der Hochfrequenzanteil der spektralen Dichte aber offenbar von besonderer Bedeutung zu sein [63]. Aus diesem Grund werden wir in Abschnitt 4.7 noch zwei weitere Spektraldichten untersuchen, welche sich für hohe Frequenzen von der Form (2.36) unterscheiden.

4.6.3 Vergleich mit numerischen Ergebnissen

Die obigen Steepest-Descent-Resultate sollen nun mit einer numerischen Integration der Rate (4.19) verglichen werden. Dazu betrachten wir exemplarisch die Lage des Ratenmaximums $\epsilon^*/\Lambda_{\text{cl}}$. Da im klassischen Bereich $\kappa \gg 1$ die Steepest-Descent-Näherung exakt wird, können wir uns auf den Bereich nicht allzu hoher Temperaturen beschränken.

In Abb. 4.8 ist das Steepest-Descent-Resultat Gl. (4.72) einer numerischen Berechnung von $\epsilon^*/\Lambda_{\text{cl}}$ für Ohmsche Dissipation gegenübergestellt. Ist die Steepest-Descent-Bedingung $\Lambda_{\text{cl}}/\omega_c = 2K \gg 1$ erfüllt, so sind praktisch keine Unterschiede festzustellen. Doch selbst für niedrige Kopplungsstärken

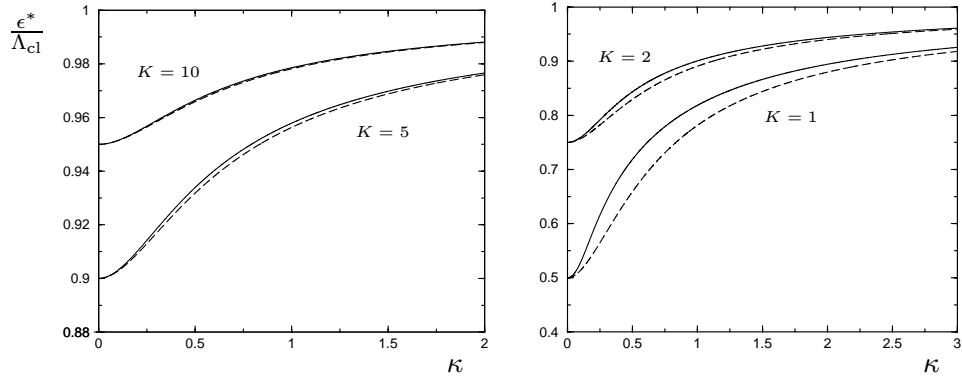


Abbildung 4.8: Die Lage des Ratenmaximums ϵ^*/Λ_{cl} als Funktion von κ für Ohmsche Dissipation mit verschiedenen Kopplungsstärken K . Die durchgezogenen Linien stellen das jeweilige numerische Ergebnis dar, während die gestrichelten Linien dem jeweiligen Steepest-Descent-Resultat, Gl. (4.72), entsprechen.

wie $K = 1$ sind die Abweichungen des Steepest-Descent-Resultats von dem numerischen Ergebnis im Quantenregime relativ gering. Für $T = 0$ stimmt das Steepest-Descent-Resultat mit der exakten Lösung überein. Interessanterweise liefert die Steepest-Descent-Näherung im gesamten Temperaturbereich einen zu kleinen Wert für ϵ^*/Λ_{cl} .

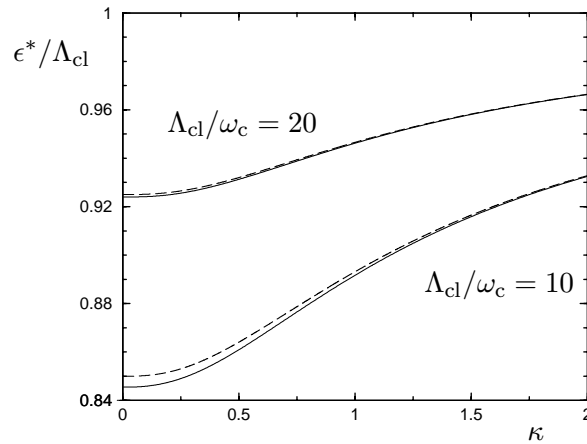


Abbildung 4.9: Die Lage des Ratenmaximums ϵ^*/Λ_{cl} als Funktion von κ für superohmsche Dissipation ($s = 2$) mit verschiedenen Werten von Λ_{cl}/ω_c . Die durchgezogenen Linien stellen das jeweilige numerische Ergebnis dar, während die gestrichelten Linien dem jeweiligen Steepest-Descent-Resultat, Gl. (4.72), entsprechen.

In Abb. 4.9 sind analoge Kurven im Falle superohmscher Dissipation mit $s = 2$ dargestellt. Auch hier liefert die Steepest-Descent-Näherung für

$\Lambda_{\text{cl}}/\omega_c \gg 1$ sehr gute Ergebnisse. Die Abweichungen vom numerischen Ergebnis sind allerdings etwas größer als im Ohmschen Fall, da der $T = 0$ -Grenzfall nicht mehr exakt reproduziert wird. Des weiteren liegen die Steepest-Descent-Ergebnisse nun im gesamten Temperaturbereich etwas über den numerisch ermittelten Werten.

4.7 Weitere Spektraldichten

In den vorangegangenen Abschnitten haben wir gesehen, daß die Quanteneffekte in der Rate mit wachsendem Parameter s und damit mit wachsendem Gewicht der hochfrequenten Anteile in der Spektraldichte zunehmen. Um diesen Punkt näher zu untersuchen, sollen nun auch von Gl. (2.36) abweichende Spektraldichten betrachtet werden.

4.7.1 Debye-Spektraldichte

Betrachten wir zuerst eine Ohmsche Spektraldichte mit Debye-Cutoff,

$$G_{\text{D}}(\omega) = \frac{2K_{\text{D}}\omega\omega_c^2}{\omega^2 + \omega_c^2}. \quad (4.78)$$

Spektraldichten dieser Form sind von Relevanz bei ET-Reaktionen in polaren Solventen [67]. Im Vergleich zu einer Ohmschen Spektraldichte mit exponentiellem Cutoff, Gl. (4.28), fällt die Spektraldichte (4.78) bei hohen Frequenzen langsamer ab. Die klassische Reorganisationsenergie eines Debye-Bades ist durch

$$\Lambda_{\text{cl}}^{\text{D}} = \int_0^{\infty} d\omega \frac{G_{\text{D}}(\omega)}{\omega} = \pi K_{\text{D}}\omega_c \quad (4.79)$$

gegeben. Bei gleicher Kopplungsstärke $K = K_{\text{D}}$ hat ein Debye-Bad also eine höhere Reorganisationsenergie, $\Lambda_{\text{cl}}^{\text{D}} = \pi\Lambda_{\text{cl}}/2$. Bei gleicher Reorganisationsenergie und damit identischem Verhalten im klassischen Bereich weist ein Debye-Bad dagegen eine geringere Kopplungsstärke als ein Bad mit exponentiellem Cutoff auf, $K_{\text{D}} = 2K/\pi$. Mit der Debye-Spektraldichte (4.78) läßt sich von dem Influenzkern, Gl. (2.35), allerdings nur noch der Imaginärteil in geschlossener Form angeben,

$$Q_{\text{D}}''(z) = \pi K(1 - e^{-\omega_c z}). \quad (4.80)$$

Der Realteil kann unter Verwendung der Hilfsformel

$$\coth(\pi x) = \frac{1}{\pi x} + \frac{2x}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{x^2 + n^2} \quad (4.81)$$

als Reihe ausgedrückt werden [67],

$$Q'_D(z) = \frac{2\pi K}{\hbar\beta} \left[z - \frac{\hbar\beta}{2} \cot\left(\frac{\hbar\beta\omega_c}{2}\right) (1 - e^{-\omega_c z}) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - e^{-\nu_n z}}{\nu_n(1 - \nu_n^2)} \right], \quad (4.82)$$

wobei $\nu_n = 2\pi n/\hbar\beta$ die bosonischen Matsubarafrequenzen sind.

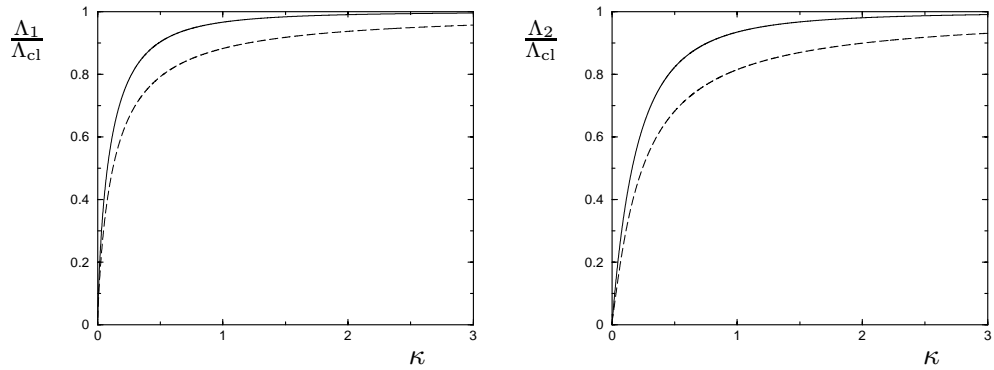


Abbildung 4.10: Die quantenmechanischen Badfrequenzen Λ_1 und Λ_2 in Einheiten von Λ_{cl} für die Ohmsche Spektraldichte (4.28) (durchgezogene Linien) sowie für die Debye-Spektraldichte (4.78) (gestrichelte Linien).

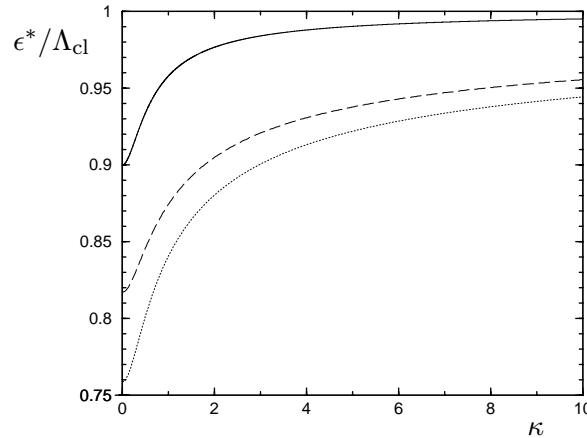


Abbildung 4.11: Die numerisch berechnete Lage des Ratenmaximums ϵ^*/Λ_{cl} als Funktion von κ . Die durchgezogene Linie gilt für eine Spektraldichte der Form (4.28) mit $K = 5$. Die gestrichelte und gepunktete Linie entspricht einer Debye-Spektraldichte mit $K_D = 5$ bzw. $K_D \approx 3.18$.

Im Bereich kleiner Biasenergien ist die Rate durch den Ausdruck (4.61) gegeben. Die quantenmechanischen Korrekturen sind dabei in den effektiven

Badenergien (4.49) und (4.50) enthalten. Mit der Debye-Spektraldichte (4.78) erhält man dafür die Reihendarstellungen

$$\Lambda_1^D = \frac{8K\omega_c}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - 1/[(2n-1)2\pi\kappa]}{(2n-1)^2 - (1/2\pi\kappa)^2}, \quad (4.83)$$

$$\Lambda_2^D = \pi K\omega_c \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{1 + 2\pi\kappa n} \right]. \quad (4.84)$$

Diese Größen sind in Abb. 4.10 den Ergebnissen (4.62) für die Ohmsche Spektraldichte (4.28) gegenübergestellt. Man sieht, daß für eine Debye-Spektraldichte die Quanteneffekte in den Badenergien im gesamten Temperaturbereich ausgeprägter sind. Insbesondere treten deutliche Abweichungen vom klassischen Verhalten schon bei wesentlich höheren Temperaturen auf.

Im Bereich großer Biasenergien wird die Rate durch den Ausdruck (4.70) beschrieben, und die Quanteneffekte stecken in den Koeffizienten (4.66). Für eine Debye-Spektraldichte konvergieren die Integrale in den Größen c_3 und $c_4(\kappa)$ allerdings nicht mehr, und die Steepest-Descent-Beschreibung bricht zusammen. Die Quanteneffekte im Bereich des Maximums lassen sich also nur durch numerische Integration der Rate (4.19) mit dem Influenzkern (4.80) und (4.82) untersuchen. In Abb. 4.11 ist die numerisch ermittelte Lage des Ratenmaximums ϵ^*/Λ_{cl} für folgende Solventen dargestellt: Ein Ohmsches Bad der Form (4.28) mit $K = 5$, ein Debye-Bad derselben Kopplungsstärke $K_D = 5$, sowie ein Debye-Bad mit derselben klassischen Reorganisationsenergie, d. h. $K_D = 2K/\pi \approx 3.18$. Die Normierung erfolgt dabei auf die jeweilige klassische Reorganisationsenergie. Wiederum sind die quantenmechanischen Effekte für ein Debye-Bad ausgeprägter, insbesondere wenn man des Debye-Bad mit gleicher Reorganisationsenergie betrachtet.

Insgesamt kann man also festhalten, daß der langsamere Abfall der Debye-Spektraldichte (4.78) im Vergleich zur Ohmschen Spektraldichte (4.28) in beiden untersuchten Biasbereichen zu deutlicheren Quantensignaturen in der Rate führt. Das Ohmsche Debye-Bad verhält sich damit ähnlich wie ein superohmsches Bad der Form (2.36).

4.7.2 Ohmsche Spektraldichte plus eine diskrete Mode

Die bisher behandelten kontinuierlichen Spektraldichten stellen dann eine gute Beschreibung der Umgebung dar, wenn in der kontinuierlichen Frequenzverteilung des Bades keine besonders dominanten Moden auftreten. Bei sogenannten *Inner sphere* ET-Reaktionen spielen hingegen interne Moden des Reaktionskomplexes eine wichtige Rolle, die zu einer peakartigen

Struktur der spektralen Dichte führen.⁵ Ebenso können Freiheitsgrade innerhalb der Lösungsmittelmoleküle zu einer Hervorhebung einzelner Frequenzen führen [77]. Dies ist insbesondere bei polaren Solventen von Bedeutung. Um den Einfluß diskreter Moden zu studieren, betrachten wir eine kontinuierliche Spektraldichte der Form (4.28), welcher eine diskrete Mode der Frequenz ω_0 überlagert ist,

$$G(\omega) = 2K\omega e^{-\omega/\omega_c} + \Lambda_0\omega_0\delta(\omega - \omega_0). \quad (4.85)$$

Die klassische Reorganisationsenergie eines solchen Bades ist durch

$$\Lambda_{\text{cl}} = 2K\omega_c + \Lambda_0 \quad (4.86)$$

gegeben. Für $\Lambda_0 \ll 2K\omega_c$ ist der Beitrag der diskreten Mode zur Reorganisationsenergie und damit zur klassischen Rate (4.14) gering. Abhängig von der Frequenz ω_0 der Mode können bei tieferen Temperaturen aber signifikante Quanteneffekte auftreten.

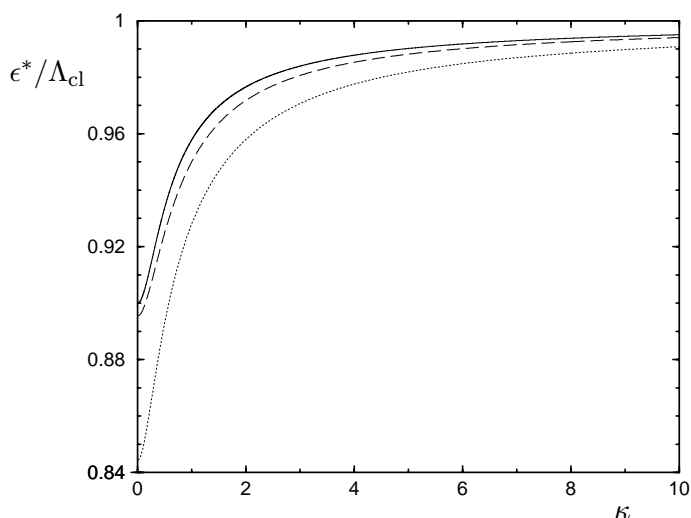


Abbildung 4.12: Die numerisch berechnete Lage des Ratenmaximums $\epsilon^*/\Lambda_{\text{cl}}$ als Funktion von κ . Die durchgezogene Linie gilt für eine Spektraldichte der Form (4.28) mit $K = 5$. Die gestrichelte und gepunktete Linie entsprechen einer Spektraldichte der Form (4.85) mit $\Lambda_0/2K\omega_c = 0.1$ und $\omega_0 = 3\omega_c$ (gestrichelt) bzw. $\omega_0 = 5\omega_c$ (gepunktet).

⁵Wie in Abschnitt 4.1 ausgeführt, können solche Moden nur dann in das Wärmebad miteinbezogen werden, wenn sie schwach an den elektronischen Freiheitsgrad koppeln. Ist dies nicht gegeben, so tragen sie zur mehrdimensionalen PES bei, und ihre Behandlung erschwert sich erheblich.

In Abb. 4.12 ist die numerisch berechnete Lage des Ratenmaximums $\epsilon^*/\Lambda_{\text{cl}}$ im Fall $K = 5$ und $\Lambda_0/2K\omega_c = 0.1$ für 2 verschiedene Werte von ω_0 aufgetragen und dem Resultat ohne diskrete Mode gegenübergestellt. Während für $\omega_0 = 3\omega_c$ die Korrekturen noch relativ gering sind, sind sie für $\omega_0 = 5\omega_c$ schon wesentlich ausgeprägter. Die Quanteneffekte steigen mit der Frequenz der diskreten Mode.

Die in diesem Abschnitt untersuchten Spektraldichten bestätigen damit die vorherigen Ergebnisse: mit wachsendem Gewicht der hochfrequenten Moden nehmen die Quanteneffekte in der Rate zu. Dies ist anschaulich leicht nachzuvollziehen [63]. Betrachtet man Badoszillatoren mit verschiedenen Frequenzen bei einer festgehaltenen Energie, so sind die hochfrequenten Oszillatoren in einem niedrig angeregten Zustand, während die niederfrequenten Oszillatoren vergleichsweise hochangeregt sind. Die Wellenfunktion eines niedrig angeregten Oszillators ist aber nicht sehr scharf lokalisiert. Der Überlapp der beiden lokalisierten Badzustände, welche den elektronischen Zuständen $\sigma_z = 1$ und $\sigma_z = -1$ zugeordnet sind, wächst also mit der Frequenz der Badmode. Damit nimmt die Wahrscheinlichkeit des Tunnelns der Badmoden zu und führt zu charakteristischen Abweichungen der Rate von ihrer klassischen Form.

4.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel haben wir die Übergangsraten bei nichtadiabatischen ET-Reaktionen im Rahmen der Golden-Rule-Formel untersucht. Wir haben die quantenmechanischen Signaturen, welche vom Tunneln der Badmoden herühren, für verschiedene Spektraldichten diskutiert und uns dabei insbesondere auf die Lage des Ratenmaximums ϵ^* , die Breite der Verteilung W und den Asymmetrieparameter A konzentriert. Im Ohmschen Fall haben wir diese Parameter für $T = 0$ in analytischer Form angegeben und die führenden Tieftemperaturkorrekturen berechnet. Da das Ratenmaximum bei einem großen Bias liegt, war es dabei von entscheidender Bedeutung, den Influenzkern $Q(z)$ außerhalb des Scaling-Limes zu behandeln. Sowohl für Ohmsche als auch nichtohmsche Spektraldichten haben wir im Rahmen der Steepest-Descent-Näherung den gesamten Übergang vom Tunneln der Badmoden bei $T = 0$ bis zum rein thermisch aktivierten Transfer im klassischen Regime beschrieben. Die erhaltenen Resultate stimmen im untersuchten Parameterbereich sehr gut mit den aus einer exakten numerischen Integration der Golden-Rule-Rate folgenden Ergebnissen überein. Man findet, daß die quantenmechanischen Signaturen in der Rate mit wachsendem Parameter s deutlicher werden und insbesondere schon bei wesentlich höheren Temperaturen auftreten. Abschlie-

ßend haben wir die Rate für eine Ohmsche Spektraldichte mit Debye-Cutoff sowie eine Ohmsche Spektraldichte mit einer überlagerten diskreten Mode untersucht und auch hier ausgeprägtere Quanteneffekte gefunden. Insgesamt kann man also sagen, daß spektrale Verteilungen mit einem großen Gewicht bei hohen Frequenzen das Tunneln der Badmoden begünstigen und somit zu markanten Quanteneffekten in der Rate führen.

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind in der Arbeit [15] veröffentlicht worden.

Kapitel 5

Das periodische Potential mit Dissipation

In Kapitel 2 haben wir gesehen, daß das Niederenergieverhalten eines Teilchens, welches sich in einem Doppelmuldenpotential bewegt und mit einer Umgebung in Kontakt steht, durch ein dissipatives Zweizustandssystem beschrieben werden kann: die Dynamik des reduzierten Teilsystems spielt sich dann effektiv in einem zweidimensionalen Hilbertraum ab. Nun treten in der Physik aber auch viele interessante Systeme auf, in welchen die potentielle Energie als Funktion des Freiheitsgrads mehrere lokale Minima aufweist. Analog zur Reduktion des Doppelmuldenpotentials mit Dissipation auf das Spin-Boson-Modell kann das Niederenergieverhalten eines an ein Wärmebad gekoppelten Teilchens in einem Vielmuldenpotential durch ein dissipatives N -Zustandssystem beschrieben werden. Der Fall $N = 3$ ist beispielsweise in zweistufigen Elektrontransferreaktionen realisiert, bei denen in einem ersten Reaktionsschritt ein Übergangszustand reell besetzt wird. Dieser Fall tritt unter anderem in der bakteriellen Photosynthese auf [78].

