

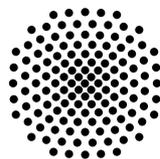
Quantenmechanisches und semiklassisches Modell zum Zerfall der grünen Exzitonzustände

Bachelorarbeit von
Robin Schleicher

8. September 2023

Prüfer: Prof. Dr. Jörg Main

Vorgelegt an der



Universität Stuttgart

Institut für Theoretische Physik I
Pfaffenwaldring 57, 70569 Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Motivation und Einführung in das Thema	5
1.2	Aufbau der Arbeit	6
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Wasserstoffartiges Modell zu Exzitonen	7
2.2	Exzitonen in Kupferoxydul Cu_2O	8
2.3	Resonanzen	12
2.3.1	Quantenmechanik	12
2.3.2	Semiklassik	13
2.4	Koordinatentransformation nach Kustaanheimo und Stiefel	13
2.4.1	Eindimensionaler Fall	14
2.4.2	Zweidimensionaler Fall	14
2.4.3	Anwendung auf ein dreidimensionales Problem	15
2.4.4	Transformationsverhalten der Wirkung	16
2.5	Modell für Exzitonen	17
3	Quantenmechanisches Oszillatormodell	19
3.1	Eigenbasis des harmonischen Oszillators	19
3.2	Energieeigenwerte	20
3.2.1	Verallgemeinertes Eigenwertproblem	20
3.2.2	Komplexe Koordinatenrotation	21
3.3	Auswertung und Implementierung	23
3.3.1	Ungekoppelter Fall	23
3.3.2	Lebensdauern der grünen Resonanzen bei nicht verschwindender Kopplung	24
4	Semiklassisches Oszillatormodell	31
4.1	Adiabatische Näherung	31
4.1.1	Rechtfertigung und Ansatz	31
4.1.2	Energien der Zustände	32
4.2	Surface Hopping	37
4.2.1	Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den Energieflächen	37

4.2.2 Lebensdauern der grünen Resonanzen	42
5 Zusammenfassung und Ausblick	47
A Exziton-Hartee-Einheiten	49
B Materialparameter von Kupferoxydul	51
C Konvergenzverhalten der quantenmechanischen Berechnungen	53
D Farbskalierung für die quantenmechanischen Plots	55
Literatur	57
Danksagung	61

1 Einleitung

1.1 Motivation und Einführung in das Thema

Exzitonen sind Quasi-Teilchen in Festkörpern, die erstmals 1931 von Frenkel [1] und 1937 von Wannier [2] theoretisch beschrieben wurden. Sie bestehen aus einem positiv geladenen Loch und einem negativ geladenen Elektron, die über die Coulombkraft in Wechselwirkung stehen und sich um ihren gemeinsamen Schwerpunkt bewegen. Dabei werden sie von der Bandstruktur des Festkörpers beeinflusst. Der erste experimentelle Nachweis gelang Gross und Karryjew im Jahre 1952 bei der Untersuchung von Kupferoxydul [3]. Die Erforschung von Exzitonen in Kupferoxydul ist seither von großem Interesse. 2014 gelang der Arbeitsgruppe von Manfred Bayer von der TU Dortmund in Kupferoxydul angeregte Exzitonen bis zu einer Hauptquantenzahl von $n = 25$ nachzuweisen [4]. Diese Rydbergexzitonen zeigen bis zu den hohen Quantenzahlen wasserstoffartiges Verhalten, wobei der Einfluss der Bandstruktur zur Abweichung von einem exakten wasserstoffartigen Spektrum führt. Da Exzitonen Quantenobjekte sind, wurden sie in der Vergangenheit ausgiebig mit Methoden der Quantenmechanik untersucht [5–7]. Über die Zeit kam jedoch auch das Interesse auf, Versuche zu unternehmen, Exzitonen semiklassisch zu beschreiben [8, 9]. Gerade die Entdeckung aus Dortmund durch die Arbeitsgruppe Bayer verleiht diesem Interesse Aktualität [4].

Exzitonen können auf der einen Seite gebundene Zustände darstellen, allerdings gibt es auch Exzitonen als Resonanzzustände mit einer endlichen Lebensdauer. Ein Beispiel ist jeweils ein Teil der sogenannten gelbe Serie als gebundene Zustände, sowie die grüne Serie, deren Vertreter Resonanzen sind, die energetisch über der Schwelle der gelben Serie liegen. Sie sind an das gelbe Kontinuum gekoppelt und zerfallen in dieses [5]. Beide treten in Kupferoxydul auf. Es stellt sich die Frage, ob auch dieser Zerfall semiklassisch beschrieben werden kann. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, den Zerfall der grünen Serie sowohl quantenmechanisch als auch semiklassisch zu beschreiben und die Ergebnisse der beiden Methoden einander gegenüber zu stellen. Dabei wollen wir uns zunächst auf die s -Zustände beschränken. Die quantenmechanischen Berechnungen bedienen sich einer komplexen Koordinatenrotation [10–12]. In Anlehnung an Molekülanregungen in der Chemie und der Born-Oppenheimer-Näherung wählen wir die Übergänge zwischen verschiedenen Potentialflächen, das sogenannte Surface Hopping, als Grundstein unserer

semiklassischen Beschreibung der grünen Serie in Kupferoxydul [13]. Durch eine von Kustaanheimo und Stiefel [14] vorgestellte Koordinatentransformation bilden wir zunächst das Coulombproblem der Exzitonen auf einen harmonischen Oszillator ab und untersuchen anschließend mittels eines Algorithmuses nach Tully [13], wann Sprünge zwischen den Potentialflächen stattfinden. Hieraus ergeben sich Abschätzungen für die Lebensdauern der Resonanzzustände.

1.2 Aufbau der Arbeit

Kapitel 2 beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen und motiviert das Exzitonmodell, das in dieser Arbeit Verwendung findet. In Kapitel 3 findet die quantenmechanische Beschreibung des Exzitonmodells statt. Kapitel 4 widmet sich der semiklassischen Beschreibung der Exzitonzerfälle und stellt diese Ergebnisse den quantenmechanischen Berechnungen gegenüber. Es folgen Zusammenfassung und Ausblick, sowie vier Anhänge, das Literaturverzeichnis und die Danksagung.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel bietet eine Einführung in die Exzitonphysik. Grundlegende theoretische Zusammenhänge werden dargestellt und erläutert, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit nötig sind. Das in der Arbeit verwendete Exzitonmodell mit harmonischen Oszillatoren wird motiviert.

2.1 Wasserstoffartiges Modell zu Exzitonen

Wird ein Elektron beispielsweise durch Absorption eines Photons aus dem Valenzband gelöst, so hinterlässt es dort ein sogenanntes Loch, das eine positive Ladung trägt. Dieses Loch und das sich nun im Leitungsband befindende Elektron bilden aufgrund der Coulombwechselwirkung ein Paar, genauer gesagt einen gebundenen Zustand, welcher Exziton genannt wird. In einem einfachen Ansatz kann dieses System wie ein Wasserstoffatom beschrieben werden, also als ein Keplerproblem im Coulombpotential, weswegen von einem wasserstoffartigen Modell für Exzitonen gesprochen wird. Von diesem Standpunkt aus werden die Wechselwirkungen zwischen Elektron und Loch im Exzitonmodell beschrieben. Der Hamiltonian des Systems lautet

$$H_{e-h} = E_G + \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}, \quad (2.1)$$

mit den Impulsen $\mathbf{p}_{e,h}$, den effektiven Massen $m_{e,h}$ und den Ortsvektoren $\mathbf{r}_{e,h}$, wobei der Index „e“ auf das Elektron und der Index „h“ auf das Loch (engl. "hole") verweisen. Die Energie E_G , ist die Größe der Bandlücke zwischen den Valenz- und Leitungsbandern des Halbleiters. Da sich das Exziton in einem Festkörper befindet, muss der Einfluss des umgebenden Kristalls in Gleichung (2.1) wie in der Elektrodynamik üblich mittels der Dielektrizitätskonstante ϵ berücksichtigt werden [7].