Von besonderem Interesse ist der Fall eines unendlich ausgedehnten periodischen Potentials, auf den wir uns im folgenden beschränken wollen. Die Reduktion dieses Modells führt zu einem dissipativen Tight-Binding-Gitter mit $N \rightarrow \infty$ Zuständen, welches wir kurz als dissipatives TB-Modell bezeichnen. Es beschreibt viele Transportvorgänge in der Festkörperphysik [79], unter anderem die Diffusion von Atomen auf Oberflächen, das Tunneln von Zwischengitteratomen in Metallen oder Dielektrika sowie das Tunneln von Quasiteilchen in Josephson-Kontakten [80]. Darüberhinaus kann es auf das Modell einer Luttingerflüssigkeit mit einem Störpotential abgebildet und damit auf Fragestellungen des korrelierten eindimensionalen Elektronentransports angewendet werden. Als Beispiele seien der Ladungstransport durch Störstellen in Quantendrähten [9] sowie das Tunneln von Randströmen im

Fraktionalen Quanten-Hall-Effekt (FQHE) [81] genannt. Vor dem Hintergrund dieser Anwendungen untersuchen wir in den folgenden Kapiteln den Nichtgleichgewichts-Transport im dissipativen TB-Modell.

In den letzten Jahren sind korrelierte Elektronensysteme Gegenstand intensiven theoretischen wie experimentellen Interesses gewesen. Es ist zwar schon lange bekannt, daß wechselwirkende Fermionen in einer Dimension durch das Modell einer Luttinger-Flüssigkeit beschrieben werden [83, 84], doch war es lange Zeit nicht möglich, solche Systeme experimentell zu realisieren und damit die theoretischen Vorhersagen zu überprüfen. Erst in der letzten Dekade gelang es durch die zunehmende Miniaturisierung der Halbleitertechnik bis hinab in den Nanometerbereich, effektiv eindimensionale Systeme herzustellen [1, 82]. Nach den theoretischen Vorstellungen spielen bei eindimensionalen Systemen Vielteilchenkorrelationen eine entscheidende Rolle und führen zum Zusammenbruch des Fermiflüssigkeitsverhaltens. Es existieren keine niederenergetischen Quasiteilchen-, sondern nur Kollektiv-anregungen. Dies führt zu charakteristischen Tieftemperatureigenschaften, von welchen der Nichtgleichgewichts-Ladungstransport dem Experiment am leichtesten zugänglich ist. Kane und Fisher [9] sagten ungewöhnliche Transporteigenschaften für solche Systeme in Gegenwart einer Punktbarriere (z. B. einer Verunreinigung) voraus: bei abstoßender Wechselwirkung führt jede noch so kleine Barriere zur kompletten Reflexion im Limes $T \rightarrow 0$, und die Leitfähigkeit verschwindet mit einem charakteristischen Potenzgesetz. Diese Vorhersagen wurden von Milliken, Umbach, und Webb [85] experimentell bestätigt. Sie untersuchten das Tunneln zwischen den Randzuständen im Fraktionalen Quanten-Hall-Effekt (FQHE), welches nach Wen [81] durch das Modell einer chiralen Luttinger-Flüssigkeit mit Punktbarriere beschrieben werden kann. Diese experimentelle Realisierung hat gegenüber den Quantendrähten zum einen den Vorteil, robust gegenüber Verunreinigungen zu sein. Zum anderen kann eine Punktbarriere gezielt über eine Gate-Spannung erzeugt und in ihrer Höhe variiert werden.

Abgesehen von der Leitfähigkeit sind auch die Fluktuationen des Stroms, d.h. das Rauschspektrum, von besonderem Interesse. In Abwesenheit einer äußeren Spannung ist das (Gleichgewichts-) Rauschspektrum durch eine Fluktuations-Dissipations-Relation mit der Leitfähigkeit verknüpft: dies ist das Johnson-Nyquist-Rauschen. Für das Nichtgleichgewichts-Rauschspektrum gibt es keine solche einfache Beziehung mehr. Vielmehr wird das Nichtgleichgewichts-Rauschspektrum von den dynamischen Eigenschaften des Systems bestimmt und enthält damit Informationen über die Anregungszustände, die durch Leitfähigkeitsmessungen allein nicht zu erfassen sind. Beispielsweise geht die Statistik der tunnelnden Teilchen in das Rauschspektrum ein. Selbst im Falle nichtwechselwirkender Elektronen (Fermi-Dirac Stati-

stik) führt dies zur besonderen Effekten wie der Unterdrückung des Schrotrauschens unter den klassischen Wert [86, 87, 88] sowie dem Auftreten einer Singularität bei der Josephson-Frequenz [89]. Für wechselwirkende Systeme führen die Korrelationen zu einer geänderten (z.B. fraktionalen) Statistik und damit zu einem noch reichhaltigeren Verhalten.

Im folgenden wollen wir das Nichtgleichgewichts-Rauschspektrum beim korrelierten Quantentransport durch eine Barriere im Rahmen des dissipativen TB-Modells behandeln. Im Grenzfall kleiner Tunnelströme erhält man in diesem Modell in erster Näherung ein frequenzunabhängiges (weißes) Rauschen: dies ist das klassische Schrotrauschen $S = 2eI$ [91, 90, 92], aus dessen Wert die Ladung der tunnelnden Teilchen bestimmt werden kann. Auf diese Weise gelang der experimentelle Nachweis, daß beim FQHE im Grenzfall schwacher Rückstreuung Teilchen mit fraktionaler Ladung, die Laughlin-Quasiteilchen, auftreten [93, 94]. Wir betonen nochmals, daß dies durch Messung der Leitfähigkeit nicht möglich ist. Für höhere Tunnelströme treten Abweichungen von diesem Verhalten auf. Zum einen weicht der Wert des Gleichstromrauschens vom klassischen Schrotrauschen ab [92, 95]. Zum anderen sind die einzelnen Tunnelprozesse miteinander korreliert, so daß das Niederfrequenz-Rauschspektrum nicht mehr weiß ist, sondern ein singuläres Verhalten $\propto |\omega|$ zeigt [90]. Eine nichtperturbative Bestimmung des Vorfaktors in diesem Gesetz wurde in den Arbeiten [96, 97] im Rahmen eines Sine-Gordon-Modells mit Randbedingungen durchgeführt, welches ebenfalls äquivalent zu einem Luttinger-Modell mit Barriere ist. In diesem Modell wird die Streuung der Elementaranregungen des Sine-Gordon-Modells an der Barriere durch eine Reflexionsmatrix beschrieben. Eine unterschiedliche Behandlung dieser Reflexionsmatrix führt nun zu Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen in Ref. [96] und [97]. Aus diesem Grund wollen wir im folgenden das Niederfrequenz-Rauschspektrum im Rahmen des dissipativen TB-Modells untersuchen.

Im Zeitregime entspricht dem Niederfrequenz-Rauschspektrum gerade das Langzeitverhalten der Strom-Autokorrelationsfunktion. Um dieses Zerfallsgesetz zu bestimmen, können wir den in Kapitel 3 für die Korrelationsfunktionen des Spin-Boson-Modells vorgestellten diagrammatischen Zugang auf das dissipative TB-Modell übertragen. Die Ladungen, die in einem Realzeitformalismus die Übergänge des Systems beschreiben, gruppieren sich danach im Langzeitbereich in zwei Cluster, und die Art der Wechselwirkung zwischen diesen beiden Clustern bestimmt das Zerfallsgesetz. Diese Wechselwirkung hängt aber nur von den spektralen Eigenschaften des Bades und nicht vom betrachteten System ab. Man erwartet also, daß das Langzeitverhalten vergleichbarer Korrelationsfunktionen nicht vom Modellsystem abhängig sein sollte. In Kapitel 3 haben wir gesehen, daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung

bei Ohmscher Dissipation und $T = 0$ zu einem $1/t^2$ Zerfallsgesetz für die symmetrisierte Ortskorrelationsfunktion im Spin-Boson-Modell führt. Das gleiche Verhalten wurde schon für den gedämpften harmonischen Oszillator gefunden [6]. Für Ortskorrelationsfunktionen gilt offenbar ein universelles $1/t^2$ Zerfallsgesetz.

Dies können wir allerdings nicht ohne weiteres auf das dissipative TB-Modell mit Bias übertragen. Das Analogon zur Ortskorrelationsfunktion in den genannten Systemen ist im dissipativen TB-Modell nämlich gerade die Stromkorrelationsfunktion. Dieser Unterschied liegt darin begründet, daß im gekippten TB-Modell kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand mit konstanten Ortserwartungswert, sondern stattdessen ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand mit konstantem Stromerwartungswert existiert. In der Tat werden wir herausfinden, daß auch die Stromkorrelationsfunktion im dissipativen TB-Modell als Folge einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung wie $1/t^2$ zerfällt und damit zu einem Niederfrequenzverhalten $S(\omega) \propto |\omega|$ des Rauschspektrums führt. Der Vorfaktor dieser Shiba-Relation ist proportional zum Quadrat der differentiellen Leitfähigkeit und bestätigt das Ergebnis der Arbeit [96].

Im nächsten Abschnitt wollen wir den Tight-Binding Limes des periodischen Potentials als Modellsystem einführen. Anschließend definieren wir in Abschnitt 5.2 die Größen, die zur Beschreibung des Nichtgleichgewichts-Transports von Interesse sind: dies sind die Mobilität und das Rauschspektrum. Für das Rauschspektrum ist dabei notwendig, einen stationären Nichtgleichgewichtszustand einzuführen, bezüglich dessen die Stromfluktuationen gemessen werden. Zwischen der Tight-Binding- und der entgegengesetzten Weak-Binding-Darstellung besteht eine interessante Dualitätssymmetrie, auf welche in Abschnitt 5.3 eingegangen werden soll. In Abschnitt 5.4 werden wir kurz die Theorie korrelierter eindimensionaler Systeme, das Luttinger-Flüssigkeitsmodell, zusammenfassen und den Zusammenhang zum dissipativen TB-Modell aufzeigen. Anschließend diskutieren wir mit dem Tunneln von Randströmen im Fraktionalen Quanten-Hall-Effekt eine geeignete Realisierung eines korrelierten eindimensionalen Systems. Nach diesen Vorarbeiten werden wir dann in Kapitel 6 formal exakte Reihenentwicklungen für die Mobilität und das Rauschen aufstellen und daraus das Niederfrequenzverhalten des Rauschspektrums ableiten.

5.1 Das dissipative TB-Modell

Betrachten wir ein Teilchen in einem periodischen Potential $V_0(q) = V_0(q+a)$, welches bilinear an ein Wärmebad vom Caldeira-Leggett Typ gekoppelt ist.

Da wir insbesondere an Transportproblemen interessiert sind, soll zusätzlich eine äußere Kraft $F = \hbar\epsilon/a$ am System anliegen, so daß das Gesamtpotential $V(q) = V_0(q) - Fq$ gekippt ist. Wie schon beim Doppelmuldenpotential soll die Frequenz der Oszillationen um die Potentialminima mit ω_0 und die Barrierenhöhe zwischen zwei benachbarten Mulden mit V_b bezeichnet werden. Sind die Bedingungen (2.1) und (2.5) erfüllt, so ist nur der niedrigste Zustand in jeder Mulde besetzt. Völlig analog zu der in Abschnitt 2.1 dargestellten Reduktion des Doppelmuldenpotentials auf ein Zweizustandssystem kann dieses System dann durch ein dissipatives Tight-Binding-Modell beschrieben werden. Der Hilbertraum des Teilsystems wird von den lokalisierten Grundzuständen jeder Mulde aufgespannt, die durch den Ort $q = na$ mit ganzzahligem n charakterisiert sind. Das Tunnelmatrixelement zwischen benachbarten Zuständen wird durch die hochfrequenten Badmoden mit $\omega > \omega_c$ renormiert. Dieses reduzierte Modell wechselwirkt schließlich mit den verbleibenden niederfrequenten Badmoden, und der Hamiltonian lautet

$$H = H_{\text{TB}} + \sum_{\alpha} \left[\frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2}m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2 \left(x_{\alpha} - \frac{c_{\alpha}}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2}q \right)^2 \right], \quad (5.1)$$

$$H_{\text{TB}} = -\frac{\hbar\Delta}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (c_n^{\dagger}c_{n+1} + c_{n+1}^{\dagger}c_n) - \frac{\hbar\epsilon}{a}q. \quad (5.2)$$

Die n -Summation läuft über alle diskreten Zustände des unendlich ausgedehnten Tight-Binding-Gitters, und die Operatoren c_n^{\dagger} sowie c_n sind die Erzeuger bzw. Vernichter eines Teilchens am Ort na . Der Ortsoperator ist damit durch $q = a \sum_n n c_n^{\dagger}c_n$ gegeben. Das Wärmebad wird vollständig durch die spektrale Dichte (1.15) beschrieben. Von weitaus größter Bedeutung ist dabei der Fall strikt Ohmscher Dissipation, welcher insbesondere den korrelierten Elektrontransport beschreibt: die kollektiven Anregungen einer Luttingerflüssigkeit mit abgeschirmter Wechselwirkung entsprechen einer Ohmschen Spektraldichte im Scaling-Limes. Der relevante Influenzkern $Q(t)$ ist dann durch Gl. (2.43) gegeben. Auf diesen Fall wollen wir uns im folgenden beschränken.

Bei hohen Temperaturen und/oder starker Kopplung besteht die Dynamik im dissipativen TB-Potential aus inkohärenten Tunnelprozessen zwischen benachbarten Potentialmulden, welche mit Raten beschrieben werden können. Für tiefere Temperaturen treten dagegen quantenmechanische Interferenzeffekte auf, die ein kohärentes Tunneln zwischen zwei nicht direkt benachbarten Zuständen ohne reale Population der dazwischenliegenden Zustände ermöglicht. Dieses Phänomen spiegelt sich in den ungewöhnlichen Transporteigenschaften korrelierter Elektronensysteme wider [9].

5.2 Transporteigenschaften und Rauschspektrum

5.2.1 Die Mobilität

Der Nichtgleichgewichts-Transport im dissipativen TB-Modell wird durch die Mobilität

$$\mu(F) = \frac{1}{F} \langle \dot{q}(t \rightarrow \infty) \rangle_{\text{fc}} \quad (5.3)$$

beschrieben. Da das führende Langzeitverhalten der Erwartungswerte für ergodische Systeme unabhängig von der Anfangspräparation ist, wählt man zur Berechnung der Mobilität der Einfachheit halber faktorisierende Anfangsbedingungen zur Zeit $t' = 0$, siehe Abschnitt 1.2.1. Dies ist durch den Index fc (für *factorized condition*) angedeutet. Wie wir im folgenden sehen werden, ist in vielen Fällen auch die differentielle Mobilität

$$\mu_{\text{d}}(F) = \frac{\partial}{\partial F} \langle \dot{q}(t \rightarrow \infty) \rangle_{\text{fc}} \quad (5.4)$$

von Interesse, welche mit der Mobilität (5.3) über die Beziehung

$$\mu_{\text{d}}(F) = \frac{\partial}{\partial F} [F\mu(F)] \quad (5.5)$$

zusammenhängt. Im Grenzfall einer verschwindenden Kraft gehen beide Mobilitäten in die lineare Mobilität $\mu_{\text{l}} = \mu(F \rightarrow 0) = \mu_{\text{d}}(F \rightarrow 0)$ über. Des weiteren wollen wir noch die normierten Mobilitäten

$$\tilde{\mu} = \mu/\mu_0, \quad \tilde{\mu}_{\text{d}} = \mu_{\text{d}}/\mu_0 \quad (5.6)$$

einführen. Dabei ist $\mu_0 = 1/\eta = a^2/2\pi\hbar K$ die Mobilität eines Brownschen Teilchens, die gerade durch die inverse Viskosität gegeben ist.

In der Arbeit [113] wurde gezeigt, daß die Mobilität für eine Spektraldichte der Form (2.36) mit $1 \leq s < 2$ endlich ist. In diesem Parameterbereich läuft das Teilchen also nach Abklingen des Einschaltvorgangs mit konstanter Geschwindigkeit das gekippte Tight-Binding-Potential hinunter. Für $s < 1$ wächst der Ortserwartungswert nur logarithmisch mit der Zeit, so daß die Mobilität Null ist, während für $s > 2$ der Ort schneller als linear anwächst und die Mobilität divergiert.

5.2.2 Der stationäre Nichtgleichgewichtszustand und das Rauschspektrum

Im Gegensatz zur Berechnung der Mobilitäten sind zur Behandlung von Fluktuationen des Stroms

$$j(t) = \frac{e}{a} \dot{q}(t) \quad (5.7)$$

faktorisierende Anfangsbedingungen zur Zeit $t' = 0$ ungeeignet. Fluktuationen können sinnvollerweise nur bezüglich eines stationären Zustandes angegeben werden, d.h. in diesem Fall eines Zustandes mit konstantem Stromerwartungswert $\langle j(t) \rangle$. Der einfachste stationäre Zustand ist der thermodynamische Gleichgewichtszustand mit $\langle j(t) \rangle_\beta = 0$, welcher nach Abschnitt 1.2.2 durch faktorisierende Anfangsbedingungen zur Zeit $t_0 \rightarrow -\infty$ beschrieben werden kann. Sobald nun aber eine äußere Kraft am System anliegt, wird das TB-Potential gekippt und das Eigenwertspektrum ist nicht mehr nach unten beschränkt. Deshalb existiert für das dissipative TB-Modell mit endlichem Bias kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand. Wählt man als Anfangspräparation wieder einen faktorisierenden Zustand zur Zeit $t_0 \rightarrow -\infty$, so läuft das Teilchen stattdessen für alle endlichen Zeiten mit einer konstanten Geschwindigkeit $v = \mu F$ das gekippte Potential hinunter. Die dabei auf einer gewissen Wegstrecke l freiwerdende Energie $\hbar \epsilon l/a$ wird vollständig vom Wärmebad absorbiert. In diesem Zustand, den wir als *stationären Nichtgleichgewichtszustand* bezeichnen, ist der Stromerwartungswert $\langle j(t) \rangle_{\text{ne}} = e\mu F/a$ zeitunabhängig. Der Index ne steht dabei für *non equilibrium*.

Wir definieren als erstes Moment im stationären Nichtgleichgewichtszustand

$$\langle q(t) \rangle_{\text{ne}} \equiv \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} [\langle q(t - t_0) \rangle_{\text{fc}} - \langle q(-t_0) \rangle_{\text{fc}}] \equiv F\mu t . \quad (5.8)$$

Wegen der Subtraktion in dieser Gleichung gilt $\langle q(0) \rangle_{\text{ne}} = 0$, und das Teilchen läuft zur Zeit $t' = 0$ definitionsgemäß durch den Ort $q = 0$.

Nach diesen Vorbemerkungen sind wir jetzt in der Lage, das allgemeine Nichtgleichgewichts-Rauschspektrum einzuführen. Die Fluktuationen des Stroms werden durch die symmetrisierte Strom-Autokorrelationsfunktion

$$S(t - t') = \langle j(t)j(t') + j(t')j(t) \rangle_{\text{ne}} \quad (5.9)$$

beschrieben, die aufgrund der Stationarität des Zustandes nur von der Differenzzeit $t - t'$ abhängt. Als Rauschspektrum definiert man die Fouriertransformierte von Gl. (5.9),

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} \langle j(t)j(0) + j(0)j(t) \rangle_{\text{ne}} , \quad (5.10)$$

welche eine reelle und gerade Funktion von ω ist.¹

Im folgenden werden wir die Korrelationsfunktion (5.9) allerdings nicht direkt berechnen, sondern den Umweg über das mittlere Schwankungsquadrat

$$C_{\text{ne}}(t - t') = \langle [q(t) - q(t')]^2 \rangle_{\text{ne}} \quad (5.11)$$

$$\equiv \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \langle [q(t - t_0) - q(t' - t_0)]^2 \rangle_{\text{fc}} \quad (5.12)$$

gehen. Zwischen Gl. (5.9) und Gl. (5.11) gilt nun der Zusammenhang

$$\langle j(t)j(t') + j(t')j(t) \rangle_{\text{ne}} = -\frac{e^2}{a^2} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t'} C_{\text{ne}}(t - t'). \quad (5.13)$$

Durch Fouriertransformation dieser Gleichung können wir das Rauschspektrum (5.10) auf das mittlere Schwankungsquadrat zurückführen. Man erhält die Beziehung

$$S(\omega) = -\frac{e^2}{a^2} \omega^2 \tilde{C}_{\text{ne}}(\omega). \quad (5.14)$$

5.3 Das Weak-Binding-Modell und die Dualitätsbeziehung

Neben dem Tight-Binding- gibt es auch den entgegengesetzten sogenannten Weak-Binding-Limes des periodischen Potentials. In diesem Fall ist die Barrierenhöhe zwischen benachbarten Mulden V_b klein gegen die relevanten Energieskalen $k_B T$, $\hbar\omega_0$. Dazu betrachten wir ein Teilchens mit Masse $M' \rightarrow 0$ in einem Cosinuspotential $-V_b \cos(2\pi q'/a')$. Die Hamiltonfunktion ist dann durch

$$H_{\text{WB}} = \frac{p'^2}{2M'} + V(q') + \sum_{\alpha} \left[\frac{p'_{\alpha}{}^2}{2m'_{\alpha}} + \frac{1}{2} m'_{\alpha} \omega'_{\alpha}{}^2 \left(x'_{\alpha} - \frac{c'_{\alpha}}{m'_{\alpha} \omega'_{\alpha}{}^2} q' \right)^2 \right], \quad (5.15)$$

$$V(q') = -V_b \cos(2\pi q'/a') - F' q' \quad (5.16)$$

gegeben. Zur Unterscheidung vom TB-Modell haben wir sämtliche Parameter des WB-Modells mit einem Strich versehen. Insbesondere soll im Falle Ohmscher Dissipation der Kondoparameter des Bades mit K' bezeichnet werden.