Durch das Einführen der Relativ- und Schwerpunktskoordinaten

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h, \quad (2.2a)$$

$$\mathbf{R} = \frac{m_e\mathbf{r}_e + m_h\mathbf{r}_h}{m_e + m_h}, \quad (2.2b)$$

$$\mathbf{p} = \frac{m_h \mathbf{p}_e - m_e \mathbf{p}_h}{m_e + m_h}, \quad (2.2c)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_h, \quad (2.2d)$$

sowie der Gesamtmasse M und der reduzierten Masse μ mit

$$M = m_e + m_h, \quad (2.2e)$$

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}, \quad (2.2f)$$

lässt sich der Hamiltonian (2.1) schreiben als

$$H_{e-h} = E_g + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} + \frac{\mathbf{P}^2}{2M}. \quad (2.3)$$

Dabei ist $r = |\mathbf{r}|$. Anschaulich wurde so der Hamiltonian in zwei Teile separiert. Der erste beschreibt die relative Bewegung von Elektron und Loch zueinander mit dem Impuls \mathbf{p} und der zweite die Bewegung des Schwerpunkts mit dem Impuls \mathbf{P} . Letzterer ist vernachlässigbar klein, da der Impuls des einfallenden Photons klein ist und aufgrund der Impulserhaltung der Impuls des Schwerpunkts demnach ebenfalls klein sein muss [8].

Um den Hamiltonian weiter zu vereinfachen, wird ein Einheitensystem gewählt, bei dessen Verwendung die bisher aufgetretenen Konstanten nicht mehr explizit im Hamiltonian vorkommen (Exziton-Hartree-Einheiten). Dabei wird auch der Energienullpunkt verschoben. Somit ergibt sich der Hamiltonian des Systems final zu

$$H_{e-h} = \frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{1}{r}. \quad (2.4)$$

In der vorliegenden Arbeit werden von diesem Punkt an alle Gleichungen und Größen in Exziton-Hartree-Einheiten angegeben. Dadurch tauchen manche Konstanten wie \hbar nicht explizit in den Gleichungen auf, da sie gleich 1 gesetzt werden. Weitere Erläuterungen zu diesem Einheitensystem sind in Anhang A ausgeführt.

2.2 Exzitonen in Kupferoxydul Cu_2O

Das zuvor eingeführte wasserstoffartige Modell vernachlässigt die Valenzbandstruktur der Halbleiter. Experimentell zeigt sich am Beispiel Kupferoxydul, dass gerade diese zu Abweichungen des Spektrums des Halbleiters gegenüber dem Spektrum des Wasserstoffatoms führt [15]. In diesem Abschnitt wird daher näher auf die Valenzbandstruktur von Kupferoxydul eingegangen.

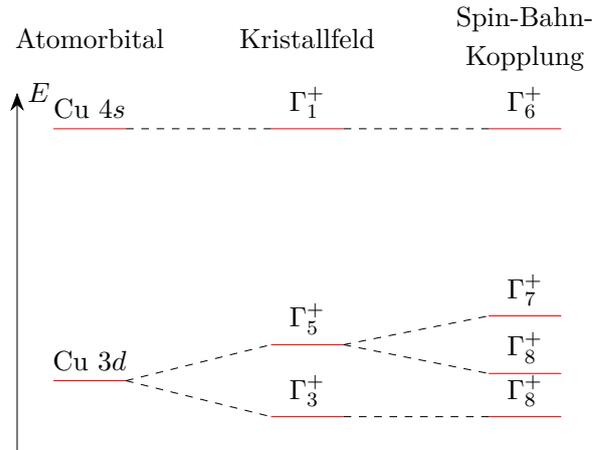


Abbildung 2.1: Auszug aus dem Termschema von Kupferoxydul mit den durch Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufenen Aufspaltungen. Die Abbildung ist [7, 8, 17] nachempfunden.

Das Valenzband von Kupferoxydul ist durch ein Cu $3d$ Orbital bestimmt [7] und nicht perfekt parabolisch. Durch die kubische O_h Symmetrie des Kristalls, im Folgenden als Kristallfeld bezeichnet, spaltet das Valenzband in ein Γ_3^+ und ein Γ_5^+ Band auf [16], wobei nur das energetisch höher gelegene Γ_5^+ Band für die Bildung von Exzitonen von Bedeutung ist. Das Γ_5^+ -Band ist dreifach entartet. Diese Aufspaltung durch das Kristallfeld wird durch das Einführen eines Quasispins \mathbf{I} mit der zugehörigen Quantenzahl $I = 1$ berücksichtigt. Das Leitungsband von Interesse (das unterste) ist durch ein Cu $4s$ Orbital bestimmt [7].

Das Loch im Valenzband besitzt ebenfalls einen Spin \mathbf{S}_h . Für die zugehörige Quantenzahl S_h gilt $S_h = \frac{1}{2}$. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen \mathbf{I} und \mathbf{S}_h (Spin-Bahn-Kopplung) spaltet das Γ_5^+ Niveau weiter in ein Γ_7^+ und ein Γ_8^+ Niveau auf, die zweifach und vierfach entartet sind [8]. Die durch Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufenen Aufspaltungen sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

Die Spin-Bahn-Kopplung wird durch den Hamiltonian H_{SO} mit

$$H_{\text{SO}} = \frac{2}{3}\Delta (1 + \mathbf{I}\mathbf{S}_h), \quad (2.5)$$

beschrieben [8, 18]. Dabei ist Δ ein Energieterm, auf dessen Bedeutung im Folgenden näher eingegangen wird. Der Index „SO“ bezieht sich auf den englischen Ausdruck *spin orbit*. Quasispin und Lochspin koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls oder effektiven Lochspin \mathbf{J} mit

$$\mathbf{J} = \mathbf{I} + \mathbf{S}_h. \quad (2.6)$$

Nach den Gesetzen der Drehimpulsaddition kann die zugehörige Quantenzahl J die Werte $J = \frac{1}{2}$ und $J = \frac{3}{2}$ annehmen. Um den Kopplungsterm (2.5) weiter zu spezifizieren, wird Gleichung (2.6) quadriert und umgestellt, um die Relation

$$\mathbf{I}\mathbf{S}_h = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{S}_h^2) \quad (2.7)$$

zu erhalten. Die Operatoren erfüllen die Eigenwertgleichungen

$$\mathbf{I}^2 |J, m_J\rangle = I(I+1) |J, m_J\rangle, \quad (2.8a)$$

$$\mathbf{S}_h^2 |J, m_J\rangle = S_h(S_h+1) |J, m_J\rangle, \quad (2.8b)$$

$$\mathbf{J}^2 |J, m_J\rangle = J(J+1) |J, m_J\rangle. \quad (2.8c)$$

Dadurch ergibt sich schließlich

$$\mathbf{I}\mathbf{S}_h |J, m_J\rangle = \begin{cases} -1 |J, m_J\rangle, & \text{für } J = \frac{1}{2}, \\ \frac{1}{2} |J, m_J\rangle, & \text{für } J = \frac{3}{2}. \end{cases} \quad (2.9)$$

Die Zustände $|J, m_J\rangle$ mit der magnetischen Quantenzahl m_J zu J sind Eigenzustände des Hamiltonians (2.5) und erfüllen die Eigenwertgleichungen

$$H_{\text{SO}} \left| \frac{1}{2}, m_J \right\rangle = 0, \quad (2.10a)$$

$$H_{\text{SO}} \left| \frac{3}{2}, m_J \right\rangle = \Delta \left| \frac{3}{2}, m_J \right\rangle, \quad (2.10b)$$

mit der Energie Δ , die der Energiedifferenz zwischen der gelben und grünen Serie entspricht.