¹Damit die Fouriertransformierte (5.10) existiert, muß die Stromkorrelationsfunktion im Langzeitlimes verschwinden. Tatsächlich gilt aber $S(t \rightarrow \infty) = 2 \langle j(t) \rangle_{\text{ne}}^2 = 2(eF\mu/a)^2$. Diese Konstante sollte strenggenommen im Integrand von Gl. (5.10) subtrahiert werden. Dies ist im folgenden aber nicht notwendig, da wir über die Laplace-Transformierte zur Fouriertransformierten übergehen werden und Konstanten dabei keinen Beitrag liefern, siehe Abschnitt 6.4.3.

Zwischen der TB- und WB-Darstellung des periodischen Potentials besteht eine interessante Dualitätssymmetrie. Schmid [104] entdeckte im Rahmen des Imaginärzeit-Pfadintegralzugangs, daß bei $T = 0$ und strikt Ohmscher Dissipation die kanonische Dichtematrix des Weak-Binding-Modells durch die Substitution $K' \rightarrow 1/K$ auf die kanonische Dichtematrix des TB-Modells mit einer ebenfalls strikt Ohmschen Spektraldichte abgebildet werden kann. Der Bereich starker Kopplung im einen Modell wird also gerade auf den Bereich schwacher Kopplung im jeweils anderen abgebildet. Von Fisher und Zwirger [79] wurde diese Symmetrie im Rahmen des Realzeit-Zugangs auf endliche Temperaturen und Ohmsche Dissipation außerhalb des Scaling Limes verallgemeinert. Es zeigt sich, daß eine strikt Ohmsche Spektraldichte im WB-Modell, Gl. (1.20), auf eine Ohmsche Spektraldichte mit Drude-Cutoff $\omega_D = \eta/M'$ im TB-Modell, Gl. (1.22), abgebildet wird.

Als Folge dieser Dualitätssymmetrie sind die Mobilitäten in beiden Modellen miteinander verknüpft. Für die in Gl. (5.6) eingeführte normierte Mobilität gilt die Dualitätsbeziehung

$$\tilde{\mu}'(\epsilon', K') = 1 - \tilde{\mu}(\epsilon, K), \quad (5.17)$$

wobei für die Parameter die Identifikationen

$$K' = 1/K, \quad \epsilon' = \epsilon/K \quad \text{und} \quad V_b = \hbar\Delta \quad (5.18)$$

gelten.² Diese Beziehung ermöglicht es, auch die Mobilität des WB-Modells in der Tight-Binding-Darstellung zu berechnen. Diese ist aufgrund der aus Stufenfunktionen zusammengesetzten Pfade für analytische wie numerische Berechnungen besser geeignet.

In der Arbeit [105] wurde die Dualitätssymmetrie schließlich auf nicht-ohmsche Spektraldichten verallgemeinert. Superohmsche Dissipationen in einem Modell wird dabei auf subohmsche Dissipation im jeweils anderen abgebildet. Ebenso wurde gezeigt, daß die Beziehung (5.17) auch für die frequenzabhängigen linearen Mobilitäten erfüllt ist.

In den letzten Jahren hat die Dualität im strikt Ohmschen Fall neues Interesse erregt [95, 106]. Die Dualität erweitert sich in diesem Fall zur Selbstdualität. Das bedeutet, daß das TB- und das WB-Modell verschiedene

²In der häufig verwendeten Form $\mu'(\epsilon', K') = \mu_0(K) - \mu(\epsilon, K)$ gilt diese Relation nur für $\mu_0(K) = \mu'_0(K')$. Dann haben die Wärmebäder in beiden Modellen die gleiche Viskosität. Dies ist erfüllt, wenn die Gitterkonstanten der beiden Modelle über $a' = a/K$ zusammenhängen. Wegen $\epsilon = Fa/\hbar$ bedeutet dies, daß die *Kräfte* in beiden Modellen dieselben sein müssen. In der Form (5.17) bestehen dagegen keine Anforderungen an die Gitterkonstanten, da $\tilde{\mu} = \mu/\mu_0$ bei gegebenem Bias unabhängig von a ist.

Grenzfälle des gleichen physikalischen Systems beschreiben. Die Energieskala dieses allgemeinen Modells soll analog zur Kondo-Temperatur mit T_0 bezeichnet werden, und die Mobilität sei durch $\mathcal{M}(K, T_0)$ gegeben. Ob man sich nun in der TB- oder WB-Darstellung befindet, wird durch die Energieskala T_0 bestimmt, die entweder durch das Tunnelmatrixelement im TB-Modell, $T_0 = T_0(\Delta)$, oder durch die Potentialstärke im WB-Modell, $T_0 = T_0(V_b)$, ausgedrückt werden kann [95]. Damit gilt für die Mobilitäten im TB- und WB-Modell

$$\mu(K) = \mathcal{M}[K, T_0(\Delta)] , \quad \mu'(K) = \mathcal{M}[K, T_0(V_b)] . \quad (5.19)$$

Ausgehend von einer in einem Modell gegebenen Mobilität erhält man also durch Austausch der Darstellung von T_0 die Mobilität im anderen Modell bei *gleicher* Kopplungskonstanten K . Des weiteren kann mit Gl. (5.19) die Dualitätsbeziehung (5.17), die die Bereiche starker und schwacher Kopplung verknüpft, in der allgemeineren selbstdualen Form

$$\widetilde{\mathcal{M}}(K, T_0) = 1 - \widetilde{\mathcal{M}}(1/K, T_0) \quad (5.20)$$

dargestellt werden, wenn die Tilde wieder den auf μ_0 normierten Wert bezeichnet. Diese Gleichung vereinfacht sich auf die Form (5.17), wenn die Skala T_0 auf einer Seite der Gleichung durch Δ , auf der anderen durch V_b ausgedrückt wird. In dieser Form wird beispielsweise eine perturbative Entwicklung im TB-Modell auf eine perturbative Entwicklung im WB-Modell mit inverser Kopplung abgebildet. Setzt man dagegen auf beiden Seiten dieselbe Darstellung von T_0 ein, so erhalten wir eine (Selbst-) Dualitätsbeziehung zwischen den Bereichen starker und schwacher Kopplung innerhalb des gleichen Modells. Dann wird durch Gl. (5.20) z. B. eine perturbative auf eine asymptotische Entwicklung im gleichen Modell bei inverser Kopplung abgebildet.

Auch für das Rauschspektrum können wir die Selbstdualität im strikt Ohmschen Fall ausnützen. Das allgemeine Rauschspektrum bezeichnen wir mit $\mathcal{S}(\omega, K, T_0)$. Für das Rauschen in der TB- und WB-Darstellung gilt dann

$$S(\omega, K) = \mathcal{S}[\omega, K, T_0(\Delta)] , \quad S'(\omega, K) = \mathcal{S}[\omega, K, T_0(V_b)] . \quad (5.21)$$

Wieder können durch den Austausch der Darstellung von T_0 Ergebnisse für das TB-Modell auf das WB-Modell mit gleicher Kopplung übertragen werden.

5.4 Das Luttinger-Modell

5.4.1 Bosonisierung

Wechselwirkende Fermionen in zwei oder drei Dimension werden durch das Modell einer Fermiflüssigkeit beschrieben. Die Wechselwirkung führt dabei lediglich zu einer Renormierung der Parameter des wechselwirkungsfreien Fermigas-Modells. In einer Dimension spielt die Wechselwirkung zwischen den Fermionen dagegen eine zentrale Rolle und führt zum Zusammenbruch des Fermiflüssigkeitsverhaltens. Die niederenergetischen Eigenschaften von eindimensionalen korrelierten fermionischen Systemen werden stattdessen durch das Modell einer Luttingerflüssigkeit beschrieben. Im Niederenergiebereich sind nur Anregungen nahe des Fermi-Wellenvektors k_F von Bedeutung, und man kann die Dispersionsbeziehung um k_F linearisieren. Durch Fortsetzung der dabei entstehenden beiden Dispersionszweige auf negative Energien ist es möglich, zu einer bosonisierten Darstellung des Problems zu gelangen. Wir fassen im folgenden die Resultate dieses Zugangs kurz zusammen und verweisen für eine ausführliche Behandlung auf die Referenzen [99, 100, 101, 102, 103].

Der Erzeugungsoperator für spinlose Fermionen kann durch bosonische Phasenfelder $\phi(x)$ und $\theta(x)$ beschrieben werden, welche die Vertauschungsrelationen

$$[\phi(x), \phi(x')] = 0, \quad [\theta(x), \theta(x')] = 0, \quad [\phi(x), \theta(x')] = -\frac{i}{2} \text{sgn}(x - x') \quad (5.22)$$

erfüllen. Der kanonisch konjugierte Impuls zum Feld $\phi(x)$ ist durch $\Pi_\phi(x) = \nabla\theta(x)$ gegeben, und entsprechend ist $\Pi_\theta(x) = \nabla\phi(x)$ der kanonisch konjugierte Impuls zum Feld $\theta(x)$. Mit diesen Feldern erhält man für den Fermionoperator die Darstellung

$$\psi^\dagger(x) = \sum_{n \text{ ungerade}} e^{in[k_F x + \sqrt{\pi}\theta(x)] + i\sqrt{\pi}\phi(x)}. \quad (5.23)$$

Für niedrige Energien sind dabei nur die Terme $n = \pm 1$ von Bedeutung, die den rechts- und linkslaufenden Fermionen entsprechen. Die Dichte der Fermionen lautet

$$\rho(x) = \frac{k_F}{\pi} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \nabla\theta(x) + \frac{k_F}{\pi} \cos[2k_F x + 2\sqrt{\pi}\theta(x)]. \quad (5.24)$$

Der erste Term ist dabei die durchschnittliche (Hintergrund-) Dichte. Der zweite Term beschreibt Dichtefluktuationen innerhalb der rechts- und linkslaufenden Zweige, und der dritte Term berücksichtigt eine Wechselwirkung

zwischen Rechts- und Linksläufers. Beschränkt man sich auf kurzreichweitige Wechselwirkungen und vernachlässigt Rückstreuungsprozesse, so kann die Wechselwirkung vollständig durch den dimensionslosen Parameter

$$g = \frac{1}{\sqrt{1 + U_0/\pi\hbar v_F}} \quad (5.25)$$

beschrieben werden. Dabei ist v_F die Fermigeschwindigkeit, und U_0 ist die $k = 0$ Komponente der fouriertransformierten Wechselwirkung. Für nichtwechselwirkende Fermionen ist $g = 1$, während für abstoßende Wechselwirkungen $g < 1$ gilt. Drückt man nun den Hamiltonoperator durch die bosonischen Phasenfelder aus, so erhält man den Luttinger-Hamiltonian

$$H = \frac{\hbar v_s}{2} \int_0^L dx \left[g(\nabla\phi)^2 + \frac{1}{g}(\nabla\theta)^2 \right], \quad (5.26)$$

wobei periodische Randbedingungen auf der Länge L angenommen wurden. Gl. (5.26) beschreibt eine harmonische Flüssigkeit mit Schallgeschwindigkeit $v_s = v_F/g$. Die niederenergetischen Anregungen von korrelierten Fermionen in einer Dimension sind also Dichtewellen (Plasmonen), und es gibt im Gegensatz zur Fermiflüssigkeit keine Quasiteilchenanregungen.

Der Hamiltonian (5.26) beschreibt eine homogene Luttinger-Flüssigkeit. Im folgenden sollen Punktbarrieren wie z. B. Verunreinigungen miteinbezogen werden. Durch diese Barrieren kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Rechts- und Linksläufers. Dabei lassen sich zwei Grenzfälle einfach modellieren [9]. Ein schwaches Störpotential $V(x)$ wird durch einen Zusatzterm $H_B = \int dx V(x)\psi^\dagger(x)\psi(x)$ beschrieben. Setzt man für $V(x)$ ein kurzreichweitiges Potential der Höhe V_0 an und vernachlässigt Mehrelektronen-Rückstreuungsprozesse, so erhält man für den Störhamiltonian

$$H_B = \hbar V_0 \cos[2\sqrt{\pi}\theta(0)] + \frac{eV}{\sqrt{\pi}}\theta(0). \quad (5.27)$$

Der erste Summand beschreibt die $2k_F$ -Rückstreuung, und der zweite Summand berücksichtigt eine an der Barriere abfallende Spannung V , durch welche die Elektronen links der Barriere, deren Anzahl gerade durch $\theta(0)/\sqrt{\pi}$ gegeben ist, um die Energie eV angehoben werden. Mit Gl. (5.26) erhalten wir also für den Gesamthamiltonian dieses *Weak Barrier*-Modells

$$H_\theta = \frac{\hbar v_s}{2} \int_0^L dx \left[g\Pi_\theta^2 + \frac{1}{g}(\nabla\theta)^2 \right] + \hbar V_0 \cos(2\sqrt{\pi}\theta(0)) + \frac{eV}{\sqrt{\pi}}\theta(0). \quad (5.28)$$

Da hier nur das Feld $\theta(x)$ auftritt, spricht man auch vom θ -Modell.

Der entgegengesetzte Grenzfall einer sehr hohen Barriere kann durch einen Tunnelhamiltonian $H_T = -\hbar\Delta_T[\psi^\dagger(0^+)\psi(0^-) + h.c.]$ beschrieben werden. Dieser kann nun durch die Feldkomponente $\phi(0)$ ausgedrückt werden. Berücksichtigt man auch eine am Tunnelkontakt anfallende Spannung V , so ergibt sich für den Hamiltonian dieses *Large Barrier*-, *Weak link*- oder ϕ -Modells

$$H_\phi = \frac{\hbar v_s}{2} \int_0^L dx \left[\frac{1}{g} \Pi_\phi^2 + g(\nabla\phi)^2 \right] - \hbar\Delta_T \cos[2\sqrt{\pi}\phi(0) + (eV/\hbar)t]. \quad (5.29)$$

5.4.2 Abbildung auf das dissipative periodische Potential

Das im letzten Abschnitt beschriebene Luttinger-Modell mit Barriere ist formal äquivalent zum Modell eines dissipativen Teilchens in einem periodischen Potential. Dabei entspricht der Grenzfall einer niedrigen Barriere dem Weak-Binding-, der Grenzfall einer hohen Barriere dem Tight-Binding-Limes des periodischen Potentials.

Betrachten wir zunächst das Weak-Barrier-Modell. Die Hamiltonfunktion (5.28) kann mittels zweier unitärer Transformationen auf das Weak-Binding-Modell, Gl. (5.15), abgebildet werden [107]. Der reduzierte Freiheitsgrad $\theta(0)$ im θ -Modell ist dabei äquivalent zur Größe $\sqrt{\pi}q'/a'$ im Weak-Binding-Modell, d.h. die Anzahl der Elektronen links der Barriere entspricht dem normierten Ort q'/a' des Teilchens im Cosinus-Potential. Die Dämpfung des Freiheitsgrades $\theta(0)$ wird durch die harmonischen Anregungen der Luttingerflüssigkeit hervorgerufen. Die Dämpfung ist Ohmsch mit einer Cutoff-Frequenz $\omega_c = \eta'/M'$ und einer Kopplungskonstanten von $K' = 1/g$. Die an der Barriere anliegende Spannung V hängt mit dem Bias ϵ' des WB-Modells über die Beziehung $\epsilon' = eV/\hbar$ zusammen, und die Barrierenhöhen in beiden Modellen sind identisch, $V_0 = V_b$.

Der Strom $I_\theta = e\langle\dot{\theta}(0, t \rightarrow \infty)\rangle$ im θ -Modell ist damit äquivalent zum Strom $j' = e\langle\dot{q}'(t \rightarrow \infty)\rangle/a'$ im Weak-Binding-Modell. Damit folgt zum einen das Rauschspektrum im θ -Modell direkt aus dem Rauschen im WB-Modell,

$$S_\theta(\omega, V, g) = S'(\omega, \epsilon' = eV/\hbar, K' = 1/g). \quad (5.30)$$

Zum anderen kann die Leitfähigkeit $G_\theta = I_\theta/V$ auf die Mobilität μ' im WB-Modell zurückgeführt werden. Wir normieren die Leitfähigkeit G_θ dazu auf die Mikrowellenleitfähigkeit eines Quantendrahtes ohne Barriere im statischen Limes, $G_0(g) = ge^2/h$ [9]. Für die normierte Größe $\tilde{G}_\theta = G_\theta/G_0$ erhalten wir dann die einfache Beziehung

$$\tilde{G}_\theta(V, g) = \tilde{\mu}'(\epsilon' = eV/\hbar, K' = 1/g). \quad (5.31)$$

Die Hamiltonfunktion des Large-Barrier-Modells (5.29) kann völlig analog durch zwei unitäre Transformationen auf die Hamiltonfunktion des dissipativen TB-Modells, Gl. (5.1), abgebildet werden [108]. Der reduzierte Freiheitsgrad ist in diesem Fall die Feldkomponente $\phi(0)$, und die harmonischen Anregungen der Luttingerflüssigkeit werden durch eine strikt Ohmsche Spektaldichte mit $K = 1/g$ beschrieben. Es gelten die Parameteridentifikationen $\epsilon = eV/\hbar$ und $\Delta = \Delta_T$. Damit können sowohl das Rauschspektrum als auch die Leitfähigkeit im ϕ -Modell

$$G_\phi(V) = e\Delta \langle \sin(2\sqrt{\pi}\phi(0, t \rightarrow \infty)) \rangle / V \quad (5.32)$$

auf die entsprechenden Größen im TB-Modell zurückgeführt werden. Man erhält die Beziehungen

$$S_\phi(\omega, V, g) = S(\omega, \epsilon = eV/\hbar, K = 1/g), \quad (5.33)$$

$$\tilde{G}_\phi(V, g) = \tilde{\mu}(\epsilon = eV/\hbar, K = 1/g). \quad (5.34)$$

Durch diese Abbildungen werden die im letzten Abschnitt beschriebenen Dualitätseigenschaften des periodischen Potentials auch auf das Luttinger-Transportproblem mit Barriere übertragen. So folgt z. B. aus Gl. (5.17) die Dualitätsbeziehung für die Leitfähigkeiten

$$\tilde{G}_\theta(g, V) = 1 - \tilde{G}_\phi(1/g, gV), \quad V_0 = \Delta_T. \quad (5.35)$$

Mit Hilfe der in diesem Abschnitt dargestellten Äquivalenz können wir korrelierte eindimensionale Systeme im Rahmen der dissipativen Quantenmechanik behandeln und damit auf die in Kapitel 1 beschriebenen Methoden zurückgreifen. Wir beschränken uns auf die TB-Darstellung (5.1) des periodischen Potentials. Mit den in Abschnitt 5.3 beschriebenen Dualitätseigenschaften können die Ergebnisse jedoch auch auf die WB-Darstellung übertragen werden. Bevor nun im nächsten Kapitel die Transporteigenschaften und das Rauschspektrum im dissipativen TB-Modell detailliert untersucht werden, wollen wir mit dem Tunneln von Randzuständen im Fraktionalen Quanten-Hall-Effekt (FQHE) eine experimentelle Realisierung eines eindimensionalen Systems diskutieren.

5.4.3 Tunneln von Randzuständen im FQHE

Es ist schwierig, den Zustand einer Luttinger-Flüssigkeit in eindimensionalen Quantendrähten experimentell zu realisieren und kontrolliert mit Störstellen zu versehen. Zum experimentellen Studium der durch Gl. (5.28) und (5.29) beschriebenen Modelle benötigen wir beispielsweise genau ein sehr niedriges

bzw. sehr hohes Störpotential. Im allgemeinen ist es aber nicht möglich, die Verunreinigungen gezielt einzusetzen. Hinzu kommt noch, daß der Übergang vom eindimensionalen Quantendraht zu den dreidimensionalen Zuleitungen, d.h. der Kontakt zwischen Luttinger- und Fermiflüssigkeit, zu neuen Effekten führt [109]. Eine geeignete Realisierung einer Luttinger-Flüssigkeit, die robust gegenüber Verunreinigungen ist, stellen dagegen die Randströme im Fraktionalen Quanten-Hall Effekt dar. Ein Störpotential kann in diesem Fall durch Anlegen einer Gate-Spannung gezielt erzeugt und in seiner Höhe variiert werden.

Wie von Wen [81, 110] gezeigt wurde, lassen sich die Randströme im FQHE durch eine *chirale* Luttinger-Flüssigkeit beschreiben, wobei der Wechselwirkungsparameter g durch den Füllfaktor ν gegeben ist, $g = \nu$. In einem Laughlin-Zustand [111] mit Füllfaktor $\nu = 1/n$ (mit n ungerade) wird die Chiralität der Randanregungen durch das äußere Magnetfeld bestimmt. Deshalb sind in der chiralen Luttinger-Flüssigkeit Rechts- und Linksläufer räumlich voneinander getrennt und Verunreinigungen führen zu keiner Rückstreuung zwischen diesen beiden Typen von Fermionen.

In der betrachteten Anordnung (siehe Abb. 5.1) sollen sich die Linksläufer (L) nun am oberen, die Rechtsläufer (R) am unteren Ende des Quanten-Hall-Stabes befinden. Die beiden Randanregungen können auf ein chemisches Potential μ_L bzw. μ_R gelegt werden. Unterscheiden sich diese beiden Werte, so fließt ein Netto-Strom durch die Anordnung, der sogenannte Hallstrom. Die Leitfähigkeit ist dabei unabhängig von der Source-Drain-Spannung $V = (\mu_L - \mu_R)/e$ durch die Hall-Leitfähigkeit $G_0 = \nu e^2/h$ (bzw. durch den statischen Limes der Mikrowellenleitfähigkeit einer homogenen Luttingerflüssigkeit mit $g = \nu$) gegeben.

Eine einzelne Barriere kann erzeugt werden, indem eine negative Gate-Spannung V_G angelegt wird. Wie in Abb. 5.1 (Geometrie A) dargestellt schnürt die dadurch entstehende Verarmungszone die Quanten-Hall-Flüssigkeit ein. Dabei ist wichtig, daß die Ausdehnung dieser Verengung sehr klein ist, so daß sie als Punktbarriere behandelt werden kann. Durch die räumliche Nähe der Randanregungen an der Verengung können nun Rückstreuungsprozesse zwischen Rechts- und Linksläufern stattfinden. Dies kann als Tunneln von Laughlin-Quasiteilchen mit fraktionaler Ladung $e = \nu e_0$ zwischen den Randzuständen interpretiert werden. Wegen dieses Tunnelstroms sinkt der Source-Drain-Strom durch die Anordnung unter den Wert des Hallstroms bei Abwesenheit der Verengung.

Die Höhe der Barriere kann über die Gate-Spannung gezielt geregelt werden. Durch weiteres Erhöhen der Gate-Spannung wird die QH-Flüssigkeit immer mehr zusammengeschnürt und damit die Quasiteilchen-Tunnelamplitude erhöht. Man gelangt schließlich zu der in Abb. 5.1 (Geometrie B) dargestell-

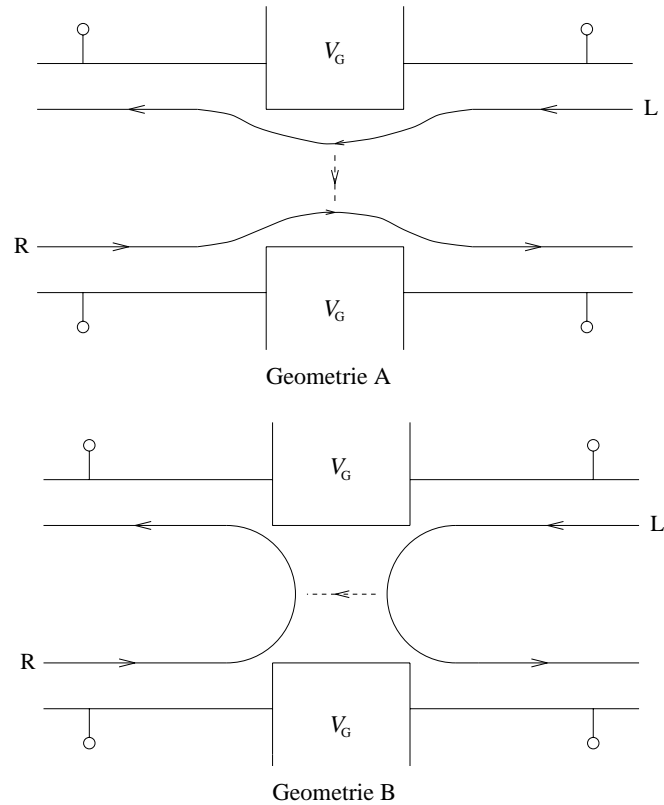


Abbildung 5.1: Tunneln zwischen Randzuständen im FQHE. Beide Geometrien sind im Text näher erläutert.

ten Situation: die beiden Randzustände gehören nun zu verschiedenen QH-Flüssigkeiten. Es können also nur Elektronen zwischen den Randzuständen tunneln. Durch Erniedrigung der Gate-Spannung kann man wieder zur Geometrie A zurückkehren. Der Übergang zwischen den beiden Geometrien kann ebenfalls durch Ändern der Source-Drain-Spannung V erfolgen. Ausgehend von Geometrie A wird durch Erniedrigung der Spannung und damit des Source-Drain-Stromes die Quasiteilchen-Tunnelamplitude erhöht, und man gelangt zu Geometrie B. Anschaulich gesprochen befinden sich die Randanregungen bei niedrigerem Strom länger im Bereich der Störstelle, und Tunnelprozesse werden wahrscheinlicher.

Die beiden Geometrien entsprechen nun den Grenzfällen schwacher bzw. starker Rückstreuung im äquivalenten Luttinger-Flüssigkeitsmodell. Geometrie B wird durch das Large-Barrier- oder ϕ -Modell mit $g = \nu$ beschrieben. Das Matrixelement Δ beschreibt dabei die Elektron-Tunnelamplitude. Geometrie A entspricht dagegen dem Weak-Barrier- oder θ -Modell mit $g = \nu$,

wobei die Potentialstärke V_0 als Quasiteilchen-Tunnelamplitude zu interpretieren ist. Schreiben wir die Dualitätsbeziehung (5.35) auf die Ströme $I(V) = VG(V)$ um, so erhalten wir für den Source-Drain-Strom in Geometrie A die Beziehung

$$I_\theta(g, V) = I_0(g, V) - gI_\phi(1/g, gV) \quad (5.36)$$

$$= I_0(g, V) - I_\phi(1/g, V, ge) . \quad (5.37)$$

In der zweiten Zeile haben wir ausgenutzt, daß der Strom die funktionale Gestalt *Ladung* \times *Funktion* (eV) hat. Der Source-Drain-Strom ist also gleich dem Hallstrom $I_0(g, V) = G_0(g)V$ abzüglich des Quasiteilchen-Tunnelstroms $I_\phi(1/g, V, ge)$. Letzterer läßt sich also durch ein Large-Barrier-Modell mit $g' = 1/g = 1/\nu$ ausdrücken, wenn man die fraktionale Ladung $ge = \nu e$ einsetzt.

Kapitel 6

Das Rauschspektrum im dissipativen periodischen Potential

In diesem Kapitel soll das Niederfrequenzverhalten des Rauschspektrums im dissipativen TB-Modell untersucht werden. Dabei beschränken wir unsere Untersuchungen aber nicht nur auf das durch Gl. (5.10) definierte Rauschspektrum, sondern verfolgen parallel dazu auch die Mobilitäten (5.3) und (5.4) weiter. In einigen Parameterbereichen besteht nämlich ein Zusammenhang zwischen dem Rauschspektrum und den Transportgrößen Mobilität bzw. Leitfähigkeit. Beispiele hierfür sind das Schrotrauschen oder das Johnson-Nyquist-Rauschen. In der Tat wird die (differentielle) Mobilität auch in das Niederfrequenzverhalten des Rauschspektrums eingehen.

Zunächst werden wir im Rahmen der Linearen Antworttheorie zeigen, daß die Mobilität auch in Gegenwart einer äußeren Kraft durch eine Suszeptibilität ausgedrückt werden kann. Für das Rauschspektrum ist dies nur für $F = 0$ durch das Fluktuations-Dissipations-Theorem möglich. In Abschnitt 6.2 werden dann formal exakte Reihenentwicklungen für die Mobilität und das mittlere Schwankungsquadrat abgeleitet, aus welchem das Rauschspektrum erhalten werden kann. In Abschnitt 6.3 werden wir uns auf die niedrigsten Ordnungen dieser Entwicklungen beschränken, welche das Regime inkohärenter Tunnelprozesse beschreiben. Man erhält das Schrotrauschen, dessen Spektrum im Niederfrequenzbereich weiß ist. Auf der Basis des in Kapitel 3 eingeführten diagrammatischen Bildes wird anschließend in Abschnitt 6.4 das führende Langzeitverhalten des Schwankungsquadrats herausgearbeitet, welches direkt das Niederfrequenzverhalten des Rauschspektrums bestimmt. Dabei berücksichtigen wir alle Ordnungen der Reihenentwicklung und erhalten für $T = 0$ ein universelles Verhalten in Form einer Shiba-Relation.

6.1 Lineare Antworttheorie

Die Lineare Antworttheorie beschreibt die Reaktion eines Systems auf eine schwache äußere Störung. Dieses Verhalten verrät zum einen viel über die dynamischen Eigenschaften des Systems und ist zum anderen direkt experimentell zugänglich. Üblicherweise werden dabei Systeme im thermodynamischen Gleichgewichtszustand untersucht. Wir interessieren uns hier aber für den Fall, daß schon eine statische Kraft F am System anliegt und das System sich im stationären Nichtgleichgewicht befindet. Zur Zeit $t' = 0$ soll dann eine *zusätzliche* schwache zeitabhängige Kraft

$$f(t) = \Theta(t) f e^{-i\omega t} \quad (6.1)$$

eingeschaltet werden. Die *lineare* Antworttheorie berücksichtigt diese Störung in niedrigster Ordnung Störungstheorie.

Die von der Störung hervorgerufene Abweichung des Ortserwartungswerts $\langle q(t) \rangle$ von jenem im stationären Nichtgleichgewichtszustand $\langle q(t) \rangle_{\text{ne}}$ kann durch eine Nichtgleichgewichts-Antwortfunktion $\chi_{\text{ne}}(t)$ ¹ beschrieben werden,

$$\Delta q(t) = \langle q(t) \rangle - \langle q(t) \rangle_{\text{ne}} = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{\text{ne}}(t-t') f(t'). \quad (6.2)$$

Um die Kausalität zu sichern, muß $\chi_{\text{ne}}(t)$ für alle $t < 0$ identisch verschwinden. Dies ist äquivalent zu der Forderung, daß die als Fouriertransformierte der Antwortfunktion definierte dynamische Suszeptibilität

$$\tilde{\chi}_{\text{ne}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi_{\text{ne}}(t) \quad (6.3)$$

keine Pole in der oberen Halbebene haben darf. Die Nichtgleichgewichts-Antwortfunktion $\chi_{\text{ne}}(t)$ bestimmt man nun, indem man die Differenz der Erwartungswerte auf der linken Seite von Gl. (6.2) im Wechselwirkungsbild berechnet. Die Dichtematrix $W(t)$, mit welcher der Ortserwartungswert $\langle q(t) \rangle = \text{Tr} [qW(t)]$ gebildet wird, genügt dabei der von-Neumann-Gleichung im Wechselwirkungsbild mit der Anfangsbedingung $W(0) = W_{\text{ne}}$. Die Dichtematrix W_{ne} , die den stationären Nichtgleichgewichtszustand beschreibt, ist allerdings nicht bekannt. Dies ist aber kein Hindernis, da für eine schwache Störung die Lösung für $W(t)$ in der Störung $f(t)$ entwickelt werden kann. Die nullte Ordnung W_{ne} fällt dann durch die Differenzbildung mit

¹Die Abhängigkeit dieser Antwortfunktion von der statischen äußeren Kraft F ist hier nicht explizit angegeben, sondern lediglich durch den Index ne angedeutet.

$\langle q(t) \rangle_{\text{ne}} = \text{Tr} [qW_{\text{ne}}]$ heraus. Beschränkt man sich auf die in der Störung linearen Terme, so erhält man für die Antwortfunktion den Ausdruck

$$\chi_{\text{ne}}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle q(t)q(0) - q(0)q(t) \rangle_{\text{ne}} \quad (6.4)$$

$$\equiv \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \lim_{t \rightarrow \infty} \langle q(t - t_0)q(-t_0) - q(-t_0)q(t - t_0) \rangle_{\text{fc}} . \quad (6.5)$$

Die Antwort des Systems auf eine zusätzliche äußere Störung wird in linearer Näherung also nur durch die Eigenschaften des Systems im stationären Nichtgleichgewichtszustand bestimmt. Da dieser Zustand im Fall einer verschwindenden äußeren Kraft $F = 0$ in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand übergeht, vereinfacht sich die Nichtgleichgewichts-Antwortfunktion (6.4) für $F = 0$ zur thermodynamischen Antwortfunktion $\chi(t)$.

Im folgenden soll die Antwortfunktion $\chi_{\text{ne}}(t)$ mit den in Gl. (5.3) und (5.4) definierten Mobilitäten in Verbindung gebracht werden. Dazu setzen wir Gl. (6.1) in Gl. (6.2) ein,

$$\begin{aligned} \Delta q(t) &= \int_{-\infty}^t dt' \chi_{\text{ne}}(t - t') \Theta(t') f e^{-i\omega t'} \\ &= f e^{-i\omega t} \int_0^t dt' \chi_{\text{ne}}(t - t') e^{i\omega(t-t')} . \end{aligned} \quad (6.6)$$

Für $t \rightarrow \infty$ ist das Integral aber gerade gleich der dynamischen Suszeptibilität (6.3), so daß man für den Ortserwartungswert den Ausdruck

$$\langle q(t) \rangle = f e^{-i\omega t} \tilde{\chi}_{\text{ne}}(\omega) + \langle q(t) \rangle_{\text{ne}} , \quad t \rightarrow \infty \quad (6.7)$$

erhält. Mit $\langle q(t) \rangle_{\text{ne}} \equiv F \mu(F) t$ folgt daraus für die Geschwindigkeiten

$$\langle \dot{q}(t) \rangle = -i\omega \tilde{\chi}_{\text{ne}}(\omega) f e^{-i\omega t} + F \mu(F) , \quad t \rightarrow \infty . \quad (6.8)$$

Wir definieren nun eine verallgemeinerte Mobilität $M(F, \omega)$ über die Beziehung

$$M(F, \omega) = -i\omega \tilde{\chi}_{\text{ne}}(\omega) . \quad (6.9)$$

Aus Gl. (6.8) folgt, daß sich die verallgemeinerte Mobilität für eine verschwindende statische Kraft $F = 0$ zur linearen frequenzabhängigen Mobilität $\mu(\omega)$ vereinfacht,

$$\mu(\omega) = M(F = 0, \omega) = -i\omega \tilde{\chi}(\omega) . \quad (6.10)$$

Dagegen erhält man im Spezialfall einer zeitunabhängigen Störung $f(t) = f$

$$M(F, \omega = 0) = \frac{\langle \dot{q}(t \rightarrow \infty) \rangle - F\mu(F)}{f}. \quad (6.11)$$

Zu positiven Zeiten liegt nun insgesamt die Kraft $F + f$ am System an, und in führender Ordnung ist $\langle \dot{q}(t \rightarrow \infty) \rangle = (F + f)\mu(F + f)$. Da die Störung als schwach angenommen wird, $f \ll F$, vereinfacht sich die verallgemeinerte Mobilität zur in Gl. (5.4) definierten differentiellen Mobilität $\mu_d(F)$,

$$\mu_d(F) = M(F, \omega = 0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} [-i\omega \tilde{\chi}_{ne}(\omega)] \quad (6.12)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \chi_{ne}(t). \quad (6.13)$$

Mit Hilfe der Beziehung (5.5) kann damit auch die Mobilität $\mu(F)$ auf die Nichtgleichgewichts-Suszeptibilität $\tilde{\chi}_{ne}(\omega)$ zurückgeführt werden. Dieser Zugang stellt eine Alternative zur direkten Berechnung der Mobilität mittels der Definition (5.3) dar. Da wir zur Behandlung des Rauschspektrums ohnehin den stationären Nichtgleichgewichtszustand behandeln müssen, wollen wir in dieser Arbeit auch die Mobilitäten über Gl. (6.12) herleiten.

Auch das Rauschspektrum bei Abwesenheit einer äußeren Kraft F kann durch die Lineare Antworttheorie beschrieben werden. Mit Hilfe des Fluktuations-Dissipations-Theorems [54] kann das Rauschspektrum auf den Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität zurückgeführt werden,

$$S(\omega) = 2 \frac{e^2}{a^2} \hbar \omega^2 \coth(\hbar\beta\omega/2) \tilde{\chi}''(\omega). \quad (6.14)$$

Mit Gl. (6.10) kann diese Beziehung auch in der Form

$$S(\omega) = 2 \frac{e^2}{a^2} \hbar \omega \coth(\hbar\beta\omega/2) \mu'(\omega) = 2 \hbar \omega \coth(\hbar\beta\omega/2) G'(\omega) \quad (6.15)$$

dargestellt werden. In der zweiten Form haben wir die Mobilität gemäß Gl. (5.31) bzw. (5.34) durch die Leitfähigkeit ersetzt. Das lineare Rauschspektrum wird also direkt durch den Realteil der linearen frequenzabhängigen Mobilität bzw. Leitfähigkeit bestimmt. Im klassischen Regime $\hbar\omega \ll k_B T$ ist dies gerade das Johnson-Nyquist Rauschen $S = 4k_B T G$ mit der statischen Leitfähigkeit G . Im folgenden wollen wir jedoch das Nichtgleichgewichts-Rauschspektrum behandeln, für welches es keine so einfache Beziehung wie Gl. (6.15) gibt.

6.2 Formal exakte Lösungen

Wie wir in Abschnitt 5.2.2 gesehen haben, kann die in Abschnitt 1.2.2 beschriebene Realzeit-Pfadintegralmethode ohne Modifikationen zur Berechnung von Erwartungswerten im stationären Nichtgleichgewichtszustand herangezogen werden. Darauf basierend sollen in diesem Abschnitt formal exakte Reihenentwicklungen für das mittlere Schwankungsquadrat (5.11) und die Antwortfunktion (6.5) im stationären Nichtgleichgewichtszustand hergeleitet werden. Aus diesen beiden Größen können mit den Beziehungen (5.14) bzw. (6.12) das Rauschspektrum bzw. die Mobilitäten abgeleitet werden. Des Weiteren werden wir auch das erste Moment (5.8) behandeln. Dieses benötigen wir zwar nicht mehr für die Mobilität, da wir diese aus dem alternativen Zugang (6.12) gewinnen. Es zeigt sich aber, daß das erste Moment für die Diskussion des Langzeitverhaltens von $C_{\text{ne}}(t)$ von Bedeutung ist.

Wir betrachten das erzeugende Funktional

$$Z_{\text{ne}}(\rho, \kappa, \nu, t) = \langle e^{\rho q(0)} e^{\kappa q(t)} e^{\nu q(0)} \rangle_{\text{ne}}, \quad (6.16)$$

aus welchem alle oben genannten Erwartungswerte durch geeignete Differentiationen abgeleitet werden können. Es ist

$$\langle q(t) \rangle_{\text{ne}} = \left. \frac{\partial Z_{\text{ne}}(\rho, \kappa, \nu, t)}{\partial \kappa} \right|_{\rho=\kappa=\nu=0}, \quad (6.17)$$

$$C_{\text{ne}}(t) = \left[\frac{\partial^2}{\partial \kappa^2} + \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\partial}{\partial \nu} - \frac{\partial}{\partial \kappa} \frac{\partial}{\partial \nu} - \frac{\partial}{\partial \kappa} \frac{\partial}{\partial \rho} \right] Z_{\text{ne}}(\rho, \kappa, \nu, t) \Big|_{\rho=\kappa=\nu=0}, \quad (6.18)$$

$$\chi_{\text{ne}}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \left[\frac{\partial}{\partial \kappa} \frac{\partial}{\partial \nu} - \frac{\partial}{\partial \kappa} \frac{\partial}{\partial \rho} \right] Z_{\text{ne}}(\rho, \kappa, \nu, t) \Big|_{\rho=\kappa=\nu=0}. \quad (6.19)$$

Der Erwartungswert (6.16) kann nach Abschnitt 1.2.2 durch geeignete Präparationsfunktionen und propagierende Funktionen beschrieben werden. Damit erhält man schließlich den Ausdruck

$$Z_{\text{ne}}(\rho, \kappa, \nu, t) = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \sum_{n,m,r} J(n, n, t; m, r, 0; 0, 0, t_0) e^{a(\rho m + \kappa n + \nu r)}. \quad (6.20)$$

Die propagierende Funktion $J(n, n, t; m, r, 0; 0, 0, t_0)$ ist dabei durch Gl. (1.60) gegeben, und die Funktionalintegrationen müssen die Randbedingungen

$$\begin{aligned} q(t_0) &= 0, & q(0) &= ma, & q(t) &= na \\ q'(t_0) &= 0, & q'(0) &= ra, & q'(t) &= na \end{aligned} \quad (6.21)$$

erfüllen. Die Auswertung dieses doppelten Realzeit-Pfadintegrals ist sehr ähnlich zu jener im Spin-Boson-Modell, die in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde. Ein Doppelpfad, welcher vom Gitterplatz $q = 0$ zum Gitterplatz $q = na$

führt, kann wieder als Pfad über die Matrixelemente der nunmehr unendlich ausgedehnten reduzierten Dichtematrix aufgefaßt werden. Die Relativ- und Schwerpunktskoordinaten (2.21) nehmen für einen Pfad mit i Sprüngen im negativen und j Sprüngen im positiven Zeitast (wobei $i + j \geq 2n$ gerade ist) die Form

$$\xi(t') = \sum_{l=1}^{i+j} \xi_l \Theta(t' - t_l), \quad \eta(t') = \sum_{l=1}^{i+j} \eta_l \Theta(t' - t_l) \quad (6.22)$$

an. Die Ladungen $\xi_l = \pm 1$ und $\eta_l = \pm 1$ parametrisieren die vier Übergangsmöglichkeiten, die für den Sprung zur Zeit t_l bestehen. Sie müssen dabei die Randbedingungen

$$\sum_{l=1}^{i+j} \xi_l = 0 \quad \text{sowie} \quad \sum_{l=1}^{i+j} \eta_l = 2n \quad (6.23)$$

erfüllen.