Die Übergangsserien zwischen den Valenzbändern und dem Leitungsband werden anhand der Wellenlängen charakterisiert und benannt, die diesen Übergang induzieren wenn sie absorbiert werden. Für diese Arbeit sind die grüne und die gelbe Serie von Interesse. Abbildung 2.2 zeigt die einzelnen Valenzbänder, sowie das unterste Leitungsband von Kupferoxydul. Eingezeichnet sind außerdem die Übergänge der gelben und grünen Serien. Die gelbe Serie erhält man für $J = \frac{1}{2}$, die grüne hingegen für $J = \frac{3}{2}$. Man beachte, dass die Energiedifferenz zwischen dem obersten Valenzband und dem untersten Leitungsband gerade die Bandlückenenergie E_G ist. Die gelbe und grüne Serie sind miteinander gekoppelt. Dadurch ergeben sich für den Hamiltonian (2.5) zusätzliche Kopplungsterme $K(\mathbf{p}, \mathbf{I}, \mathbf{S}_h)$, die mit der kubischen Symmetrie des Kristalls vereinbar sind. Dabei tauchen nur Terme der Form $p_i p_j$, also 2. Ordnung in \mathbf{p} auf. Alle grünen Exzitonen mit Ausnahme der 1s Zustände mit gerader Parität liegen im Energiebereich des gelben Kontinuums. Damit sind die grünen Zustände mit einer Hauptquantenzahl $n \geq 2$ als Resonanzen anstatt

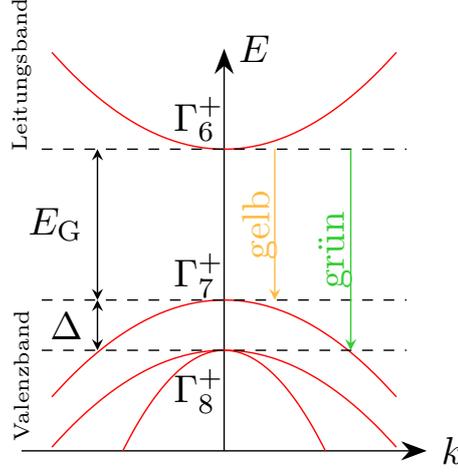


Abbildung 2.2: Schematischer Auszug aus der Bandstruktur von Kupferoxydul. Die Abbildung ist [7, 8, 17] nachempfunden.

tatsächlich gebundener Zustände zu verstehen, die eine endliche Lebensdauer besitzen [5]. Für die Erklärung des Begriffs Resonanz sei auf Kapitel 2.3 verwiesen.

Die Kopplungsterme $K(\mathbf{p}, \mathbf{I}, \mathbf{S}_h)$ können beliebig kompliziert gewählt werden, um Einflüsse der Bandstruktur zu beachten. Für die vorliegende Arbeit wird ein einfaches Modell gewählt. In diesem Bild sind die Hamiltonians für die gelbe (Index „y“ für engl. "yellow") und die grüne (Index „g“) Serie in Anlehnung an (2.4) jeweils gegeben als

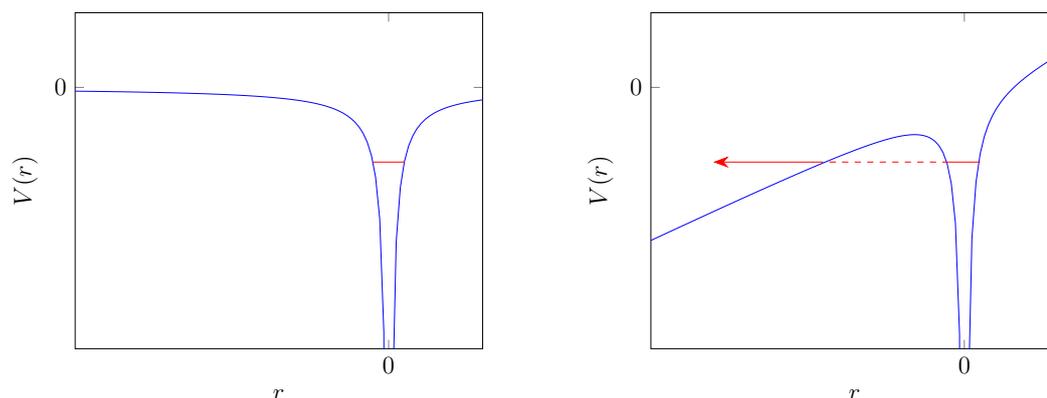
$$H_y = \frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{1}{r}, \quad (2.11)$$

$$H_g = \frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{1}{r} + \Delta. \quad (2.12)$$

Zur Beschreibung der grünen und gelben Serie in dieser Modellentwicklung bietet es sich an, statt der Hamiltonians (2.11) und (2.12) mit einem Hamiltonian in Matrizenform zu arbeiten, der auch die Kopplung der Serien beschreibt. Dieser wird gewählt als

$$H = \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{1}{r} \right) + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} + \kappa \mathbf{p}^2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

mit der Kopplung κ . Die Kopplungsterme werden in einem einfachen Modell als linear in \mathbf{p}^2 gewählt. In Anhang B sind die in dieser Arbeit verwendeten Materialparameter von Kupferoxydul aufgelistet.



(a) Coulombpotential (blau) mit eingezeichnetem gebundenen Zustand (rot).

(b) Coulomb-Stark-Potential (blau) mit eingezeichnetem Resonanzzustand (rot).

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Erzeugung einer Resonanz durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes. Die Abbildung ist [6, 19] nachempfunden.

2.3 Resonanzen

2.3.1 Quantenmechanik

In der Quantenmechanik bezeichnet der Begriff Resonanz einen quasigebundenen oder nicht-stationären Zustand, der als metastabil klassifiziert ist. Es handelt sich also um einen langlebigen Zustand eines Quantensystems, der energetisch so gelegen ist, dass eine Aufspaltung in zwei oder mehrere Untersysteme möglich ist [11, 19]. Metastabile Zustände besitzen eine endlichen Lebensdauer und werden mittels einer Zerfallsrate Γ charakterisiert. Ein gebundener Zustand kann beispielsweise durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes in einen metastabilen Zustand überführt werden [6]. Dabei verändert sich das Coulombpotential zu einem Coulomb-Stark-Potential (vergleiche Abbildung 2.3). Dem System ist es dadurch möglich, durch den Tunneleffekt in den Bereich der ungebundenen Zustände zu gelangen. Für den zuvor stabilen, gebundenen Zustand ergibt sich durch die Tunnelwahrscheinlichkeit eine endliche Lebensdauer.

Mathematisch werden Resonanzen durch im Ortsraum lokalisierte Zustände mit der Zeitentwicklung

$$\psi_{\text{R}}(t) = e^{-iEt} \psi_{\text{R}}(t = 0), \quad (2.14)$$

beschrieben [19]. Die Energie einer Resonanz wird in der Form

$$E = \text{Re}(E) - i\frac{\Gamma}{2}, \quad (2.15)$$

also komplex, angesetzt. Der Realteil ist die tatsächliche Energie des Zustands. Für das Betragsquadrat der Wellenfunktion ergibt sich

$$|\psi_{\text{R}}(t)|^2 = \langle \psi_{\text{R}}(t) | \psi_{\text{R}}(t) \rangle = e^{-\Gamma t} |\psi_{\text{R}}(t=0)|^2. \quad (2.16)$$

Somit nimmt die Wahrscheinlichkeit, das System im metastabilen Zustand zu finden, wie angenommen, exponentiell ab.

2.3.2 Semiklassik

Für die Semiklassik wird in der vorliegenden Arbeit ein adiabatischer Ansatz mit nicht adiabatischen Korrekturen gewählt (vgl. Kapitel 4). In diesem Bild stellen die gelbe und die grüne Serie Energieflächen dar, auf denen sich die Dynamik der Exzitonen abspielt. Das Exziton kann zwischen den Energieflächen in beide Richtungen springen. Dieses Prinzip wird *Surface Hopping* [13] genannt. Für den Energiebereich der grünen Zustände ist deren Bewegung bis auf den $1s$ -Zustand auf der grünen Fläche gebunden, auf der gelben Fläche hingegen ungebunden. Die Zeit, die vergeht bis ein Exziton den Bereich gebundener Bewegungen auf der grünen Fläche endgültig verlässt und in den Bereich der ungebundenen Bewegungen auf der gelben Fläche übergeht, ist in diesem Zusammenhang die Lebensdauer des Zustands.

2.4 Koordinatentransformation nach Kustaanheimo und Stiefel

Betrachtet man Gleichung (2.4), wird schnell ein Problem ersichtlich. Für $r \rightarrow 0$, also dem Zusammenfallen von Elektron und Loch, divergiert der Hamiltonian. Für eine zielführende numerische Beschreibung des Systems muss der Hamiltonian regularisiert, d.h. die Singularität behoben werden. Dafür wird eine Transformation in Raum und Zeit verwendet, die erstmals von Kustaanheimo und Stiefel [14] eingeführt wurde. Adolf Hurwitz zeigte, dass die an diese Transformation gestellten Anforderungen nur in n -dimensionalen Räumen mit $n = 1, 2, 4, 8$ realisierbar sind [20]. Die Koordinaten \mathbf{r} und \mathbf{p} werden so transformiert, dass $\mathbf{r} \mapsto \mathbf{U}$ und $\mathbf{p} \mapsto \mathbf{P}$ mit $\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{U}, \mathbf{P} \in \mathbb{R}^n$.

Die Koordinatentransformation mit dem regularisierten Ortsvektor $\mathbf{U} = (U_1, \dots, U_n)^\top$ ist definiert als

$$\mathbf{r} = \underline{\underline{\mathbf{L}}}(\mathbf{U})\mathbf{U}. \quad (2.17)$$

Die Impulstransformation mit dem regularisierten Impuls $\mathbf{P} = (P_1, \dots, P_n)^\top$ lautet

$$\mathbf{p} = \frac{1}{|\mathbf{r}|} \underline{\underline{\mathbf{L}}}(\mathbf{U}) \mathbf{P}. \quad (2.18)$$

Die Transformationsmatrix $\underline{\underline{\mathbf{L}}}(\mathbf{U})$ soll die von Kustaanheimo und Stiefel gestellten Anforderungen erfüllen [14]:

1. Die Matrixelemente sind lineare, homogene Funktionen der Koordinaten U_i .
2. $\underline{\underline{\mathbf{L}}}(\mathbf{U})$ ist im folgenden Sinne orthogonal:
 - i. Das Skalarprodukt zweier verschiedener Reihen verschwindet.
 - ii. Jede Reihe besitzt die Norm $(U_1^2 + \dots + U_n^2)$.

Die physikalische Zeit t und die regularisierte Zeit τ in Kustaanheimo-Stiefel-Koordinaten hängen über die Beziehung

$$\frac{dt}{d\tau} = \mathbf{U}^2 = 2r, \quad (2.19)$$

miteinander zusammen [8].

Im Folgenden werden die Transformationen $\mathbf{r} \mapsto \mathbf{U}$ und $\mathbf{p} \mapsto \mathbf{P}$ für verschiedene n -dimensionale Räume betrachtet.

2.4.1 Eindimensionaler Fall

Der Fall $n = 1$ ist trivial. Es ist $L(U) = U$ und damit $r = U^2$ und $p = \frac{P}{U}$. Damit lautet der Hamiltonian (2.13) für diesen Fall

$$\tilde{H}_{1D} = \left(\frac{P^2}{2U^2} - \frac{1}{U^2} \right) + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} + \frac{\kappa P^2}{U^2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

Aufgrund der verschiedenen Anzahl an Dimensionen unterscheiden sich die Wahl der Ortstransformation $r = U^2$ und Gleichung (2.19) um den Faktor 2.

2.4.2 Zweidimensionaler Fall

Für $n = 2$ ist

$$\underline{\underline{\mathbf{L}}}(\mathbf{U}) = \begin{pmatrix} U_1 & -U_2 \\ U_2 & U_1 \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

Die Ergebnisse sind mit den Ergebnissen des eindimensionalen Falls identisch.

2.4.3 Anwendung auf ein dreidimensionales Problem

Um die Transformation auf das dreidimensionale Keplerproblem anzuwenden, wird für die Vektoren eine zusätzliche vierte Komponente eingeführt, die in diesem Fall allerdings jeweils nur Nullelemente enthält. An unserem Ausgangspunkt sind also

$$\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3, 0)^\top, \quad (2.22a)$$

$$\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3, 0)^\top, \quad (2.22b)$$

wobei die Komponenten r_i und p_i die Komponenten der regulären dreidimensionalen Vektoren sind.

Die Transformationsmatrix $\underline{\underline{\mathbf{L}}}(\mathbf{U})$ wählen wir nach [21] als

$$\underline{\underline{\mathbf{L}}}(\mathbf{U}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} U_3 & -U_4 & U_1 & -U_2 \\ U_4 & U_3 & U_2 & U_1 \\ U_1 & U_2 & -U_3 & -U_4 \\ U_2 & -U_1 & -U_4 & U_3 \end{pmatrix}. \quad (2.23)$$

Ausgeschrieben lautet die Transformationsvorschrift in vier Dimensionen (2.17) also

$$\mathbf{r} \stackrel{(2.17),(2.23)}{=} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2(U_1U_3 - U_2U_4) \\ 2(U_1U_4 + U_2U_3) \\ U_1^2 + U_2^2 - U_3^2 - U_4^2 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Die Transformationsvorschrift des Impulses mit dem regularisierten Impuls $\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3, P_4)^\top$ lautet

$$\mathbf{p} \stackrel{(2.18)}{=} \frac{2}{U^2} \underline{\underline{\mathbf{L}}}(\mathbf{U}) \mathbf{P} \stackrel{(2.23)}{=} \frac{1}{U^2} \begin{pmatrix} U_3P_1 - U_4P_2 + U_1P_3 - U_2P_4 \\ U_4P_1 + U_3P_2 + U_2P_3 + U_1P_4 \\ U_1P_1 + U_2P_2 - U_3P_3 - U_4P_4 \\ U_2P_1 - U_1P_2 - U_4P_3 + U_3P_4 \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

Setzt man $|\mathbf{r}|$ und \mathbf{p}^2 in Gleichung (2.13) ein, wobei

$$|\mathbf{r}| \stackrel{(2.24)}{=} \frac{1}{2} U^2, \quad (2.26a)$$

$$\mathbf{p}^2 = \mathbf{p}^\top \mathbf{p} \stackrel{(2.25)}{=} \frac{4}{U^4} \mathbf{P}^\top \underbrace{\underline{\underline{\mathbf{L}}}^\top(\mathbf{U}) \underline{\underline{\mathbf{L}}}(\mathbf{U})}_{\stackrel{(2.23)}{=} \frac{U^2}{4} \mathbf{1}} \mathbf{P} = \frac{\mathbf{P}^2}{U^2}, \quad (2.26b)$$

und $\underline{\mathbf{1}}$ die Einheitsmatrix ist, so erhält man den neuen Hamiltonian \tilde{H} in Kustaanheimo-Stiefel-Koordinaten als

$$\tilde{H}_{4D} = \left(\frac{\mathbf{P}^2}{2\mathbf{U}^2} - \frac{2}{\mathbf{U}^2} \right) + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} + \frac{\kappa\mathbf{P}^2}{\mathbf{U}^2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

2.4.4 Transformationsverhalten der Wirkung

Eine weitere physikalische Größe, die bei der Kustaanheimo-Stiefel-Regularisierung mit transformiert und für die Klassifizierung von Bewegungen von Bedeutung ist, ist die Wirkung S . Allgemein gilt

$$S = \int \mathbf{p} \frac{d\mathbf{r}}{dt} dt, \quad (2.28)$$

oder in differentieller Form

$$\frac{dS}{dt} = \mathbf{p} \frac{d\mathbf{r}}{dt}. \quad (2.29)$$

Mit den in diesem Kapitel bisher eingeführten Beziehungen ergibt sich die Wirkung in Kustaanheimo-Stiefel-Koordinaten zu

$$S = \int 2\mathbf{P} \frac{d\mathbf{U}}{d\tau} d\tau, \quad (2.30)$$

bzw.

$$\frac{dS}{d\tau} = 2\mathbf{P} \frac{d\mathbf{U}}{d\tau}, \quad (2.31)$$

für ein- und zweidimensionale Bewegungen und zu

$$S = \int \mathbf{P} \frac{d\mathbf{U}}{d\tau} d\tau, \quad (2.32)$$

bzw.

$$\frac{dS}{d\tau} = \mathbf{P} \frac{d\mathbf{U}}{d\tau}, \quad (2.33)$$

im vierdimensionalen Raum.

2.5 Modell für Exzitonen

In der vorliegenden Arbeit sind die s -Zustände der Exzitonen von Interesse. Damit reduziert sich die Dimensionalität des Problems auf eine Dimension. Durch die Kustaanheim-Stiefel-Regularisierung ist es möglich, das Coulombproblem umzuformulieren, so dass wir uns im Bild eines harmonischen Oszillators befinden.

Ausgangspunkt für die Entwicklung des eindimensionalen Modells ist der Hamiltonian (2.20). Durch die Transformation

$$\check{H} = (\tilde{H} - E) U^2 + 1, \quad (2.34)$$

wobei E die Gesamtenergie des Systems ist, lässt sich der Hamiltonian der gelben und der grünen Serie als Hamiltonian harmonischer Oszillatoren interpretieren, die mit den jeweiligen Kreisfrequenzen ω_y und ω_g (siehe unten) oszillieren. Ausgeführt ergibt die Transformation (2.34)

$$\check{H} = \left(\frac{P^2}{2} - EU^2 \right) |y\rangle \langle y| + \left(\frac{P^2}{2} + (\Delta - E) U^2 \right) |g\rangle \langle g| + \kappa P^2 (|y\rangle \langle g| + |g\rangle \langle y|). \quad (2.35)$$

Dabei sind $|y\rangle = (1, 0)^\top$ der Zustandsvektor der gelben und $|g\rangle = (0, 1)^\top$ der Zustandsvektor der grünen Serie.