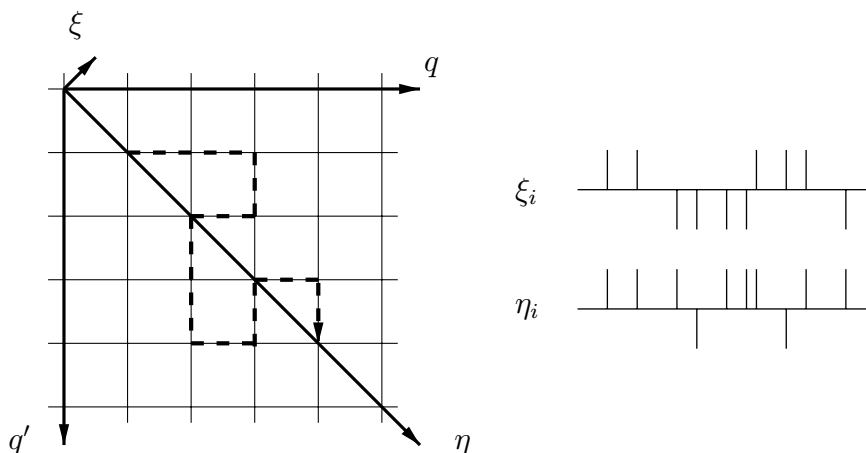


Abbildung 6.1: Das Gitter der reduzierten Dichtematrix im TB-Modell. Ein Pfad, der die Orte (1,1) und (4,4) verbindet, ist gestrichelt eingezeichnet. Das dazugehörige Ladungsbild ist rechts angegeben.

Damit bestehen für die möglichen Pfade wesentlich mehr Freiheiten als beim Zweizustandssystem. Dort sind für die Relativ- und Schwerpunktskoordinate nur je zwei Werte möglich, und das System kehrt nach jedem Außerdiagonalaufenthalt wieder in einen Diagonalezustand zurück. Im Ladungsbild bedeutet dies, daß sowohl die Diagonal- als auch die Offdiagonalladungen immer in neutralen Paaren angeordnet sind. Diese Einschränkungen fallen beim

TB-System weg: es können mehrere gleichnamige Ladungen aufeinander folgen, und das System kann sich beliebig weit außerhalb der Diagonalen aufhalten. Wie weit außerhalb der Diagonalen sich das System nach l Sprüngen befindet wird dabei durch das Außerdiagonalmaß

$$g_{l,i+j} = \sum_{k=l+1}^{i+j} \xi_k = - \sum_{k=1}^l \xi_k \quad (6.24)$$

beschrieben. Ein typischer Pfad sowie die entsprechenden Ladungen sind in Abb. 6.1 dargestellt. Während alle Außerdiagonalladungen zusammen ein neutrales Cluster bilden, ist dies für die Diagonalladungen im allgemeinen nicht der Fall. Dies wird durch die Bedingungen (6.23) zum Ausdruck gebracht.

Kommen wir nun zum Beitrag der freien Propagatoren und des Influenzfunktionals zur propagierenden Funktion. Wie schon beim Zweizustandssystem beträgt die Wahrscheinlichkeitsamplitude pro Zeiteinheit für einen Sprung $\pm i\Delta/2$. Des weiteren wird bei endlichem Bias jeder Pfad mit dem Biasfaktor $\exp[i\epsilon \int_{-\infty}^t dt' \xi(t')]$ gewichtet. Für einen Pfad der Form (6.22) erhält man insgesamt ein Amplitudenprodukt

$$\mathcal{A}[q]\mathcal{A}^*[q'] = (-1)^{(i+j-2)/2} (\Delta/2)^{i+j} B_{i+j} \quad (6.25)$$

mit dem Biasfaktor

$$B_{i+j} = \exp \left\{ -i\epsilon \sum_{l=1}^{i+j} \xi_l t_l \right\}. \quad (6.26)$$

Für das Influenzfunktional verwenden wir wegen der stückweise stetigen Pfade wiederum die Form (2.23). Mit Gl. (6.22) erhält man dann

$$\mathcal{F}_{i+j} = G_{i+j} H_{i+j}. \quad (6.27)$$

Der Faktor G_{i+j} beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Außerdiagonalladungen und ist durch

$$G_{i+j} = \exp \left\{ \sum_{k=2}^{i+j} \sum_{l=1}^{k-1} \xi_k \xi_l Q'(t_k - t_l) \right\} \quad (6.28)$$

gegeben. Die Wechselwirkung der Diagonalladungen mit den nachfolgenden Außerdiagonalladungen ist in dem Faktor

$$H_{i+j} = \exp \left\{ i \sum_{l=1}^{i+j-1} \eta_l \theta_{l,i+j} \right\} \quad (6.29)$$

enthalten. Die Phase

$$\theta_{l,i+j} = \sum_{k=l+1}^{i+j} \xi_k Q''(t_k - t_l) \quad (6.30)$$

vereinfacht sich dabei im strikt Ohmschen Fall mit $Q''(t) = \pi K \operatorname{sgn}(t)$ auf

$$\theta_{l,i+j} = \pi K g_{l,i+j} . \quad (6.31)$$

Mit diesen Vorarbeiten und unter Verwendung des zeitgeordneten Integrationssymbols (2.34) erhalten wir für die propagierende Funktion in Gl. (6.20) die Form

$$\begin{aligned} J(n, n, t; m, r, 0; 0, 0, t_0) &= \sum_{i=|m|+|r|}^{\infty} \sum_{j=|n-m|+|n-r|}^{\infty} (-1)^{(i+j-2n)/2} (\Delta/2)^{i+j} \\ &\times \int_{t_0}^t \mathcal{D}_{i,j}\{t_l\} \sum_{\{\xi_l\}''} B_{i+j} G_{i+j} \sum_{\{\eta_l\}''} H_{i+j} . \end{aligned} \quad (6.32)$$

Der Doppelstrich bei der $\{\xi_l\}$ - und $\{\eta_l\}$ -Summation weist dabei auf die Einschränkungen

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^i \eta_l &= m + r , & \sum_{l=i+1}^{i+j} \eta_l &= 2n - m - r , \\ \sum_{l=1}^i \xi_l &= m - r , & \sum_{l=i+1}^{i+j} \xi_l &= m - r \end{aligned} \quad (6.33)$$

hin. Setzt man Gl. (6.32) in das erzeugende Funktional (6.20) ein, so erhält man den Ausdruck

$$\begin{aligned} Z_{\text{ne}}(\rho, \kappa, \nu, t) &= \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \Delta^{i+j} \int_{-\infty}^t \mathcal{D}_{i,j}\{t_l\} \sum_{\{\xi_l\}'} B_{i+j} G_{i+j} A_{i,j}(\rho, \kappa, \nu) , \quad (6.34) \\ A_{i,j}(\rho, \kappa, \nu) &= (1/2)^{i+j} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{r=-\infty}^{\infty} (-1)^{(i+j-2n)/2} e^{a(m\rho+n\kappa+r\nu)} \\ &\times \Theta(i - |m| + |r|) \Theta(j - |n - m| - |n - r|) \sum_{\{\eta_l\}''} H_{i+j} . \end{aligned} \quad (6.35)$$

Der Strich bei der $\{\xi_l\}$ -Summation bringt zum Ausdruck, daß die in Gl. (6.23) links angegebene Neutralitätsbedingung erfüllt sein muß. Die Summation

über die Diagonalladungen $\{\eta_l\}$ in Gl. (6.35) kann in analytischer Form durchgeführt werden, und es ergibt sich [5, 114]

$$A_{i,j} = \exp[a(\nu - \rho)g_{i,i+j}/2] \sinh(\rho a/2) \prod_{l=1}^i \sinh[a(\rho + \kappa + \nu)/2 + i\theta_{l,i+j}] \\ \times \prod_{m=i+1}^{i+j-1} \sinh[a\kappa/2 + i\theta_{m,i+j}] . \quad (6.36)$$

Aus dem erzeugenden Funktional können wir nun über die Vorschriften (6.17) und (6.18) das erste Moment sowie das mittlere Schwankungsquadrat ableiten. Man erhält

$$\langle q(t) \rangle_{\text{ne}} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \Delta^{i+j} \int_{-\infty}^t \mathcal{D}_{i,j}\{t_l\} \sum_{\{\xi_l\}'} a_{i,j}^{(1)} B_{i+j} G_{i+j} , \quad (6.37)$$

$$C_{\text{ne}}(t) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \Delta^{i+j} \int_{-\infty}^t \mathcal{D}_{i,j}\{t_l\} \sum_{\{\xi_l\}'} a_{i,j}^{(2)} B_{i+j} G_{i+j} . \quad (6.38)$$

Die Koeffizienten $a_{i,j}^{(1)}$ und $a_{i,j}^{(2)}$ sind dabei durch

$$a_{i,j}^{(1)} = i \frac{a}{2} (-1)^{(i+j-2)/2} \prod_{l=1}^{i+j-1} \sin(\theta_{l,i+j}) , \quad (6.39)$$

$$a_{i,j}^{(2)} = \frac{a^2}{2} (-1)^{(i+j-2)/2} \prod_{l=1}^i \sin(\theta_{l,i+j}) \left\{ \sum_{k=i+1}^{i+j-1} \cos(\theta_{k,i+j}) \prod_{m=i+1, m \neq k}^{i+j-1} \sin(\theta_{m,i+j}) \right\} \quad (6.40)$$

gegeben. Nun stellen die Beiträge ohne Sprünge im negativen Zeitast ($i = 0$) in Gl. (6.37) und (6.38) gerade das erste Moment $\langle q(t) \rangle_{\text{fc}}$ bzw. das zweite Moment $\langle q^2(t) \rangle_{\text{fc}}$ für faktorisierende Anfangsbedingungen dar [113, 114]. Wir schreiben mit $j = 2m$ also

$$\langle q(t) \rangle_{\text{ne}} = \langle q(t) \rangle_{\text{fc}} + R_{\text{ne}}(t) , \quad (6.41)$$

$$C_{\text{ne}}(t) = \langle q^2(t) \rangle_{\text{fc}} + K_{\text{ne}}(t) , \quad (6.42)$$

mit

$$\langle q(t) \rangle_{\text{fc}} = \sum_{m=1}^{\infty} \Delta^{2m} \int_0^t \mathcal{D}_{0,2m}\{t_l\} \sum_{\{\xi_l\}'} a_{0,2m}^{(1)} B_{2m} G_{2m} , \quad (6.43)$$

$$\langle q^2(t) \rangle_{\text{fc}} = \sum_{m=1}^{\infty} \Delta^{2m} \int_0^t \mathcal{D}_{0,2m}\{t_l\} \sum_{\{\xi_l\}'} a_{0,2m}^{(2)} B_{2m} G_{2m} . \quad (6.44)$$

Die Auswirkungen der speziellen Anfangspräparation im stationären Nichtgleichgewichtszustand sind vollständig in den Korrekturtermen $R_{\text{ne}}(t)$ und $K_{\text{ne}}(t)$ enthalten, die durch

$$R_{\text{ne}}(t) = \sum_{i,j=1}^{\infty} \Delta^{i+j} \int_{-\infty}^t \mathcal{D}_{i,j}\{t_l\} \sum_{\{\xi_l\}'} a_{i,j}^{(1)} B_{i+j} G_{i+j}, \quad (6.45)$$

$$K_{\text{ne}}(t) = \sum_{i,j=1}^{\infty} \Delta^{i+j} \int_{-\infty}^t \mathcal{D}_{i,j}\{t_l\} \sum_{\{\xi_l\}'} a_{i,j}^{(2)} B_{i+j} G_{i+j} \quad (6.46)$$

gegeben sind.

Für die Nichtgleichgewichts-Antwortfunktion erhalten wir mit der Vorschrift (6.19) den Ausdruck

$$\chi_{\text{ne}}(t) = -\frac{i}{\hbar} a \sum_{i,j=1}^{\infty} \Delta^{i+j} \int_{-\infty}^t \mathcal{D}_{i,j}\{t_l\} \sum_{\{\xi_l\}'} g_{i,i+j} a_{i,j}^{(1)} B_{i,j} G_{i+j}. \quad (6.47)$$

Wegen des Faktors $g_{i,i+j}$ befinden sich alle zu $\chi_{\text{ne}}(t)$ beitragenden Pfade zur Zeit $t' = 0$ außerhalb der Diagonalen.

Zur weiteren Auswertung der Ausdrücke (6.41), (6.42) und (6.47) ist es vorteilhaft, zur Laplacetransformierten überzugehen. Dazu führen wir die Differenzzeiten

$$\begin{aligned} \rho_l &= t_{l+1} - t_l, \quad l = 1, \dots, i+j-1 \\ \rho_{i+j} &= t - t_{i+j} \end{aligned} \quad (6.48)$$

ein. Das Intervall ρ_i , welches die Zeit $t' = 0$ enthält, wird nochmals unterteilt in

$$\tau_i = -t_i \quad \text{und} \quad s_i = t_{i+1}. \quad (6.49)$$

Der Biasfaktor lautet damit

$$B_{i+j} = \exp(-i\phi_{i+j}), \quad \phi_{i,j} = \epsilon \sum_{l=1}^{i+j-1} g_{l,i+j} \rho_l. \quad (6.50)$$

Drückt man nun die zeitgeordneten Integrationen in Gl. (2.34) durch Integrationen über die Differenzzeiten aus und geht zur Laplacetransformierten über, so wird jedes Zeitintervall ρ_l im positiven Zeitast mit einem Laplace-Faktor $e^{-\lambda\rho_l}$ versehen. Wir führen die kompakte Notation

$$\int_0^{\infty} \tilde{\mathcal{D}}_{i,j}(\lambda, \{\rho_l\}) \dots = \left(\prod_{l=i+1}^{i+j-1} \int_0^{\infty} d\rho_l e^{-\lambda\rho_l} \right) \prod_{k=1}^{i-1} \int_0^{\infty} d\rho_k \dots \quad (6.51)$$

ein, in welcher die Integrationen über die Intervalle τ_i und s_i noch nicht enthalten sind.

Für die Laplacetransformierte des ersten Moments (6.41) erhalten wir damit

$$\langle \hat{q}(\lambda) \rangle_{\text{ne}} = \langle \hat{q}(\lambda) \rangle_{\text{fc}} + \hat{R}_{\text{ne}}(\lambda) \quad (6.52)$$

mit

$$\langle \hat{q}(\lambda) \rangle_{\text{fc}} = \frac{-i}{\lambda^2} \sum_{m=1}^{\infty} \Delta^{2m} \int_0^{\infty} \tilde{\mathcal{D}}_{0,2m}(\lambda, \{\rho_l\}) \sum_{\{\xi_i\}'} a_{0,2m}^{(1)} G_{2m} \sin \phi_{2m} , \quad (6.53)$$

$$\hat{R}_{\text{ne}}(\lambda) = \frac{-i}{\lambda} \sum_{i,j=1}^{\infty} \Delta^{i+j} \int_0^{\infty} \tilde{\mathcal{D}}_{i,j}(\lambda, \{\rho_l\}) \int_0^{\infty} d\tau_i ds_i e^{-\lambda s_i} \sum_{\{\xi_i\}'} a_{i,j}^{(1)} G_{i+j} \sin \phi_{i+j} . \quad (6.54)$$

Für das Schwankungsquadrat ergibt sich

$$\hat{C}_{\text{ne}}(\lambda) = \langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{fc}} + \hat{K}_{\text{ne}}(\lambda) , \quad (6.55)$$

und die einzelnen Summanden sind durch

$$\langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{fc}} = \frac{1}{\lambda^2} \sum_{m=1}^{\infty} \Delta^{2m} \int_0^{\infty} \tilde{\mathcal{D}}_{0,2m}(\lambda, \{\rho_l\}) \sum_{\{\xi_i\}'} a_{0,2m}^{(2)} G_{2m} \cos \phi_{2m} , \quad (6.56)$$

$$\hat{K}_{\text{ne}}(\lambda) = \frac{1}{\lambda} \sum_{i,j=1}^{\infty} \Delta^{i+j} \int_0^{\infty} \tilde{\mathcal{D}}_{i,j}(\lambda, \{\rho_l\}) \int_0^{\infty} d\tau_i ds_i e^{-\lambda s_i} \sum_{\{\xi_i\}'} a_{i,j}^{(2)} G_{i+j} \cos \phi_{i+j} \quad (6.57)$$

gegeben. Die Laplacetransformierte von Gl. (6.47) lautet schließlich

$$\begin{aligned} \hat{\chi}_{\text{ne}}(\lambda) &= -\frac{ia}{\hbar\lambda} \sum_{i,j=1}^{\infty} \Delta^{i+j} \int_0^{\infty} \tilde{\mathcal{D}}_{i,j}(\lambda, \{\rho_l\}) \int_0^{\infty} d\tau_i ds_i e^{-\lambda s_i} \\ &\quad \times \sum_{\{\xi_i\}'} g_{i,i+j} a_{i,j}^{(1)} G_{i+j} \cos \phi_{i,j} . \end{aligned} \quad (6.58)$$

In Gl. (6.53) und (6.56) haben wir dabei die Integrationen über die beiden Randintervalle ρ_0 und ρ_{2m} , in Gl. (6.54), (6.57) und (6.58) die Integration über das Schlußintervall ρ_{i+j} schon durchgeführt.

Um nun ein formal exaktes Ergebnis für das Rauschspektrum (5.14) angeben zu können, benötigen wir die Fouriertransformierte von $C_{\text{ne}}(t)$. Für in der Zeit symmetrische Funktionen $f(t) = f(-t)$ ist die Fouriertransformierte mit

der Laplacetransformierten über die Relation $\tilde{f}(\omega) = 2 \operatorname{Re} \hat{f}(\lambda = -i\omega + 0^+)$ verknüpft. Wir erhalten damit für das Rauschspektrum

$$S(\omega) = 2 \frac{e^2}{a^2} \operatorname{Re} [\lambda^2 \hat{C}_{\text{ne}}(\lambda)]_{\lambda=-i\omega+0^+} . \quad (6.59)$$

Zusammen mit Gl. (6.55)-(6.57) stellt dies eine formal exakte Reihenentwicklung für das allgemeine frequenzabhängige Rauschspektrum bei beliebigen Temperaturen und beliebigem Bias dar.

Betrachten wir als nächstes die verallgemeinerte Mobilität $\mathcal{M}(\epsilon, \omega)$, welche nach Gl. (6.9) aus der Nichtgleichgewichts-Suszeptibilität $\tilde{\chi}_{\text{ne}}(\omega)$ hervorgeht. Für kausale Funktionen mit $f(t < 0) \equiv 0$ gilt $\tilde{f}(\omega) = \hat{f}(\lambda = -i\omega + 0^+)$, und wir erhalten für die verallgemeinerte Mobilität

$$\mathcal{M}(\epsilon, \omega) = -i\omega \hat{\chi}_{\text{ne}}(\lambda = -i\omega + 0^+) . \quad (6.60)$$

Zusammen mit Gl. (6.58) können wir aus diesem Ausdruck die formal exakten Reihenentwicklungen für die verschiedenen Mobilitäten ableiten. Um die lineare frequenzabhängige Mobilität $\mu(\omega)$ zu erhalten, setzt man einfach den Bias in Gl. (6.58) gleich Null. Die differentielle Mobilität erhalten wir nach Gl. (6.12) dagegen über

$$\mu_{\text{d}}(\epsilon) = \lim_{\omega \rightarrow 0} [-i\omega \tilde{\chi}_{\text{ne}}(\omega)] = \lim_{\lambda \rightarrow 0} [\lambda \hat{\chi}_{\text{ne}}(\lambda)] . \quad (6.61)$$

Da in Gl. (6.58) die Korrelationen zwischen dem negativen und positiven Zeitast nicht von den beiden Zeitintervallen τ_i und s_i einzeln, sondern nur von ihrer Summe $\rho_i = \tau_i + s_i$ abhängen, können die τ_i - und s_i -Integrationen zusammengefaßt werden,

$$\int_0^\infty d\tau_i ds_i e^{-\lambda s_i} f(\tau_i + s_i) = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty d\rho_i (1 - e^{-\lambda \rho_i}) f(\rho_i) . \quad (6.62)$$

Im Limes $\lambda \rightarrow 0$ gehen nun die Exponentialfaktoren $e^{-\lambda \rho_i}$, die den Intervallen im positiven Zeitast zugeordnet sind, gegen Eins, und es ist keine Unterscheidung zwischen dem negativen und positiven Zeitast mehr notwendig. Lediglich die Integration über das Intervall ρ_i spielt wegen Gl. (6.62) eine Sonderrolle und wird im Limes $\lambda \rightarrow 0$ mit der Intervalllänge ρ_i gewichtet. Berücksichtigt man schließlich, daß aufgrund der i -Summation jedes Intervall diese ausgezeichnete Position einnehmen kann, so erhält man für die differentielle Mobilität den Ausdruck

$$\begin{aligned} \mu_{\text{d}}(\epsilon) = & \frac{a^2}{2\hbar} \sum_{m=1}^{\infty} \Delta^{2m} (-1)^{m-1} \int_0^\infty \tilde{\mathcal{D}}_{0,2m}(\lambda \rightarrow 0) \sum_{\{\xi_i\}'} \left(\prod_{l=1}^{2m-1} \sin \theta_{l,2m} \right) G_{2m} \\ & \times \left(\sum_{i=1}^{2m-1} g_{i,2m} \rho_i \right) \cos \phi_{2m} . \end{aligned} \quad (6.63)$$

Mit Gl. (5.5) ergibt sich damit für die Mobilität

$$\mu(\epsilon) = \frac{a^2}{2\hbar\epsilon} \sum_{m=1}^{\infty} \Delta^{2m} (-1)^{m-1} \int_0^{\infty} \tilde{\mathcal{D}}_{0,2m}(\lambda \rightarrow 0) \sum_{\{\xi_l\}'} \left(\prod_{l=1}^{2m-1} \sin \theta_{l,2m} \right) G_{2m} \times \sin \phi_{2m} . \quad (6.64)$$

Dieser Ausdruck stimmt mit den Ergebnissen aus den Arbeiten [112, 113] überein. In diesen Arbeiten wurde die formal exakte Entwicklung für die Mobilität direkt aus der Definition (5.3) mit faktorisierenden Anfangsbedingungen abgeleitet, während wir sie jetzt aus der Nichtgleichgewichts-Antworttheorie erhalten haben.

6.3 Störungstheoretische Ergebnisse

Die im vorherigen Abschnitt hergeleiteten formal exakten Reihenentwicklungen für das Rauschspektrum und die Mobilität lassen sich nur in Sonderfällen wie beispielsweise dem Fall $K = \frac{1}{2}$ [112, 113, 114] analytisch aufsummieren. Für hohe Temperaturen oder starke Kopplung besteht die Dynamik des TB-Systems aus inkohärenten Tunnelprozessen zwischen benachbarten Mulden, die durch Raten beschrieben werden können. In diesem inkohärenten Regime sind die Offdiagonalausflüge auf den Bereich $|\xi| \leq 1$ beschränkt, und es genügt, die Reihenentwicklungen nach der Ordnung Δ^2 abzubrechen.

Beginnen wir mit dem Strom $I = e\mu F/a$. Beschränkt man sich in der Entwicklung der Mobilität, Gl. (6.64), auf die Ordnung Δ^2 , so erhält man

$$I(\epsilon) = e\Delta^2 \int_0^{\infty} d\tau e^{-Q'(\tau)} \sin[Q''(\tau)] \sin(\epsilon\tau) . \quad (6.65)$$

Dieser Ausdruck läßt sich aber gerade durch die Differenz zwischen der durch Gl. (4.19) gegebenen Vorwärtsrate $k^+(\epsilon)$ und der Rückwärtsrate $k^-(\epsilon) = k^+(-\epsilon)$ ausdrücken,

$$I(\epsilon) = e[k^+(\epsilon) - k^-(\epsilon)] = e[1 - e^{-\hbar\beta\epsilon}]k^+(\epsilon) . \quad (6.66)$$

In der zweiten Form haben wir die detaillierte Bilanz (4.21) verwendet. Wir betonen, daß Gl. (6.66) für beliebige Spektraldichten gültig ist. Die Raten für verschiedene nichtohmsche Spektraldichten sind in Kapitel 4 in Steepest Descent berechnet worden. Uns interessiert aber hauptsächlich der für den korrelierten Elektronentransport relevante Fall einer strikt Ohmschen Spektraldichte, in welchem die Rate in analytischer Form durch Gl. (4.29) gegeben

ist. Für $T = 0$ erhält man dann den Strom

$$I(\epsilon) = \frac{e\pi}{2\Gamma(2K)} \frac{\Delta^2}{\omega_c^{2K}} \epsilon^{2K-1} = \frac{e\pi}{2\Gamma(2K)} \epsilon \left(\frac{\epsilon}{\Delta_r} \right)^{2K-2}, \quad (6.67)$$

wobei das reduzierte Matrixelement (2.16) verwendet wurde. Gl. (6.67) ist nach Ref. [10, 95] der führende Term einer Entwicklung nach Potenzen von $(\epsilon/\Delta_r)^{2K-2}$, welche im interessanten Bereich starker Kopplung $K > 1$ (dem entspricht im Luttinger-Modell ja der Bereich abstoßender Wechselwirkung $g < 1$) die Niederspannungsentwicklung darstellt [10, 95]. Das Ergebnis (6.67) wird also für $\epsilon \ll \Delta_r$ exakt.

Wenden wir uns nun dem Rauschspektrum zu, welches durch Gl. (6.59) mit Gl. (6.55)-(6.57) gegeben ist. In Ordnung Δ^2 liefert der Term $\hat{K}_{\text{ne}}(\lambda)$ keinen Beitrag, da der Koeffizient $a_{1,1}^{(2)}$ nach Gl. (6.40) Null ist. Damit ist $\hat{C}_{\text{ne}}(\lambda) = \langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{fc}}$, und wir erhalten

$$S(\omega) = e^2 \Delta^2 \int_0^\infty d\tau e^{-Q'(\tau)} \cos[Q''(\tau)] \left(\cos[(\epsilon + \omega)\tau] + \cos[(\epsilon - \omega)\tau] \right). \quad (6.68)$$

Dieser Ausdruck kann als Summe von je zwei Vorwärts- und Rückwärtsraten geschrieben werden,

$$S(\omega) = e^2 [k^+(\epsilon + \omega) + k^-(\epsilon + \omega) + k^+(\epsilon - \omega) + k^-(\epsilon - \omega)]. \quad (6.69)$$

Nun gilt aber zwischen Vorwärts- und Rückwärtsrate die detaillierte Bilanzgleichung (4.21), die aus den analytischen Eigenschaften der Badkorrelationsfunktion folgt. Auf die Summe bzw. Differenz der Raten umgeschrieben lautet diese Relation

$$k^+(\epsilon) + k^-(\epsilon) = \coth(\hbar\beta\epsilon/2) [k^+(\epsilon) - k^-(\epsilon)]. \quad (6.70)$$

Damit ist es möglich, das frequenzabhängige Rauschspektrum (6.69) durch den statischen Strom (6.66) auszudrücken. Man erhält die für beliebige Spektraldichten gültige Relation

$$S(\omega) = e [\coth[\hbar\beta(\epsilon + \omega)/2] I(\epsilon + \omega) + \coth[\hbar\beta(\epsilon - \omega)/2] I(\epsilon - \omega)]. \quad (6.71)$$

Im linearen Fall $\epsilon = 0$ vereinfacht sich diese Gleichung auf die Fluktuations-Dissipations Beziehung (6.15). Dagegen erhalten wir im statischen Grenzfall das Schrotrauschen bei endlichen Temperaturen,

$$S(\omega = 0) = 2e \coth(\hbar\beta\epsilon/2) I(\epsilon). \quad (6.72)$$

Wir konzentrieren uns im folgenden aber auf den strikt Ohmschen Fall bei $T = 0$. Mit der Form (6.67) erhalten wir das perturbative Rauschspektrum

$$S(\omega) = eI(\epsilon) [|1 + \omega/\epsilon|^{2K-1} + |1 - \omega/\epsilon|^{2K-1}] \quad (6.73)$$

$$= 2eI(\epsilon) + \mathcal{O}(\omega^2) . \quad (6.74)$$

Dieses perturbative Rauschspektrum weist zwei besondere Merkmale auf. Zum einen ist das Spektrum im Niederfrequenzbereich weiß, und der Wert des Rauschens ist durch das klassische Schrotrauschen $2eI(\epsilon)$ gegeben. Zum anderen tritt im Hochfrequenzbereich eine Singularität bei der Josephsonfrequenz $\omega = \epsilon = eV/\hbar$ auf.

Für einen größeren Bias und damit Strom müssen auch höhere Ordnungen in der Störungsentwicklung mitberücksichtigt werden. Dies bringt zum Ausdruck, daß in diesem Bereich ausgedehntere Außerdiagonalausflüge möglich sind und quantenmechanische Kohärenzeffekte auftreten. Als Folge davon weicht das Gleichstromrauschen vom klassischen Wert $2eI(\epsilon)$ ab. Bei $T = 0$ findet man den Zusammenhang

$$S(\omega = 0) = \hbar\epsilon\Delta \frac{\partial}{\partial\Delta} G = \frac{1}{K-1} \hbar\epsilon^2 \frac{\partial}{\partial\epsilon} G \quad (6.75)$$

zwischen dem Gleichstromrauschen und der Leitfähigkeit [92, 95], welche in niedrigster Ordnung den obigen Wert $2eI(\epsilon)$ reproduziert. In der zweiten Form wurde dabei ausgenutzt, daß die Leitfähigkeit von der funktionalen Gestalt $G = G(\Delta^2\epsilon^{2K-2})$ ist. Diese Form hängt nicht mehr explizit vom Tunnelmatrix Δ ab. Das impliziert zusammen mit Gl. (5.19) und (5.21), daß die Relation in dieser Form auch im Weak-Binding-Limes des periodischen Potential bzw. im Luttinger- θ -Modell gültig ist. Man bezeichnet diese Beziehung auch als Nichtgleichgewichts-Fluktuations-Dissipations-Theorem. Die in den höheren Ordnungen der Störungsentwicklung enthaltenen Korrelationen zwischen den einzelnen Tunnelprozessen haben außerdem zur Folge, daß das Spektrum im Niederfrequenzbereich nicht mehr weiß, sondern frequenzabhängig ist. Dieser Sachverhalt soll im nächsten Abschnitt untersucht werden. Dabei werden wir alle Ordnungen in der Störungsentwicklung berücksichtigen.

6.4 Langzeit- und Niederfrequenzverhalten

In diesem Abschnitt sollen die führenden Terme in der Langzeitentwicklung des mittleren Schwankungsquadrats $C_{\text{ne}}(t)$ herausgearbeitet werden, welche nach Gl. (5.14) das Niederfrequenzverhalten des Rauschens bestimmen. Insbesondere sind wir an den Korrekturen zum Gleichstromrauschen $S(\omega = 0)$

interessiert, welche ein Maß für die Korrelationen zwischen den einzelnen Tunnelprozessen sind. Dabei beschränken wir uns auf $T = 0$ und den strikt Ohmschen Fall (2.43), welcher für den korrelierten Elektronentransport von Bedeutung ist. Ausgangspunkt sind die in Abschnitt 6.2 angegebenen Reihenentwicklungen der Laplacetransformierten von erstem Moment und mittlerem Schwankungsquadrat, Gl. (6.52)-(6.57).

6.4.1 Erstes Moment

Beginnen wir mit dem ersten Moment mit faktorisierenden Anfangsbedingungen, Gl. (6.53). Der in dieser Entwicklung auftretende Koeffizient $a_{2m}^{(1)}$ besteht nach Gl. (6.39) aus einem Produkt von Phasenfaktoren $\sin(\theta_{l,2m})$. Im strikt Ohmschen Fall wird nach Gl. (6.31) die Phase $\theta_{l,2m}$ und damit auch der entsprechende Phasenfaktor gleich Null, wenn sich das System in einem Diagonalzustand $g_{l,2m} = 0$ aufhält. Deshalb tragen zum ersten Moment nur Pfade bei, die sich abgesehen vom Anfangs- und Endzustand immer außerhalb der Diagonalen befinden. Jedes Intervall ρ_l trennt also zwei entgegengesetzt geladene $\{\xi_l\}$ -Cluster. In dem Faktor G_{2m} überwiegt die anziehende Wechselwirkung zwischen den Clustern, welche bei $T > 0$ für die Konvergenz jeder ρ_l -Integration auch im Grenzwert $\lambda \rightarrow 0$ sorgt. Für $T = 0$ werden die ρ_l -Integrationen dagegen durch den Biasfaktor $\sin \phi_{2m}$ regularisiert. Man erhält die Entwicklung

$$\lambda^2 \langle \hat{q}(\lambda) \rangle_{\text{fc}} = F\mu + \sum_n q_n \lambda^n / n! = F\mu + \lambda q_1 + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (6.76)$$

Dabei ist μ die Mobilität (6.64), und die Koeffizienten q_n sind durch

$$\begin{aligned} q_n &= \lim_{\lambda \rightarrow 0} (\partial^n / \partial \lambda^n) [\lambda^2 \langle \hat{q}(\lambda) \rangle_{\text{fc}}] \\ &= -i \sum_{m=1}^{\infty} \Delta^{2m} \int_0^{\infty} \tilde{\mathcal{D}}_{0,2m}(\lambda=0) \left(- \sum_{i=1}^{2m-1} \rho_i \right)^n \sum_{\{\xi_i\}'} a_{0,2m}^{(1)} G_{2m} \sin \phi_{2m} \end{aligned} \quad (6.77)$$

gegeben. Im Zeitregime entspricht Gl. (6.76) dem führenden Langzeitverhalten

$$\langle q(t) \rangle_{\text{fc}} = F\mu t + q_1. \quad (6.78)$$

Zum ersten Moment im stationären Nichtgleichgewichtszustand trägt zusätzlich noch der Korrekturterm $\hat{R}_{\text{ne}}(\lambda)$, Gl. (6.54), bei. Auch hier gibt es wegen des Faktors $a_{i,j}^{(1)}$ nur Beiträge von Außerdiagonalfaden, so daß der Wechselwirkungsterm $G_{i,j}$ und der Biasfaktor für die Konvergenz des Ausdrucks

$\lambda \hat{R}_{\text{ne}}(\lambda)$ im Grenzwert $\lambda \rightarrow 0$ sorgen. Unter Verwendung von Gl. (6.62) und (6.77) erhält man für $\lambda^2 \hat{R}_{\text{ne}}(\lambda)$ die Reihenentwicklung

$$\lambda^2 \hat{R}_{\text{ne}}(\lambda) = - \sum_n q_n \lambda^n / n! = -\lambda q_1 + \mathcal{O}(\lambda^2) . \quad (6.79)$$

Addieren wir nun Entwicklungen (6.76) und (6.79) gemäß Gl. (6.52), so kürzen sich alle Terme ab Ordnung λ weg. Man erhält also für das erste Moment im stationären Nichtgleichgewichtszustand

$$\lambda^2 \langle \hat{q}(\lambda) \rangle_{\text{ne}} = \lambda^2 \langle \hat{q}(\lambda) \rangle_{\text{fc}} + \lambda^2 \hat{R}_{\text{ne}}(\lambda) \equiv F\mu . \quad (6.80)$$

Dies entspricht im Zeitregime gerade dem gewünschten stationären Verhalten

$$\langle q(t) \rangle_{\text{ne}} \equiv F\mu t . \quad (6.81)$$

6.4.2 Mittleres Schwankungsquadrat

Nach diesen Vorarbeiten wenden wir uns nun dem mittleren Schwankungsquadrat zu. Wir beginnen mit dem Beitrag $\langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{fc}}$, Gl. (6.56). Der Koeffizient $a_{2m}^{(2)}$ enthält nun genau einen Phasenfaktor $\cos(\theta_{l,2m})$. Damit gibt es zum zweiten Moment auch Beiträge von Pfaden, die abgesehen von Anfangs- und Endzustand ein weiteres Mal einen Diagonalzustand einnehmen. Dem entsprechenden Diagonalintervall $\rho_{2p,2m}$ mit $g_{2p,2m} = 0$ muß dann der Phasenfaktor $\cos(\theta_{2p,2m}) = 1$ zugewiesen werden. Wir teilen das zweite Moment also in zwei Beiträge auf,

$$\langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{fc}} = \langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{off}} + \langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{diag}} . \quad (6.82)$$

Der erste Term $\langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{off}}$ beschreibt die Beiträge aller Pfade ohne weiteren Diagonalzustand. Wie schon für das erste Moment sorgen die attraktiven Wechselwirkungen in G_{2m} sowie der Biasfaktor in diesem Fall für die Konvergenz jedes Integrals in Gl. (6.56), und man erhält für $\lambda^2 \langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{off}}$ im Limes $\lambda \rightarrow 0$ eine Konstante, die mit $2D'$ bezeichnet werden soll,

$$\lambda^2 \langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{off}} = 2D' + \mathcal{O}(\lambda) . \quad (6.83)$$

Der Beitrag aller Pfade mit einem zusätzlichen Diagonalzustand ist dagegen in dem Ausdruck $\langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{diag}}$ enthalten, den wir wiederum in zwei Teile aufspalten,

$$\langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{diag}} = \langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{diag},1} + \langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{diag},2} . \quad (6.84)$$

Der Term $\langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{diag},1}$ umfaßt alle Beiträge, bei welchen sich das System nur für kurze Zeit in diesem Diagonalzustand aufhält, und im Langzeitlimit stattdessen ein Nichtdiagonalintervall $\rho_{l,2m}$, $l \neq 2p$, sehr lang wird. Jedes dieser Intervalle trennt dann zwei geladene $\{\xi_l\}$ -Cluster, und die Wechselwirkung G_{2m} sowie der Biasfaktor regularisieren die Integrationen über die Intervalle $\rho_{l,2m}$. Man erhält das für $\lambda \rightarrow 0$ reguläre Verhalten

$$\lambda^2 \langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{diag},1} = 2D'' + \mathcal{O}(\lambda) . \quad (6.85)$$

Der führende Beitrag rührt jedoch von dem Term $\langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{diag},2}$ her, welcher die Beiträge mit einem langen Diagonalintervall ρ_{2p} beschreibt und in Abb. 6.2 schematisch dargestellt ist. Das Intervall ρ_{2p} trennt zwei neutrale



Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Beitrags $\langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{diag},2}$ im Langzeitbereich. Zwei neutrale Cluster sind durch einen langen Diagonalzustand voneinander getrennt.

$\{\xi_l\}$ -Cluster aus $2p$ beziehungsweise $2q = 2m - 2p$ Ladungen, deren schwache Wechselwirkung nicht für die Konvergenz der ρ_{2p} -Integration sorgt. Da diese Integration wegen Gl. (6.50) auch nicht durch den Biasfaktor regularisiert wird, ist das Intervall ρ_{2p} im Grenzfall $\lambda \rightarrow 0$ sehr lang, und wir können die Wechselwirkung zwischen den neutralen Clustern entwickeln. Im strikt Ohmschen Fall enthalten die übrigen Phasenfaktoren $\sin(\theta_{l,2m})$ wegen Gl. (6.31) keine Korrelationen zwischen beiden Clustern, so daß die Betrachtung der Ladungswchselwirkung G_{2m} genügt. Dazu schreiben wir Gl. (6.28) in der Form

$$G_{2m} = G_{2p} G_{2q} G_{\text{int}} , \quad (6.86)$$

wobei G_{2p} und G_{2q} die Wechselwirkungen innerhalb der beiden Cluster enthalten. Die Wechselwirkung zwischen beiden Clustern wird durch den Faktor

$$G_{\text{int}} = \exp \left\{ \sum_{k=2p+1}^{2m} \sum_{l=1}^{2p} \xi_k \xi_l Q'(t_k - t_l) \right\} \quad (6.87)$$

beschrieben. Jede einzelne Wechselwirkung $Q'(t_k - t_l)$ in diesem Ausdruck erstreckt sich dabei über das lange Intervall ρ_{2p} hinweg und kann deshalb

um $Q'(\rho_{2p})$ entwickelt werden. Aufgrund der Neutralität der beiden Cluster tragen die beiden ersten Ordnungen nicht zu Gl. (6.87) bei, und die führende Korrektur zum wechselwirkungsfreien Fall rührt von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung her. Es ergibt sich

$$G_{\text{int}} = 1 - \ddot{Q}'(\rho_{2p}) \sum_{l=1}^{2p-1} g_{l,2m}\rho_l \sum_{k=2p+1}^{2m-1} g_{k,2m}\rho_k . \quad (6.88)$$

Setzt man nun Gl. (6.86) mit Gl. (6.88) in die Entwicklung (6.56) für das zweite Moment ein, so kann der entstehende Ausdruck durch eine Symmetrieüberlegung vereinfacht werden. Dazu betrachten wir eine bestimmte Ladungsanordnung $\{\xi_j\}$ zusammen mit der Ladungsanordnung, die durch Spiegelung aller Ladungen innerhalb des zweiten Clusters aus dieser Ladungsanordnung hervorgeht ($\{\xi_j\} \rightarrow \{-\xi_j\}$ für $j \geq 2p+1$). Jeder der Phasenfaktoren $\sin(\theta_{l,2m})$ im zweiten Cluster, deren Anzahl ungerade ist, wechselt durch die Ladungsspiegelung sein Vorzeichen, siehe Gl. (6.31). Da in das zweite Moment die Summe aus den Beiträgen beider Ladungsanordnungen eingeht, trägt von dem Produkt aus Interclusterwechselwirkung G_{int} und Biasfaktor $\cos \phi_{2m}$ also nur der Anteil bei, welcher ebenfalls sein Vorzeichen wechselt. Dieser ist durch

$$\begin{aligned} [G_{\text{int}} \cos \phi_{2m}]_- &= -\sin \phi_{2p} \sin \phi_{2q} \\ &\quad - \cos \phi_{2p} \cos \phi_{2q} \ddot{Q}'(\rho_{2p}) \left(\sum_{l=1}^{2p-1} g_{l,2m}\rho_l \right) \left(\sum_{k=2p+1}^{2m-1} g_{k,2m}\rho_k \right) \end{aligned} \quad (6.89)$$

gegeben. Dabei haben wir die Biasphase ϕ_{2m} , Gl. (6.50), wegen $g_{2p,2m} = 0$ in zwei Anteile aufgeteilt. Es ist $\phi_{2m} = \phi_{2p} + \phi_{2q}$ mit

$$\phi_{2p} = \epsilon \sum_{l=1}^{2p-1} g_{l,2m}\rho_l , \quad \phi_{2q} = \epsilon \sum_{k=2p+1}^{2m-1} g_{k,2m}\rho_k . \quad (6.90)$$