Für $E < 0$ finden sich die Potentiale der gebundenen gelben und grünen Zustände in Form harmonischer Oszillatoren. Der Bereich $0 < E < \Delta$ ist der Bereich des gelben Kontinuums und der grünen Resonanzen. Die gelben Zustände besitzen Potentiale inverser harmonischer Oszillatoren, wohingegen die Potentiale der grünen Resonanzen weiterhin die Form von harmonischen Oszillatoren annehmen. Für $E > \Delta$ werden beide Serien durch Potentiale inverser harmonischer Oszillatoren beschrieben.

Durch den Vergleich des Hamiltonians (2.34) mit dem allgemeinen Hamiltonian H_{HO} eines harmonischen Oszillators (Index „HO“ der Form [22])

$$H_{\text{HO}} = \frac{P^2}{2} + \frac{1}{2} \omega^2 U^2, \quad (2.36)$$

lassen sich die Kreisfrequenzen der Oszillatoren mittels

$$\omega_y^2 = -2E, \quad (2.37)$$

$$\omega_g^2 = 2(\Delta - E), \quad (2.38)$$

identifizieren.

Zur Vollständigkeit sei angemerkt, dass im Falle eines Modells, das sich nicht nur auf die s -Zustände beschränkt, das so entstehende dreidimensionale Problem, wie zuvor

demonstriert, auf vier Dimensionen erweitert wird und anschließend der Hamiltonian (2.27) als Ausgangspunkt zu wählen ist und die Transformation auf Oszillatorform gemäß Gleichung (2.34) entsprechend

$$\check{H}_{4\text{D}} = (\tilde{H}_{4\text{D}} - E) \mathbf{U}^2 + 2, \quad (2.39)$$

lautet.

3 Quantenmechanisches Oszillatormodell

In diesem Kapitel wird ein einfaches eindimensionales quantenmechanisches Modell zum Zerfall der grünen Exzitonzustände auf Basis der Kustaanheimo-Stiefel-Regularisierung entwickelt. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen des Modells eingeführt, bevor dieses qualitativ und quantitativ betrachtet wird.

3.1 Eigenbasis des harmonischen Oszillators

Zur Beschreibung des harmonischen Oszillators bietet es sich an, den Impuls- und den Ortsoperator in dessen Eigenbasis zu betrachten. Die Eigenzustände seien gegeben durch $\{|n\rangle\}$ mit $n \in \mathbb{N}_0$. Sie stellen ein vollständiges Orthonormalsystem dar [22]. Die Übergänge zwischen den Zuständen können mit den Leiteroperatoren a und a^\dagger beschrieben werden, wobei a Vernichtungs- und a^\dagger Erzeugungsoperator genannt werden. Die beiden Operatoren kommutieren nicht, es gilt $[a, a^\dagger] = 1$. Mit den Eigenzuständen erfüllen sie die Relationen

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad (3.1)$$

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle. \quad (3.2)$$

Insbesondere ist

$$a |0\rangle = 0. \quad (3.3)$$

Durch die Leiteroperatoren ausgedrückt lauten Impuls- und Ortsoperator (in Exziton-Hartee-Einheiten)

$$P = i\sqrt{\frac{\omega}{2}} (a^\dagger - a), \quad (3.4)$$

$$U = \sqrt{\frac{1}{2\omega}} (a^\dagger + a). \quad (3.5)$$

Von Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Quadrate der Operatoren mit

$$P^2 \stackrel{(3.4)}{=} -\frac{\omega}{2} (a^\dagger a^\dagger - a^\dagger a - a a^\dagger + a a), \quad (3.6)$$

$$U^2 \stackrel{(3.5)}{=} \frac{1}{2\omega} (a^\dagger a^\dagger + a^\dagger a + a a^\dagger + a a). \quad (3.7)$$

Die Matrixelemente der Operatoren bezüglich der Eigenbasis des harmonischen Oszillators sind gegeben durch

$$P_{n'n}^2 = \langle n' | P^2 | n \rangle, \quad (3.8a)$$

$$U_{n'n}^2 = \langle n' | U^2 | n \rangle. \quad (3.8b)$$

Daraus erhält man mit den Gleichungen (3.1) - (3.7)

$$\begin{aligned} P_{n'n}^2 &= -\frac{\omega}{2} \left(\sqrt{(n+1)(n+2)} \langle n' | n+2 \rangle - (2n+1) \langle n' | n \rangle + \sqrt{n(n-1)} \langle n' | n-2 \rangle, \right) \\ &= -\frac{\omega}{2} \left(\sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n',n+2} - (2n+1) \delta_{n',n} + \sqrt{n(n-1)} \delta_{n',n-2} \right), \end{aligned} \quad (3.9)$$

und analog

$$U_{n'n}^2 = \frac{1}{2\omega} \left(\sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n',n+2} + (2n+1) \delta_{n',n} + \sqrt{n(n-1)} \delta_{n',n-2} \right), \quad (3.10)$$

wobei

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1, & \text{für } i = j, \\ 0, & \text{für } i \neq j, \end{cases} \quad (3.11)$$

das Kronecker-Delta bezeichnet.

Für die Wellenfunktion ergibt sich somit ein Produktansatz

$$|\psi\rangle = \sum_{n,s} |n\rangle \otimes |s\rangle, \quad (3.12)$$

wobei das „s“ für „Serie“ steht und $|s\rangle \in \text{span}(\{|y\rangle, |g\rangle\})$ gilt. Anschaulich ist der Hamiltonian (2.35) in dieser Basis in Form von Blockmatrizen dargestellt, die als Einträge die Operatoren besitzen.

3.2 Energieeigenwerte

3.2.1 Verallgemeinertes Eigenwertproblem

Der Hamiltonian der Form (2.35) erfüllt mit seinen Eigenzuständen $|\psi\rangle$ die Gleichung

$$\check{H} |\psi\rangle = |\psi\rangle. \quad (3.13)$$

Dies ist kein Eigenwertproblem im klassischen Sinne, da durch die Transformationen $\check{H} = 1$ ist. Nun gilt es den Ausdruck (3.13) in ein verallgemeinertes Eigenwertproblem der allgemeinen Form

$$\underline{\underline{A}}\mathbf{v} = \lambda\underline{\underline{B}}\mathbf{v}, \quad (3.14)$$

zu überführen, das die Energieeigenwerte E bestimmt. Dies gelingt durch die Transformation

$$H = \check{H} - 1 + EU^2. \quad (3.15)$$

In der Produktbasis ausgedrückt erhält man so

$$H = \left(\frac{P^2}{2} - 1\right) |y\rangle \langle y| + \kappa P^2 (|y\rangle \langle g| + |g\rangle \langle y|) + \left(\frac{P^2}{2} - 1 + \Delta U^2\right) |g\rangle \langle g|. \quad (3.16)$$

Gleichung (3.13) wird ausgedrückt durch die Produktzustände damit zu

$$H |\psi\rangle = EU^2 (|y\rangle \langle y| + |g\rangle \langle g|) |\psi\rangle, \quad (3.17)$$

was einer lösbaren verallgemeinerten Eigenwertgleichung entspricht.

3.2.2 Komplexe Koordinatenrotation

In der Quantenmechanik werden physikalische Observablen durch hermitesche Operatoren im Hilbertraum beschrieben. Hermitesche Operatoren können nur reelle Eigenwerte besitzen. Als hermitescher Operator liefert die Diagonalisierung des Hamiltonians somit reellwertige Energieeigenwerte. Die zugehörigen quadratintegrierbaren Eigenzustände stellen dann gebundene Zustände mit unendlicher Lebensdauer dar [6]. Die für die vorliegende Arbeit interessanten Zustände besitzen jedoch, wie zuvor in Abschnitt 2.3.1 eingeführt, komplexe Energieeigenwerte. Somit können diese nicht zu einem hermiteschen Hamiltonian gehören. Der hermitesche Formalismus muss also erweitert werden, um das generalisierte Eigenwertproblem (3.17) zu lösen. Für die Einführung dieser Methodik wird sich im Folgenden an [6] orientiert.

Um die komplexen Eigenenergien zu berechnen, wird eine komplexe Koordinatenrotation $r \rightarrow re^{i\theta}$ [10–12] durchgeführt. In den eingeführten Kustaanheim-Stiefel-Koordinaten hat sie die Form

$$U \rightarrow Ue^{i\frac{\theta}{2}}. \quad (3.18)$$

Unter dieser komplexen Koordinatenrotation wird der Hamiltonian (3.16) zu einem nicht-hermiteschen Operator, der komplexe Eigenwerte ermöglicht. Kontinuumszustände

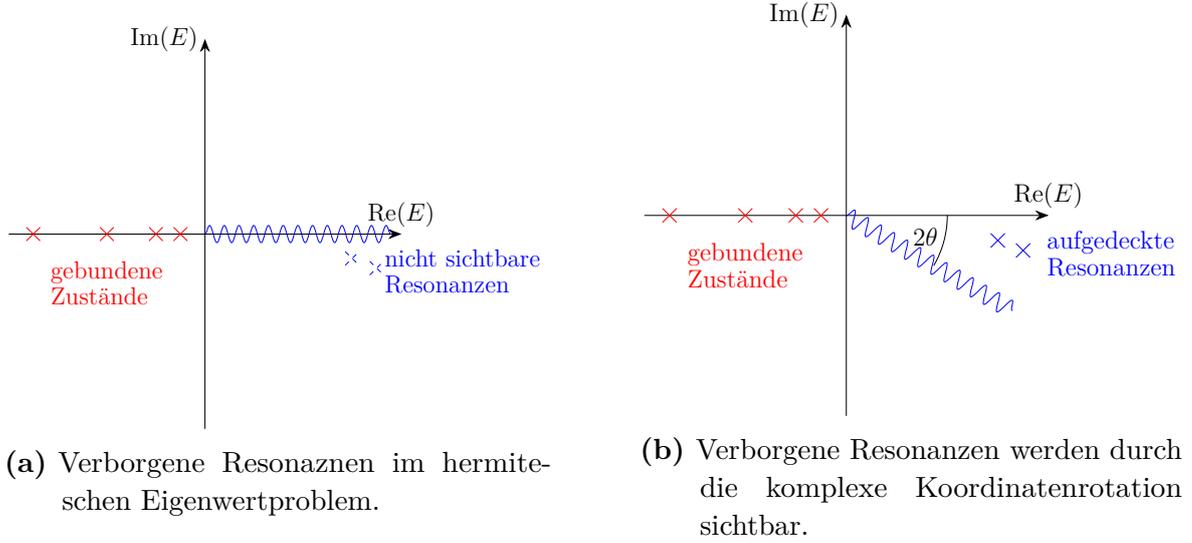


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der komplexen Koordinatenrotation. Die Abbildung ist [6, 19] nachempfunden.

werden um den Winkel 2θ in die untere komplexe Energie Ebene rotiert, wodurch Resonanzen sichtbar werden, die im hermiteschen Eigenwertproblem nicht enthalten sind. Für hinreichend große θ sind ihre Positionen unabhängig von θ . Die Positionen der gebundenen Zustände bleiben dabei unverändert [6]. Für passend gewählte Winkel θ werden die Resonanzzustände quadratintegabel. Dieses Prinzip ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

Im hermiteschen Formalismus sind die Resonanzzustände $|\psi\rangle$ nicht normierbar und damit nicht Teil des Hilbertraums [6]. Sie erfüllen Gleichung (3.17) mit einer komplexen Energie E . In diesem Zusammenhang wird der komplexe Skalierungsoperator S_θ eingeführt. Angewendet auf die Zustände $|\psi\rangle$ ergibt sich im Ortsraum der Zusammenhang

$$S_\theta |\psi(U)\rangle = |\psi(Ue^{i\frac{\theta}{2}})\rangle. \quad (3.19)$$

Für hinreichend große θ wird $S_\theta |\psi\rangle$ quadratintegabel [11]. Unter der komplexen Koordinatenrotation wird Gleichung (3.17) zu

$$S_\theta H S_\theta^{-1} S_\theta |\psi\rangle = E S_\theta U^2 (|y\rangle \langle y| + |g\rangle \langle g|) S_\theta^{-1} S_\theta |\psi\rangle. \quad (3.20)$$

Das Ziel ist es, die Eigenwerte und normierbaren Eigenzustände des rotierten Hamiltonians

$$H' = S_\theta H S_\theta^{-1}, \quad (3.21)$$

zu bestimmen. In einer Basis $\{\phi_i\}$ ausgedrückt, ergeben sich

$$S_\theta |\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle, \quad (3.22)$$

und

$$\sum_i \langle S_\theta^{-1} \phi_j | H | S_\theta^{-1} \phi_i \rangle c_i = E \sum_i \langle S_\theta^{-1} \phi_j | U^2 (|y\rangle \langle y| + |g\rangle \langle g|) | S_\theta^{-1} \phi_i \rangle c_i. \quad (3.23)$$

Das Eigenwertproblem (3.17) lässt sich also lösen, indem der unrotierte Hamiltonian H beibehalten und das Basisset $\{|S_\theta^{-1} \phi_i\rangle\}$ verwendet wird [6]. Alternativ und in dieser Arbeit findet sich das umgekehrte Vorgehen mit unrotierten Zuständen und rotiertem Hamiltonian.

3.3 Auswertung und Implementierung

Für die numerische Implementierung kann nur eine begrenzte Basisgröße N für die Operatoren P und U gewählt werden. Die Blockmatrizen in der Produktbasis sind dann von der Dimension $2N \times 2N$. Mit N steigt die Genauigkeit der Ergebnisse.

3.3.1 Ungekoppelter Fall

Zunächst soll der Fall $\kappa = 0$ qualitativ betrachtet werden. Für diesen Fall ergeben sich die Energieeigenwerte der gebundenen gelben Zustände gemäß dem wasserstoffartigen Modell zu den Energieeigenwerten des Wasserstoffatoms. Die Energien der grünen Resonanzen sind gegenüber diesen um den Wert Δ verschoben. Somit ergeben sich

$$\text{Re}(E_y) = -\frac{1}{2(n - \frac{1}{2})^2}, \quad (3.24)$$

$$\text{Re}(E_g) = \Delta - \frac{1}{2(n - \frac{1}{2})^2}, \quad (3.25)$$

mit der Hauptquantenzahl n . Der ungekoppelte Fall ist für die Modellentwicklung in der Hinsicht interessant, dass durch die theoretischen Vorhersagen mit den Gleichungen (3.24) und (3.25) die Konvergenz der numerischen Implementierung überprüft werden kann. Daraus ergeben sich die Konvergenzparameter, die für die Implementierung der Fälle mit einer nicht-verschwindenden Kopplung ebenfalls verwendet werden können. Dem Thema Konvergenz widmet sich der Anhang C. Abbildung 3.2 zeigt die Lösungen des verallgemeinerten Eigenwertproblems (3.17) für $\kappa = 0$ in der komplexen Ebene. Durch numerische Fehler ist $\text{Im}(E_y) \neq 0$ für die gebundenen gelben Zustände. In der

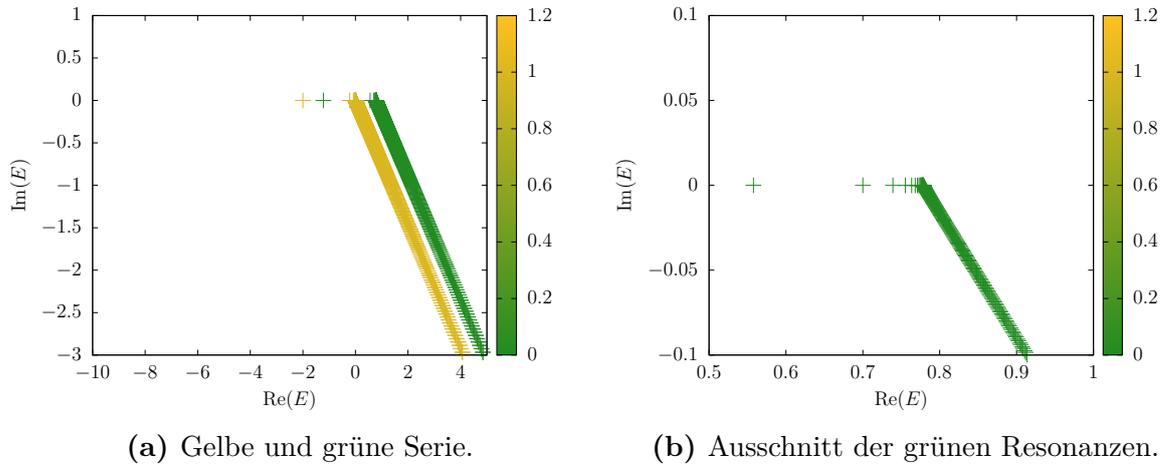


Abbildung 3.2: Lösungen des verallgemeinerten Eigenwertproblems (3.17) in der komplexen Ebene für den Fall $\kappa = 0$ mit der Basisgröße $N = 1000$. Die Energien sind in Exziton-Hartree-Einheiten (vgl. Anhang A) gegeben. Die Energien sind durch die jeweilige Farbe eindeutig der gelben bzw. grünen Serie zugeordnet. Die Farbskalierung wird in Anhang D erläutert. Die Wirkung der komplexen Koordinatenrotation auf die Kontinuumszustände ist deutlich zu erkennen.