Die beiden eingeklammerten Summen in Gl. (6.89) können nun durch Differentiation der Biasterme generiert werden, und wir erhalten

$$[G_{\text{int}} \cos \phi_{2m}]_- = -\sin \phi_{2p} \sin \phi_{2q} - \ddot{Q}'(\rho_{2p}) \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon} \sin \phi_{2p} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon} \sin \phi_{2q} \right) . \quad (6.91)$$

Damit zerfällt der Beitrag $\langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{diag},2}$ in zwei Anteile,

$$\langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{diag},2} = f_1(\lambda) + f_2(\lambda) . \quad (6.92)$$

Der vordere Summand in Gl. (6.91) führt zu dem wechselwirkungsfreien Term

$$f_1(\lambda) = -\frac{a^2}{2\lambda^2} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \Delta^{2p+2q} (-1)^{(p+q-1)} \int_0^{\infty} \tilde{\mathcal{D}}_{2p+2q}(\lambda) \\ \times \sum_{\{\xi_l\}'_{2p}} \sum_{\{\xi_k\}'_{2q}} G_{2p} G_{2q} \sin \phi_{2p} \sin \phi_{2q} \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq 2p}}^{2p+2q-1} \sin \theta_{l,2p+2q} . \quad (6.93)$$

Die Indizes $2p$ bzw. $2q$ bei den ξ -Summationen weisen dabei auf die beiden Neutralitätsbedingungen $\sum_{l=1}^{2p} \xi_l = 0$ und $\sum_{k=2p+1}^{2p+2q} \xi_k = 0$ hin. Da in Gl. (6.93) die Cluster auf beiden Seiten des Intervalls ρ_{2p} nicht wechselwirken, liefert die Integration über ρ_{2p} einfach einen Faktor $1/\lambda$. Die beiden verbleibenden Cluster können jeweils mit dem ersten Moment, Gl. (6.53), identifiziert werden, und man erhält

$$\lambda^2 f_1(\lambda) = \frac{2}{\lambda} [\lambda^2 \langle \hat{q}(\lambda) \rangle_{\text{fc}}]^2 \quad (6.94)$$

$$= \frac{2}{\lambda} F^2 \mu^2 + 4F\mu q_1 + \mathcal{O}(\lambda) . \quad (6.95)$$

In der zweiten Zeile haben wir Gl. (6.76) benutzt. Im Zeitregime entspricht dies dem Langzeitverhalten

$$f_1(t) = F^2 \mu^2 t^2 + 4F\mu q_1 t = \langle q(t) \rangle_{\text{fc}}^2 + 2F\mu q_1 t . \quad (6.96)$$

Der zweite Summand in Gl. (6.91), welcher die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen beiden Clustern beschreibt, ist dagegen in dem Term $f_2(\lambda)$ enthalten. Es ist

$$f_2(\lambda) = -\frac{a^2}{2\lambda^2} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \Delta^{2p+2q} (-1)^{(p+q-1)} \int_0^{\infty} \tilde{\mathcal{D}}_{2p+2q}(\lambda) \ddot{Q}'(\rho_{2p}) \\ \times \sum_{\{\xi_l\}'_{2p}} \sum_{\{\xi_k\}'_{2q}} G_{2p} G_{2q} \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon} \sin \phi_{2p} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon} \sin \phi_{2q} \right) \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq 2p}}^{2p+2q-1} \sin \theta_{l,2p+2q} . \quad (6.97)$$

Im Fall $T = 0$ gilt nach Gl. (3.122) für die Wechselwirkung $\ddot{Q}'(\rho_{2p}) = -2K/\rho_{2p}^2$, und die Integration über das Intervall ρ_{2p} ergibt in führender Ordnung

$$\int_0^{\infty} d\rho_{2p} e^{-\lambda \rho_{2p}} \ddot{Q}'(\rho_{2p}) \approx -2K\lambda \ln \lambda . \quad (6.98)$$

Die Cluster auf beiden Seiten des Intervalls ρ_{2p} können im Limes $\lambda \rightarrow 0$ nun mit der differentiellen Mobilität, Gl. (6.63), identifiziert werden. Damit erhalten wir

$$\lambda^2 f_2(\lambda) = -\frac{4\hbar^2 K}{a^2} [\mu_d]^2 \lambda \ln \lambda [1 + \mathcal{O}(\lambda)], \quad (6.99)$$

was zu dem logarithmischen Langzeitverhalten

$$f_2(t) = \frac{4\hbar^2 K}{a^2} [\mu_d]^2 \ln(t/t^*) \quad (6.100)$$

führt. Die Zeit t^* ist dabei eine beliebige Referenzzeit.

Trägt man die Ergebnisse (6.83), (6.85), (6.95) und (6.99) zusammen, so erhalten wir für das zweite Moment bei $T = 0$ die Entwicklung

$$\lambda^2 \langle \hat{q}^2(\lambda) \rangle_{\text{fc}} = \frac{2}{\lambda} F^2 \mu^2 + (4F\mu q_1 + 2D' + 2D'') - \frac{4\hbar^2 K}{a^2} [\mu_d]^2 \lambda \ln \lambda + \mathcal{O}(\lambda). \quad (6.101)$$

Das Langzeitverhalten des zweiten Moments mit faktorisierenden Anfangsbedingungen ist damit durch

$$\langle q^2(t) \rangle_{\text{fc}} = F^2 \mu^2 t^2 + 4F\mu q_1 t + 2(D' + D'')t + \frac{4\hbar^2 K}{a^2} [\mu_d]^2 \ln(t/t^*) \quad (6.102)$$

$$= \langle q(t) \rangle_{\text{fc}}^2 + 2Dt + \frac{4\hbar^2 K}{a^2} [\mu_d]^2 \ln(t/t^*) \quad (6.103)$$

gegeben. Die verbleibenden, nicht im Quadrat des ersten Moments enthaltenen linearen Terme werden als Diffusionskonstante D bezeichnet,

$$D = \frac{1}{2} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} [\langle q^2(t) \rangle_{\text{fc}} - \langle q(t) \rangle_{\text{fc}}^2] \quad (6.104)$$

$$= D' + D'' + F\mu q_1. \quad (6.105)$$

Um schließlich zum mittleren Schwankungsquadrat (6.55) zu gelangen, müssen wir noch den Korrekturterm $\hat{K}_{\text{ne}}(\lambda)$, Gl. (6.57), behandeln. Dieser Term hat eine ähnliche Struktur wie das zweite Moment (6.56), weist aber im Unterschied zu diesem einen Faktor $1/\lambda$ weniger auf. Aus diesem Grund können wir uns auf die führende Ordnung in $\hat{K}_{\text{ne}}(\lambda)$ beschränken. Dieser Beitrag rührt wieder von Diagrammen mit einem Diagonalzustand her, welcher nach Gl.(6.40) im positiven Zeitaust liegt. Der Diagonalzustand trennt zwei neutrale und in führender Ordnung nichtwechselwirkende $\{\xi_l\}$ -Cluster. Das Cluster links des Diagonalzustands kann nun mit der Funktion $\hat{R}_{\text{ne}}(\lambda)$,

Gl. (6.54), identifiziert werden, während das Cluster rechts davon dem ersten Moment (6.53) entspricht. Damit ergibt sich Ausdruck

$$\lambda^2 \hat{K}_{\text{ne}}(\lambda) = 2[\lambda \hat{R}_{\text{ne}}(\lambda)] [\lambda^2 \langle \hat{q}(\lambda) \rangle_{\text{fc}}] + \mathcal{O}(\lambda) , \quad (6.106)$$

$$= -2F\mu q_1 + \mathcal{O}(\lambda) . \quad (6.107)$$

In der zweiten Zeile haben wir dabei Gl. (6.76) und (6.79) verwendet. Zusammen mit dem Ergebnis (6.101) und Gl. (6.105) erhält man damit für das mittlere Schwankungsquadrat im stationären Nichtgleichgewichtszustand bei $T = 0$ die λ -Entwicklung

$$\lambda^2 \hat{C}_{\text{ne}}(\lambda) = \frac{2}{\lambda} F^2 \mu^2 + 2D - \frac{4\hbar^2 K}{a^2} [\mu_{\text{d}}]^2 \lambda \ln \lambda + \mathcal{O}(\lambda) . \quad (6.108)$$

Dies entspricht dem asymptotischen Langzeitverhalten

$$C_{\text{ne}}(t) = F^2 \mu^2 t^2 + 2Dt + \frac{4\hbar^2 K}{a^2} [\mu_{\text{d}}]^2 \ln(t/t^*) \quad (6.109)$$

$$= \langle q(t) \rangle_{\text{ne}}^2 + 2Dt + \frac{4\hbar^2 K}{a^2} [\mu_{\text{d}}]^2 \ln(t/t^*) . \quad (6.110)$$

Vergleichen wir nun dieses Langzeitverhalten mit jenem von $\langle q(t) \rangle_{\text{fc}}^2$, siehe Gl. (6.102) bzw. (6.103). Wie erwartet wirkt sich die unterschiedliche Anfangspräparation nicht auf das führende Langzeitverhalten aus, und man findet Übereinstimmung in Ordnung t^2 . Dagegen unterscheiden sich die beiden Größen in dem in der Zeit linearen Term. Während in $C_{\text{ne}}(t)$ in dieser Ordnung nur der diffusive Term $2Dt$ auftritt, gibt es zu $\langle q^2(t) \rangle_{\text{fc}}$ auch den Beitrag $2F\mu q_1$ aus dem quadrierten ersten Moment. Der logarithmische Term ist in beiden Entwicklungen interessanterweise wieder identisch.

6.4.3 Niederfrequenzverhalten des Rauschspektrums

Mit der λ -Entwicklung (6.108) des Schwankungsquadrats sind wir jetzt in der Lage, über die Beziehung (6.59) das Niederfrequenzverhalten des Rauschspektrums angeben zu können. Wir teilen das Rauschspektrum in den weißen Gleichstromanteil $S(\omega = 0)$ sowie den Niederfrequenz-Korrekturterm $\Delta S(\omega)$ auf,

$$S(\omega) = S(\omega = 0) + \Delta S(\omega) . \quad (6.111)$$

Beginnen wir mit dem führenden $1/\lambda$ -Term in Gl. (6.108). Wegen der Eigenschaft

$$\text{Re} \frac{1}{-i\omega + 0^+} = \pi \text{sgn}(\omega) \delta(\omega) = 0 \quad (6.112)$$

trägt dieser Anteil aber nicht zum Rauschspektrum (6.59) bei.² Den ersten Beitrag zum Rauschspektrum liefert der Term von Ordnung λ^0 in Gl. (6.108), welcher das Gleichstromrauschen auf die Diffusionskonstante zurückführt,

$$S(\omega = 0) = 4 \frac{e^2}{a^2} D . \quad (6.113)$$

In den Arbeiten [92, 95] wurde gezeigt, daß $S(\omega = 0)$ für $T = 0$ durch die Beziehung (6.75) gegeben ist.

Die Niederfrequenzkorrekturen zum Gleichstromrauschen bei $T = 0$ rühren von dem logarithmischen Term in Gl. (6.108) her. Mit

$$\operatorname{Re} [(-i\omega + 0^+) \ln(-i\omega + 0^+)] = -\frac{\pi}{2} |\omega| \quad (6.114)$$

und unter Verwendung der Normierung (5.6) erhalten wir das für allgemeine Kopplungskonstanten K gültige Ergebnis

$$\Delta S(\omega) = 2\hbar\mu_0 \frac{e^2}{a^2} [\tilde{\mu}_d]^2 |\omega| . \quad (6.115)$$

Das Niederfrequenzrauschen weist somit ein singuläres Verhalten $\propto |\omega|$ auf, wobei der Vorfaktor im wesentlichen durch die quadrierte differentielle Mobilität gegeben ist. Aufgrund der Ähnlichkeit zur Relation (3.124) kann diese Gleichung auch als Shiba-Relation des dissipativen TB-Modells bezeichnet werden. Wir betonen, daß es sich nichtperturbatives Resultat handelt, da alle Ordnungen in der Störungsentwicklung mitberücksichtigt wurden. Das Ergebnis (6.115) ist eine geschlossene Darstellung, in welche das Tunnelmatrixelement Δ , der Kopplungsparameter K sowie der Bias ϵ nicht mehr explizit, sondern nur über die Größen μ_0 und $\tilde{\mu}_d$ eingehen. Das impliziert aber zusammen mit Gl. (5.19) und (5.21), daß diese Relation auch im Weak-Binding-Modell gültig ist. In der allgemeinsten Form mit der Energieskala T_0 lautet Gl. (6.115) also

$$\Delta S(\omega, K, T_0) = 2\hbar\mu_0 \frac{e^2}{a^2} [\widetilde{\mathcal{M}}_d(K, T_0)]^2 |\omega| . \quad (6.116)$$

Mit den in Abschnitt 5.4.2 angegebenen Identifikationen können wir die Beziehung (6.115) auch auf die Parameter des Luttinger-Modells umschreiben: es gilt $K = 1/g$, und die normierte differentielle Mobilität wird nach Gl. (5.31) bzw. (5.34) durch die normierte differentielle Leitfähigkeit ersetzt.

²Vergleiche dazu die Anmerkung im Anschluß an Gl. (5.10).

Führen wir noch das normierte Rauschspektrum $\tilde{S}(\omega) = S(\omega)/S_0(\omega)$ ein, wobei $S_0(\omega) = 2\hbar|\omega|G_0(g)$ das Rauschen in Abwesenheit der Barriere darstellt, so erhalten wir die besonders übersichtliche Form

$$\Delta\tilde{S}(\omega) = [\tilde{G}_d]^2. \quad (6.117)$$

Diese Form gilt im Large-Barrier- und im Weak-Barrier-Problem und stimmt mit dem in Ref. [96] gefundenen Resultat überein.

Das Ergebnis (6.115) können wir nun in zwei Spezialfällen untersuchen, in welchen analytische Ergebnisse für das Rauschen vorliegen. Zum einen betrachten wir den perturbative Bereich kleiner Tunnelströme, in welchem wir uns auf die niedrigste Ordnung in der Tunnelamplitude Δ beschränken können. Da die differentielle Mobilität bzw. Leitfähigkeit nach Gl. (6.63) mindestens von der Ordnung Δ^2 ist und quadriert in $\Delta S(\omega)$ eingeht, treten Niederfrequenzkorrekturen erst ab Ordnung Δ^4 auf. In Abschnitt 6.3 haben wir in der Tat gesehen, daß in Ordnung Δ^2 keine Niederfrequenzkorrekturen auftreten. Für die Mobilitäten in Ordnung Δ^2 gilt nun der Zusammenhang $\tilde{\mu}_d = (2K - 1)\tilde{\mu}$. Drücken wir die normierte Mobilität $\tilde{\mu}$ durch den Strom (6.67) aus, so erhält man für den Korrekturterm in Ordnung Δ^4

$$\Delta S(\omega) = 4\pi K(2K - 1)^2 [I(\epsilon)/\epsilon]^2 |\omega|. \quad (6.118)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit der in Ref. [90] erhaltenen Beziehung überein.

Zum anderen können wir die Gültigkeit der Relation (6.115) mit Hilfe des exakt lösbaren Falles $K = \frac{1}{2}$ überprüfen, in welchem die Reihenentwicklung für das Rauschspektrum in analytischer Form für beliebige Frequenzen aufsummiert werden kann [115, 116]. Bei $T = 0$ erhält man für das frequenzabhängige Rauschen [116]

$$\begin{aligned} S(\omega) = \frac{2e^2}{\pi} \Theta(|2\epsilon| - |\omega|) & \left[\gamma \left\{ \arctan\left(\frac{|\epsilon|}{2\gamma}\right) + \arctan\left(\frac{|\epsilon| - |\omega|}{2\gamma}\right) \right\} \right. \\ & \left. + 2\frac{\gamma^2}{|\omega|} \ln\left(\frac{4\gamma^2 + (|\omega| - |\epsilon|)^2}{4\gamma^2 + |\epsilon|^2}\right) \right] \\ & + \frac{2e^2}{\pi} \gamma \left\{ \arctan\left(\frac{|\omega| + |\epsilon|}{2\gamma}\right) + \arctan\left(\frac{|\omega| - |\epsilon|}{2\gamma}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (6.119)$$

Entwickelt man diesen Ausdruck um das Gleichstromrauschen $S(\omega = 0)$, welches durch

$$S(\omega = 0) = \frac{4e^2}{\pi} \gamma \left[\arctan\left(\frac{|\epsilon|}{2\gamma}\right) - \frac{2\gamma|\epsilon|}{4\gamma^2 + |\epsilon|^2} \right] \quad (6.120)$$

gegeben ist, so erhält man für den niedrigsten Korrekturterm den Ausdruck

$$\Delta S(\omega) = \frac{2e^2}{\pi} \left[\frac{4\gamma^2}{4\gamma^2 + \epsilon^2} \right]^2 |\omega|. \quad (6.121)$$

Vergleichen wir dieses Ergebnis mit Gl. (6.115). Die dimensionslose Mobilität $\tilde{\mu} = \mu/\mu_0$ ist für $K = \frac{1}{2}$ bei $T = 0$ durch

$$\tilde{\mu} = (2\gamma/\epsilon) \arctan(\epsilon/2\gamma) \quad (6.122)$$

gegeben [113]. Damit erhält man mit Gl. (5.5) für die dimensionslose differentielle Mobilität

$$\tilde{\mu}_d = \frac{4\gamma^2}{4\gamma^2 + \epsilon^2}. \quad (6.123)$$

Setzen wir diese Form in die Shiba-Relation (6.115) ein, so finden wir Übereinstimmung mit Gl. (6.121).

Zum Abschluß dieses Abschnittes wollen wir kurz auf den Fall endlicher Temperaturen eingehen. In das Integral (6.98) muß dann die Dipol-Dipol-Wechselwirkung für endliche Temperaturen, Gl. (3.122), eingesetzt werden. Führt man diese Integration durch und geht gemäß Gl. (6.59) zum Rauschspektrum über, so erhält man den Beitrag

$$\Delta S(\omega) = \frac{e^2}{\pi K} [\tilde{\mu}_d]^2 \omega \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega}{2}\right) \quad (6.124)$$

$$\approx \frac{2e^2}{\pi K \hbar\beta} [\tilde{\mu}_d]^2 + \frac{e^2 \hbar\beta}{6\pi K} [\tilde{\mu}_d]^2 \omega^2 + \mathcal{O}(\omega^4). \quad (6.125)$$

Der singuläre $|\omega|$ -Term wird für endliche Temperaturen also verschmiert. Man erhält einen Beitrag zum Gleichstromrauschen $S(\omega = 0)$, der proportional zur Temperatur T ist, sowie einen Term der Ordnung ω^2 . Dies ist jedoch nicht die einzigen Beiträge zu diesen Ordnungen, da die Terme von Ordnung λ^0 bzw. λ^2 in der Entwicklung (6.108) ebenfalls Beiträge zu den Ordnungen ω^0 und ω^2 des Rauschspektrums liefern. Von dem Sonderfall $K = \frac{1}{2}$ abgesehen können wir deshalb die jeweiligen Vorfaktoren nicht in geschlossener Form angeben und stellen lediglich fest, daß das Niederfrequenz-Rauschspektrum bei endlichen Temperaturen von der Gestalt

$$S(\omega) = S(\omega = 0) + \mathcal{O}(\omega^2) \quad (6.126)$$

ist.

6.4.4 Strom-Autokorrelationsfunktion

Nachdem wir im letzten Abschnitt das Rauschspektrum untersucht haben, wollen wir zum Abschluß dieses Kapitels die Strom-Autokorrelationsfunktion im Zeitregime, Gl. (5.9), betrachten. Das Zerfallsgesetz der Strom-Autokorrelationsfunktion soll mit dem in Kapitel 3 dargestellten Verhalten der Ortskorrelationsfunktion im Spin-Boson-Modell verglichen werden.

Setzt man das Langzeitverhalten des mittleren Schwankungsquadrats, Gl. (6.109), in den Zusammenhang (5.13) ein, so erhält man direkt das Langzeitverhalten der Strom-Autokorrelationsfunktion,

$$\langle j(t)j(0) + j(0)j(t) \rangle_{\text{ne}} = 2(eF\mu/a)^2 - \frac{2\hbar\mu_0}{\pi} \frac{e^2}{a^2} \frac{[\tilde{\mu}_d]^2}{t^2}. \quad (6.127)$$

Dieses universelle $1/t^2$ -Zerfallsgesetz stimmt mit dem schon für die symmetrisierte Ortskorrelationsfunktion im dissipativen Zweizustandssystem gefundenen Verhalten (3.123) überein. In beiden Fällen ist dieses Zerfallsgesetz eine Folge der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei neutralen $\{\xi_l\}$ -Clustern, die im Langzeitlimit durch ein Intervall der Länge t getrennt sind. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist für Ohmsche Dissipation bei $T = 0$ durch $\dot{Q}'(t) = -2K/t^2$ gegeben und bestimmt direkt das Zerfallsgesetz. Die Parameter des Modellsystems gehen lediglich in den Vorfaktor dieses Gesetzes ein, welcher durch die Cluster links und rechts des langen Diagonalintervalls bestimmt wird. In beiden Fällen können diese Cluster als Antwortfunktion identifiziert werden: beim Zweizustandssystem ist dies die statische Suszeptibilität (3.97), beim TB-System die differentielle Mobilität, die nach Gl. (6.13) dem Langzeitlimit der Nichtgleichgewichts-Antwortfunktion entspricht.