Theorie werden diese nicht durch die komplexe Koordinatenrotation beeinflusst und es gilt $\text{Im}(E_y) = 0$. Auf diese numerischen Ungenauigkeiten wird im Folgenden nicht weiter eingegangen, da sie verschwindend gering sind (vgl. Abbildung 3.2). Auch für die grünen Resonanzen ergeben sich numerische Ungenauigkeiten. Für $\kappa = 0$ ist $\text{Im}(E_g) = 0$, aber auch hier gibt es numerische Artefakte. Die numerisch berechneten Energieeigenwerte für die gelbe und grüne Serie sind jeweils für die ersten zehn Zustände in Tabelle 3.1 aufgeführt. Sie stimmen in der gewählten Genauigkeit mit den analytischen Werten überein.

3.3.2 Lebensdauern der grünen Resonanzen bei nicht verschwindender Kopplung

Nun sollen einige Fälle mit $\kappa \neq 0$ betrachtet werden. Die Abbildungen 3.3a bis 3.3f zeigen die Lösungen des verallgemeinerten Eigenwertproblems (3.17) für verschiedene $\kappa \neq 0$ in der komplexen Ebene. Zu beobachten ist, dass sich mit wachsender Kopplung die Verteilung der Energiezustände gegenüber Abbildung 3.2 dahingegen verändert, dass die Kontinua zusammenlaufen. Je größer die Kopplung, desto früher tritt dieser Effekt auf. Für die gewählte Basisgröße $N = 1000$ werden hier nur die Lebensdauern der

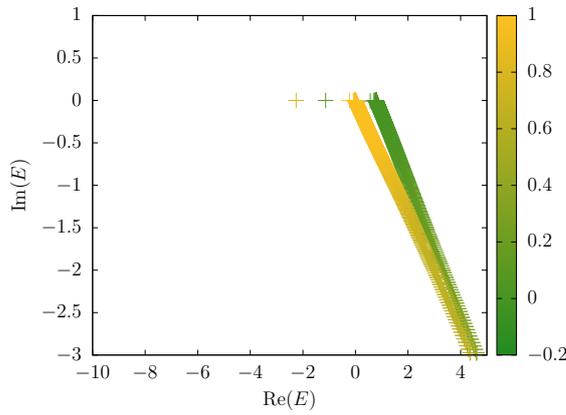
Tabelle 3.1: Energieeigenwerte der gelben und grünen Zustände in Exziton-Hartree-Einheiten in Abhängigkeit der Hauptquantenzahl n .

(a) Numerisch berechnete Werte.			(b) Analytisch berechnete Werte.		
n	$\text{Re}(E_y)$	$\text{Re}(E_g)$	n	$\text{Re}(E_y)$	$\text{Re}(E_g)$
1	-2,000000	-1,220000	1	-2,000000	-1,220000
2	-0,222222	0,557778	2	-0,222222	0,557778
3	-0,079999	0,700000	3	-0,080000	0,700000
4	-0,040816	0,739183	4	-0,040816	0,739184
5	-0,024691	0,755308	5	-0,024691	0,755308
6	-0,016528	0,763471	6	-0,016528	0,763471
7	-0,011834	0,768165	7	-0,011834	0,768165
8	-0,008888	0,771111	8	-0,008888	0,771111
9	-0,006920	0,773079	9	0,006920	0,773079
10	-0,005540	0,774459	10	-0,005540	0,774459

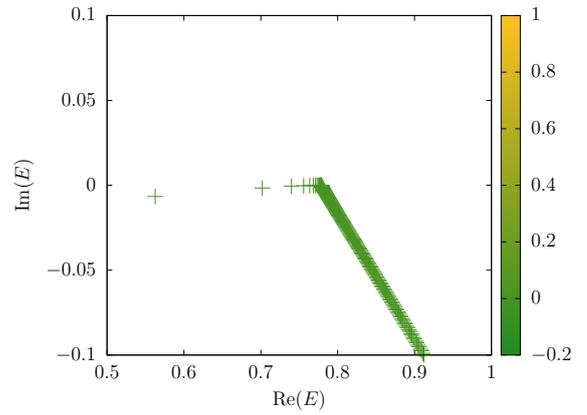
grünen Resonanzen für einige Kopplungen bestimmt. Für größere Kopplungen weicht die Darstellung in der komplexen Ebene stärker von denen für kleinere Kopplungen ab. Dies ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Weiterhin ist zu beobachten, dass die Kopplung ebenfalls einen Einfluss auf die gebundenen gelben Zustände hat. Für wachsendes κ verschiebt sich der gelbe Grundzustand weiter ins Negative und erhält einen größeren grünen Anteil (vgl. Anhang D). Die gelben Kontinuumszustände erhalten auch einen größeren grünen Anteil, doch dieser Effekt tritt erst später auf. Die grünen Resonanzen werden, wie gewollt, durch das Wegdrehen des gelben Kontinuums aufgedeckt. Ihr gelber Farbanteil wächst dabei aber in der Abbildung optisch nicht merklich und bleibt numerisch gesehen deutlich im Bereich grün (vgl. Anhang D).

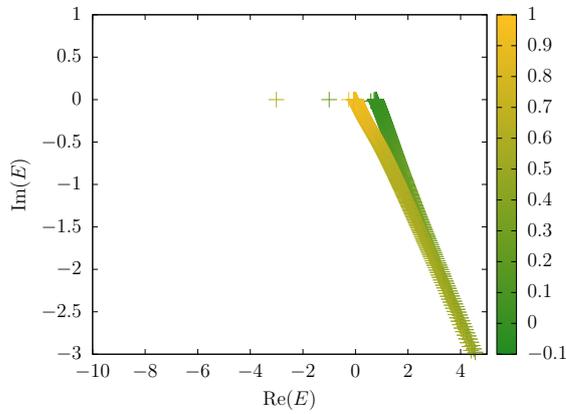
Die Energieeigenwerte für die Fälle $\kappa \in \{0,1; 0,2; 0,3\}$ sind in den Tabellen 3.2, 3.3 und 3.4 aufgelistet.



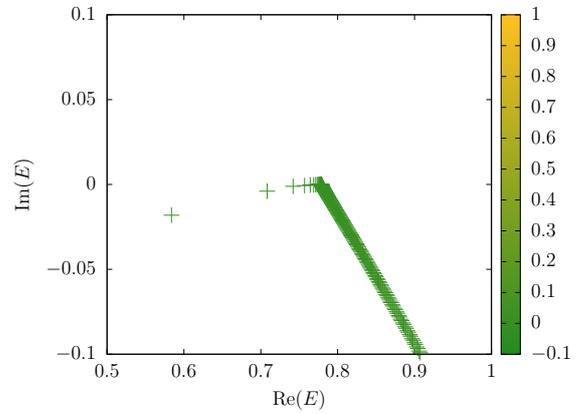
(a) Gelbe und grüne Serie für $\kappa = 0,1$.