Der Vollständigkeit halber soll kurz noch auf das Langzeitverhalten bei endlichen Temperaturen eingegangen werden. Im asymptotischen Langzeitlimit $t \gg \hbar\beta$ ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch Gl. (3.126) gegeben. Damit zerfällt die Strom-Autokorrelationsfunktion exponentiell schnell mit der bosonischen Matsubara-Frequenz $\nu_1 = 2\pi/\hbar\beta$,

$$\langle j(t)j(0) + j(0)j(t) \rangle_{\text{ne}} = 2(eF\mu/a)^2 - 4\frac{e^2}{K} \left(\frac{1}{\hbar\beta} \right)^2 [\tilde{\mu}_d]^2 e^{-\nu_1 t}. \quad (6.128)$$

Die Form (6.127) gilt bei endlichen Temperaturen dagegen in dem Bereich $1/\Delta_r \ll t \ll \hbar\beta$.

6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel haben wir das Rauschspektrum des Nichtgleichgewichts-Quantentransports in einer Dimension untersucht. Wir haben formal exakte Ausdrücke für die Mobilität und das Rauschspektrum in Gegenwart einer äußeren Kraft hergeleitet und davon ausgehend die Dynamik diskutiert. Im inkohärenten Regime, in welchem das Teilchen nur zwischen zwei benachbarten Mulden tunnelt, erhält man in erster Ordnung ein weißes Spektrum, dessen Wert durch das klassische Schrotrauschen gegeben ist. Im kohärenten Bereich, in welchem ausgedehntere Außerdiagonalausflüge möglich sind, führen die Korrelationen zwischen den Tunnelprozessen dagegen zu einem farbigen Rauschspektrum. Mit Hilfe der in Kapitel 4 entwickelten diagrammatischen Methode kann das Langzeitverhalten der Stromkorrelationsfunktion bzw. das Niederfrequenzverhalten des Rauschens aus der Ladungsanordnung herausgearbeitet werden. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei neutralen Clustern führt wie bei der σ_z -Korrelationsfunktion im Spin-Boson-Modell zu einem universellen Verhalten: das $1/t^2$ -Zerfallsgesetz für die Stromkorrelationsfunktion bei $T = 0$ entspricht einem singulären Beitrag $\propto |\omega|$ zum Rauschspektrum. Der Vorfaktor ist dabei im wesentlichen durch die quadrierte differentielle Mobilität gegeben.

Die Ergebnisse dieses Kapitels sollen in Ref. [16] veröffentlicht werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Zum Abschluß wollen wir kurz die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit rekapitulieren. Eine ausführliche Zusammenfassung der verschiedenen diskutierten Fragestellungen findet sich am Ende der einzelnen Kapitel.

In Kapitel 1 wurden die Grundlagen der dissipativen Quantenmechanik dargestellt und dabei die Influenzfunktionalmethode behandelt, auf welcher alle in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse beruhen. Dabei haben wir insbesondere den Fall korrelierter Anfangszustände diskutiert, welcher durch eine reine Realzeitformulierung beschrieben werden kann. Nachdem in Kapitel 2 das Spin-Boson-Modell eingeführt wurde, haben wir in Kapitel 3 die Kohärenz- und Ortskorrelationsfunktion in diesem Modell behandelt. Da der Kohärenzoperator im Gesamthilbertraum von System und Bad definiert ist, mußte der Influenzfunktionalzugang aus Kapitel 1 entsprechend modifiziert werden. Wir haben formal exakte Reihenentwicklungen für die Korrelationsfunktionen aufgestellt und diese im Spezialfall $K = \frac{1}{2}$ in analytischer Form aufsummieren können. Das Langzeitverhalten der Korrelationsfunktionen konnte in einem einfachen diagrammatischen Ladungsbild erklärt werden. Im Langzeitbereich gruppieren sich die Ladungen zu Clustern, deren unabgeschirmte Wechselwirkung das Zerfallsgesetz bestimmt. Bei der σ_z -Korrelationsfunktion treten zwei neutrale Cluster auf, und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung hat bei $T = 0$ ein universelles $1/t^2$ -Gesetz zur Folge. Dagegen sind die Cluster bei der $\tilde{\sigma}_x$ -Korrelationsfunktion geladen. Die Ladungs-Ladungs-Wechselwirkung führt zu einem der Kopplungsstärke K abhängigen $1/t^{2K}$ -Verhalten, welches in direktem Zusammenhang mit dem Übergang von kohärenter zu inkohärenter Dynamik bei $K = \frac{1}{2}$ steht. In Kapitel 4 haben wir die Übergangsrate bei nichtadiabatischen Elektrontransfer-Reaktionen behandelt. Wir haben die quantenmechanischen Signaturen, die vom kollektiven Tunneln der Badmoden herrühren, für verschiedene spektrale Dichten der Umgebung untersucht. Es stellte sich heraus, daß insbe-

sondere Spektraldichten mit einem großen Gewicht bei hohen Frequenzen zu einer deutlichen Abweichung der Rate von ihrer klassischen Form führen. Im Rahmen der Steepest-Descent-Näherung ist es gelungen, die allmähliche Auslöschung der Quanteneffekte mit ansteigender Temperatur quantitativ zu beschreiben. Zum Abschluß der Arbeit haben wir in den Kapiteln 5 und 6 den Nichtgleichgewichtstransport im eindimensionalen periodischen Potential behandelt, welcher für korrelierte fermionische Systeme von besonderer Bedeutung ist. Die Stromfluktuationen in Gegenwart einer äußeren Kraft müssen bezüglich eines stationären Nichtgleichgewichtszustands gemessen werden. Wir haben das Nichtgleichgewichts-Rauschspektrum untersucht und die Niederfrequenzkorrekturen zum Gleichstromrauschen berechnet. Diese sind ein Maß für die Korrelationen der Tunnelprozesse und spiegeln das Langzeitverhalten der Stromkorrelationsfunktion wider. In Analogie zur Ortskorrelationsfunktion im Spin-Boson-Modell besteht der relevante Beitrag im Langzeitbereich auch hier aus zwei neutralen Clustern, und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt bei $T = 0$ zu einem universellen $1/t^2$ -Zerfallsgesetz. Dies entspricht einem singulären Beitrag $\propto |\omega|$ zum Niederfrequenz-Rauschspektrum.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Timp, in *Mesoscopic phenomena in solids*, herausgegeben von B. L. Altshuler *et al.* (Elsevier, Amsterdam, 1990).
- [2] B. Golding, M. Zimmermann, und S. N. Coppersmith, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 998 (1992).
- [3] *Single Charge Tunneling*, herausgegeben von H. Grabert und M. H. Devoret, NATO ASI Series B: Physics Vol. 294 (Plenum Press, New York, 1992).
- [4] Y. Nakamura, Y. A. Pashkin, und J. S. Tsai, *Nature* **398**, 786 (1999).
- [5] U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems*, Series in Modern Condensed Matter Physics, Vol. 10 (World Scientific, Singapore, second edition, 1999).
- [6] H. Grabert, U. Weiss, und P. Talkner, *Z. Phys. B* **55**, 87 (1984).
- [7] M. Sassetti und U. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2262 (1990).
- [8] A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, M. P. A. Fisher, A. Garg, und W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1 (1987); *ibid.* **67**, 725 (1995) [erratum].
- [9] C. L. Kane und M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1220 (1992); *Phys. Rev. B* **46**, 15 233 (1992).
- [10] P. Fendley, A. W. W. Ludwig, und H. Saleur, *Phys. Rev. B* **52**, 8934 (1995).
- [11] R. A. Marcus und N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **811**, 265 (1985) sowie darin angegebene Referenzen.
- [12] G. Lang, E. Paladino, und U. Weiss, *Europhys. Lett.* **43**, 117 (1998).

-
- [13] G. Lang, E. Paladino, und U. Weiss, Phys. Rev. E **58**, 4288 (1998).
- [14] E. Paladino, G. Lang, und U. Weiss, , in *Proceedings of the 6th International Conference on Path Integrals from peV to TeV*, herausgegeben von R. Casalbuoni *et al.* (World Scientific, Singapore, 1999).
- [15] G. Lang, E. Paladino, und U. Weiss, Chem. Phys. **244**, 111 (1999).
- [16] G. Lang und U. Weiss, eingereicht bei Ann. Phys. (Leipzig).
- [17] P. Ullersma, Physica (Utrecht) **32**, 27, 56, 74, 90 (1966).
- [18] A. O. Caldeira und A. J. Leggett, Phys. Rev. Lett. **46**, 211 (1981); A. O. Caldeira und A. J. Leggett, Ann. Phys. (N.Y.) **149**, 374 (1983); *ibid.* **153**, 445(E) (1983).
- [19] P. Hänggi, in *Stochastic Dynamics*, Lecture Notes in Physics, Vol. **484**, herausgegeben von L. Schimansky-Geier and Th. Pöschel (Springer, Berlin, 1997).
- [20] R. P. Feynman und F. L. Vernon, Ann. Phys. (N.Y.) **24**, 118 (1963).
- [21] H. Grabert, P. Schramm, und G.-L. Ingold, Phys. Rep. **168**, 115 (1988).
- [22] S. Coleman, Phys. Rev. D **15**, 2929 (1977).
- [23] U. Weiss und W. Häffner, Phys. Rev. D **27**, 2916 (1983).
- [24] U. Weiss, H. Grabert, P. Hänggi, und P. Riseborough, Phys. Rev. B **35**, 9535 (1987).
- [25] S. Chakravarty und S. Kivelson, Phys. Rev. B **32**, 76 (1985).
- [26] A. T. Dorsey, M. P. A. Fisher, und M. Wartak, Phys. Rev. A **33**, 1117 (1986).
- [27] S. Chakravarty, Phys. Rev. Lett. **49**, 681 (1982).
- [28] A. J. Bray und M. A. Moore, Phys. Rev. Lett. **49**, 1546 (1982).
- [29] R. Görlich und U. Weiss, Phys. Rev. B **38**, 5254 (1988).
- [30] P. W. Anderson, B. I. Halperin, und C. M. Varma, Phil. Mag. **25**, 1 (1972); W. A. Phillips, J. Low Temp. Phys. **7**, 351 (1972).
- [31] *Tunneling in Solids*, herausgegeben von P. Esquinazi (Springer Verlag, Berlin, 1998).

- [32] H. Grabert und H. R. Schober, in *Hydrogens in Metals III*, Topics in Applied Physics, Vol. 73, herausgegeben von H. Wipf (Springer Verlag, Berlin, 1997).
- [33] G. Pfeiffer, H. Wipf, J. Phys. F **6**, 167 (1976); H. Wipf, D. Steinbinder, K. Neumaier, P. Gutsmedl, A. Magerl, und A. J. Dianoux, Europhys. Lett. **4**, 1379 (1987).
- [34] K. Chun und N. Birge, Phys. Rev. B **48**, 11500 (1993); K. Chun und N. Birge, Phys. Rev. B **54**, 4629 (1996).
- [35] D. M. Eigler und E. K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).
- [36] A. A. Louis und J. P. Sethna, Phys. Rev. Lett. **74**, 1363 (1995).
- [37] S. Han, J. Lapointe, und J. E. Lukens, Phys. Rev. Lett. **66**, 810 (1991).
- [38] A. J. Leggett, in *Directions In Condensed Matter Physics*, Vol. 1, herausgegeben von G. Grinstein und G. Mazenko (World Scientific, Singapore, 1986).
- [39] A. Shnirman, G. Schön, und Z. Hermon, Phys. Rev. Lett. **79**, 4710 (1997); Y. Makhlin, G. Schön, und A. Shnirman, Nature **398**, 305 (1999).
- [40] C. H. Bennett, Phys. Today **48**, 24 (1995).
- [41] D. P. DiVincenzo, Science **269**, 255 (1995).
- [42] M. Sasseti und U. Weiss, Phys. Rev. A **41**, 5383 (1990).
- [43] H. Grabert, S. Linkwitz, S. Dattagupta, und U. Weiss, Europhys. Lett. **2**, 631 (1986).
- [44] S. Chakravarty und J. Rudnick, Phys. Rev. Lett. **75**, 501 (1995).
- [45] T. A. Costi und C. Kieffer, Phys. Rev. Lett. **76**, 1683 (1996); T. A. Costi, Phys. Rev. Lett. **80**, 1038 (1998).
- [46] K. Völker, Phys. Rev. B **58**, 1862 (1998).
- [47] R. Egger, H. Grabert, und U. Weiss, Phys. Rev. E **55**, R3809 (1997).
- [48] F. Lesage und H. Saleur, Phys. Rev. Lett. **80**, 4370 (1998).
- [49] F. Lesage, H. Saleur, und S. Skorik, Phys. Rev. Lett. **76**, 3388 (1996); Nucl. Phys. B **474**, 602 (1996).

- [50] M. Grifoni, M. Winterstetter, und U. Weiss, *Phys. Rev. E* **56**, 334 (1997).
- [51] S. P. Strong, *Phys. Rev. E* **55**, 6636 (1997).
- [52] F. Guinea, *Phys. Rev. B* **32**, 4486 (1985).
- [53] R. Silbey und A. Harris, *J. Chem. Phys.* **80**, 2615 (1984).
- [54] H. B. Callen und T. A. Welton, *Phys. Rev.* **83**, 34 (1951).
- [55] J. Ulstrup, *Charge Transfer Processes in Condensed Media* (Springer, Berlin, 1979).
- [56] B. Fain, *Theory of Rate Processes in Condensed Media* (Springer, Berlin, 1980).
- [57] A. Benderskii, D. E. Makarov, und C. A. Wright, *Adv. Chem. Phys.* **88**, 1 (1994), sowie darin angegebene Referenzen.
- [58] D. Devault, *Q. Rev. Biophys. Acta* **977**, 99 (1989).
- [59] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956); R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964).
- [60] V. G. Levich und R. R. Dogonadze, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **124**, 123 (1959); V. G. Levich, in *Advances in Electrochemistry und Electrochemical Engineering*, Vol. 4, herausgegeben von P. Delahay und C. W. Tobias (Interscience, New York, 1966).
- [61] J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **64**, 4860 (1976).
- [62] P. Hänggi, P. Talkner, und M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990).
- [63] P. Siders und R. A. Marcus, *J. Am. Phys. Soc.* **103**, 741 (1981).
- [64] R. A. Kuharski, J. S. Bader, D. Chandler, M. Sprik, M. L. Klein, und R. W. Impey, *J. Chem. Phys.* **89**, 3248 (1988); J. S. Bader, R. A. Kuharski, und D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **93**, 1 (1990).
- [65] P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **87**, 6559 (1987).
- [66] A. Garg, J. N. Onuchic, und V. Ambegaokar, *J. Chem. Phys.* **83**, 4491 (1985).
- [67] I. Rips und J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **87**, 2090 (1987).

-
- [68] J. Tang und S. H. Lin, J. Chem. Phys. **107**, 3485 (1997).
- [69] R. Kubo und Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys. **13**, 160 (1955).
- [70] D. Chandler, in *Liquids, Freezing, and the Glass Transition*, Les Houches lectures, herausgegeben von D. Levesque, J. P. Hansen, und J. Zinn-Justin (Elsevier Science, North Holland, 1991).
- [71] H. Grabert, Phys. Rev. B **46**, 12753 (1992).
- [72] L. S. Gradshteyn, L. M. Ryzhik, *Tables of Integrals, Series and Products*, (Academic Press, New York, 1980).
- [73] U. Weiss und H. Grabert, Phys. Lett. **108 A**, 63 (1985).
- [74] H. Grabert und U. Weiss, Phys. Rev. Lett. **54**, 1605 (1985); M. P. A. Fisher und A. T. Dorsey, Phys. Rev. Lett. **54**, 1609 (1985).
- [75] C. Aslangul, N. Poitier, und D. Saint-James, J. Phys. (Paris) **47**, 1671 (1986).
- [76] R. Egger, C. H. Mak, und U. Weiss, J. Chem. Phys. **100**, 2651 (1994).
- [77] K. Ando, J. Chem. Phys. **106**, 116 (1997).
- [78] *The Photosynthetic Reaction Center*, Vol. 1 und 2, herausgegeben von J. Deisenhofer und J. R. Norris (Academic Press, New York, 1993).
- [79] M. P. A. Fisher und W. Zwerger, Phys. Rev. B **32**, 6190 (1985).
- [80] G. Schön und A. D. Zaikin, Phys. Reports **198**, 237 (1990).
- [81] X. G. Wen, Phys. Rev. B **41**, 12 838 (1990); Phys. Rev. B **43**, 11 025 (1991); Phys. Rev. B **44**, 5708 (1991).
- [82] S. Tarucha, T. Honda, und T. Saku, Solid State Comm. **94**, 413 (1995).
- [83] J. M. Luttinger, J. Math. Phys. **4**, 1154 (1963).
- [84] D. C. Mattis und E. H. Lieb, J. Math. Phys. **6**, 304 (1965).
- [85] F. P. Milliken, C. P. Umbach, und R. A. Webb, Solid State Comm. **97**, 309 (1996).
- [86] G. B. Lesovik, JETP Lett. **49**, 592 (1989).

- [87] M. Büttiker, Phys. Rev. Lett. **65**, 2901 (1990); Phys. Rev. B **46**, 12 485 (1992).
- [88] Th. Martin und R. Landauer, Physica B **175**, 167 (1991); R. Landauer, Phys. Rev. B **47**, 16 427 (1993).
- [89] S.-R. Yang, Solid State Commun. **81**, 375 (1992).
- [90] C. de C. Chamon, D. E. Freed, und X. G. Wen, Phys. Rev. B **51**, 2363 (1995).
- [91] C. L. Kane und M. P. A. Fisher, Phys. Rev. Lett. **72**, 724 (1994).
- [92] P. Fendley, A. W. W. Ludwig, und H. Saleur, Phys. Rev. Lett. **75**, 2196 (1995).
- [93] L. Saminadayar, D. C. Glatzli, Y. Lin, und B. Etienne, Phys. Rev. Lett. **79**, 2526 (1997).
- [94] R. de Picotto, M. Reznikov, M. Heiblum, V. Umansky, G. Bunin, und D. Mahalu, Nature (London) **389**, 162 (1997).
- [95] U. Weiss, Solid State Comm. **100**, 281 (1996).
- [96] C. Chamon und D. E. Freed, Phys. Rev. B **60**, 1842 (1999).
- [97] F. Lesage und H. Saleur, Nucl. Phys. B **490**, 543 (1997).
- [98] V. J. Emery, in *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, herausgegeben von J. T. Devreese *et al* (Plenum, New York, 1979).
- [99] A. Luther und I. Peschel, Phys. Rev. B **9**, 2911 (1974); Phys. Rev. Lett. **32**, 992 (1974).
- [100] J. Solyom, Adv. Phys. **28**, 201 (1979).
- [101] F. D. M. Haldane, J. Phys. C **14**, 3585 (1981); Phys. Rev. Lett. **47**, 1840 (1981).
- [102] H. J. Schulz, in *Mesoscopic Quantum Physics*, Les Houches 1994, herausgegeben von E. Akkermans *et al.* (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [103] A. O. Gogolin, A. A. Nersesyan, and A. M. Tsvelik, *Bosonization and strongly correlated systems* (Cambridge University Press, 1998.)
- [104] A. Schmid, Phys. Rev. Lett. **51**, 1506 (1983).

-
- [105] M. Sassetti, H. Schomerus, und U. Weiss, Phys. Rev. B **53**, R2914 (1996).
- [106] P. Fendley, hep-th/9804108 (unveröffentlicht); P. Fendley und H. Saleur, Phys. Rev. Lett. **81**, 2518 (1998).
- [107] F. Guinea, Phys. Rev. B **32**, 7518 (1985).
- [108] M. Sassetti und U. Weiss, unveröffentlicht.
- [109] R. Egger und H. Grabert, Phys. Rev. Lett. **77**, 538 (1996).
- [110] X. G. Wen, Int. J. Mod. Phys. B **6**, 1711 (1992).
- [111] R. Laughlin, Phys. Rev. B **23**, 5632 (1981).
- [112] U. Weiss und M. Wollensak, Phys. Rev. B **37**, 2729 (1988).
- [113] U. Weiss, M. Sassetti, Th. Negele, und M. Wollensak, Z. Physik B **84**, 471 (1991).
- [114] M. Sassetti, M. Milch, und U. Weiss, Phys. Rev. A **46**, 4615 (1992).
- [115] C. de C. Chamon, D. E. Freed, und X. G. Wen, Phys. Rev. B **53**, 4033 (1996).
- [116] G. Lang, *Diplomarbeit* (Universität Stuttgart, 1996).

Danksagung

Zum Schluß möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danke ich

- Herrn Prof. Dr. U. Weiss für die interessante Themenstellung, die ständige Diskussionsbereitschaft sowie den gewährten Freiraum,
- Herrn Prof. Dr. G. Mahler für die Übernahme des Mitberichts,
- Frau Dr. Elisabetta Paladino für die sehr angenehme Zusammenarbeit, aus welcher ein Großteil dieser Arbeit hervorging,
- Herrn Dr. M. Winterstetter für seine ständige Hilfsbereitschaft und für viele Diskussionen,
- allen Institutsmitgliedern für das sehr gute Arbeitsklima und für unzählige tiefeschürfende Diskussionen über Gesellschaft, Politik, Wirtschaft, Umwelt und Physik,
- den Systemadministratoren für den zuverlässigen Betrieb des Institutsnetzwerks,
- allen Mitgliedern des Dipartimento di Metodologie Fisiche e Chimiche per l'Ingegneria der Universität in Catania, die für eine angenehme Atmosphäre während meines Gastaufenthalts sorgten. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Pino Falci für wertvolle Hinweise in kulinarischen Fragen,
- meinen Eltern für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion,
- Anette für unzählige Spaziergänge und mehr.