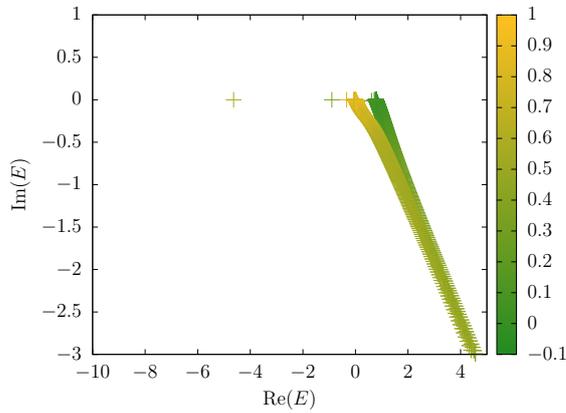
(b) Grüne Resonanzen für $\kappa = 0,1$.



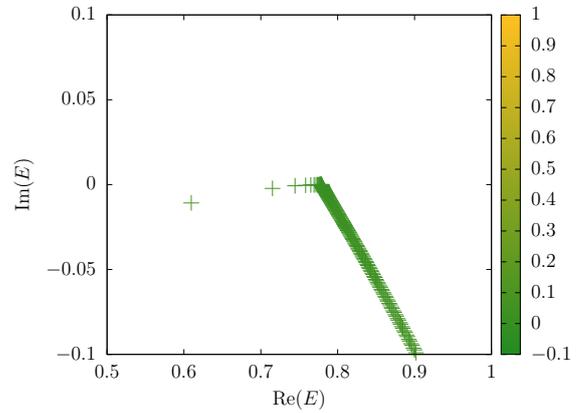
(c) Gelbe und grüne Serie für $\kappa = 0,2$.



(d) Grüne Resonanzen für $\kappa = 0,2$.



(e) Gelbe und grüne Serie für $\kappa = 0,3$.



(f) Grüne Resonanzen für $\kappa = 0,3$.

Abbildung 3.3: Lösungen des verallgemeinerten Eigenwertproblems (3.17) in der komplexen Ebene für die verschiedenen Fälle $\kappa \neq 0$ mit der Basisgröße $N = 1000$. Die Energien sind in Exziton-Hartree-Einheiten (vgl. Anhang A) gegeben.

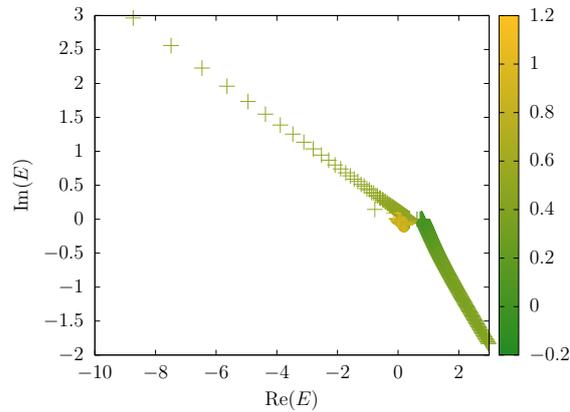


Abbildung 3.4: Für $\kappa = 0,5$ bei $N = 1000$ erkennt man ein starkes Abweichen der Darstellung in der komplexen Ebene, vgl. Anhang C.

Tabelle 3.2: Energieeigenwerte der gelben und grünen Serie für $N = 1000$ und $\kappa = 0,1$ in Exziton-Hartee-Einheiten.

n	$\text{Re}(E_y)$	$\text{Re}(E_g)$	$\text{Im}(E_g)$
1	-2,257 977	-1,135 064	$-1,8 \cdot 10^{-12}$
2	-0,228 646	0,562 602	-0,006 565
3	-0,078 214	0,701 855	-0,001 613
4	-0,041 831	0,739 867	-0,000 451
5	-0,024 500	0,755 701	-0,000 274
6	-0,016 820	0,763 670	-0,000 114
7	-0,011 784	0,768 305	$-9,1 \cdot 10^{-5}$
8	-0,009 008	0,771 193	$-4,5 \cdot 10^{-5}$
9	-0,006 900	0,773 144 4	$-4,0 \cdot 10^{-5}$
10	-0,005 600	0,774 50	$-2,2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 3.3: Energieeigenwerte der gelben und grünen Serie für $N = 1000$ und $\kappa = 0,2$ in Exziton-Hartee-Einheiten.

n	$\text{Re}(E_y)$	$\text{Re}(E_g)$	$\text{Im}(E_g)$
1	-3,008 182	-1,000 088	$-5,9 \cdot 10^{-13}$
2	-0,254 031	0,583 821	-0,018 114
3	-0,073 313	0,708 207 4	-0,003 943
4	-0,046 078	0,741 990	-0,001 090
5	-0,023 905	0,756 952	-0,000 659
6	-0,018 007	0,764 272	-0,000 275
7	-0,011 621	0,768 747	-0,000 220
8	-0,009 488	0,771 443	-0,000 108
9	-0,006 835	0,773 349	$-9,9 \cdot 10^{-5}$
10	-0,005 839 1	0,774 628 4	$-5,3 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 3.4: Energieeigenwerte der gelben und grünen Serie für $N = 1000$ und $\kappa = 0,3$ in Exziton-Hartee-Einheiten.

n	$\text{Re}(E_y)$	$\text{Re}(E_g)$	$\text{Im}(E_g)$
1	-4,637 175	-0,896 736	$-6,2 \cdot 10^{-15}$
2	-0,337 707	0,609 568	-0,010 744
3	-0,066 867	0,715 214	-0,002 229
4	-0,062 407	0,744 443	-0,000 676
5	-0,022 922	0,758 371	-0,000 385
6	-0,022 091	0,764 984	-0,000 173
7	-0,011 330	0,769 260	-0,000 130
8	-0,011 039	0,771 743	$-6,9 \cdot 10^{-5}$
9	-0,006 716	0,773 590	$-5,9 \cdot 10^{-5}$
10	-0,006 581	0,774 782	$-3,4 \cdot 10^{-5}$

Für die Lebensdauer \mathcal{T} der Resonanzen, gemessen in der physikalischen Zeit t , gilt

$$\mathcal{T} = \frac{1}{\Gamma} \stackrel{(2.15)}{=} -\frac{1}{2 \text{Im}(E_g)}. \quad (3.26)$$

Mit den Werten aus den Tabellen 3.2, 3.3 und 3.4 lassen sich mit Gleichung (3.26) die Lebensdauern der Resonanzzustände berechnen. Diese sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

Tabelle 3.5: Lebensdauern der grünen Zustände für $n \in [2, 10]$ für verschiedene Kopplungsstärken κ . Alle Größen sind in Exziton-Hartree-Einheiten gegeben.

n	\mathcal{T} für $\kappa = 0,1$	\mathcal{T} für $\kappa = 0,2$	\mathcal{T} für $\kappa = 0,3$
2	76,1503	27,6024	46,5342
3	309,886	126,804	224,218
4	1108,22	458,448	739,536
5	1820,78	758,093	1298,47
6	4360,82	1812,57	2882,04
7	5477,81	2267,94	3818,68
8	11 086,9	4592,62	7230,02
9	12 225,3	5031,05	8378,7
10	22 540,3	9301,89	14 540,7

Unabhängig von der Kopplungsstärke wachsen die Lebensdauern der Resonanzen mit n . Dies mag darauf zurückzuführen sein, dass mit wachsendem n der Abstand zum gelben Kontinuum größer wird und damit dessen Kopplungseinfluss nachlässt. Anders als man intuitiv vermuten könnte, sinken die Lebensdauern nicht mit wachsendem κ . Die Lebensdauern der einzelnen Zustände sind für $\kappa = 0,2$ am kleinsten.

4 Semiklassisches Oszillatormodell

In diesem Kapitel wird eine adiabatische Näherung zur semiklassischen Beschreibung der Exzitonen in Kupferoxydul eingeführt. Mittels eines „fewest switches“-Algorithmus [13] werden Übergänge zwischen der grünen und gelben Energiefläche ausgewertet. Daraus werden die Lebensdauern der grünen Resonanzen bestimmt und mit den quantenmechanischen Ergebnissen aus dem vorherigen Kapitel 3 verglichen.

4.1 Adiabatische Näherung

4.1.1 Rechtfertigung und Ansatz

Die adiabatische Näherung ist durch die verschiedenen Zeitskalen gerechtfertigt, auf denen sich die Bewegungen im Ortsraum und die Bewegung in den Serienfreiheitsgraden abspielen. Die Energiedifferenz zwischen der gelben und grünen Serie ist gerade Δ . Für die Rydbergserie sind die Energieunterschiede zwischen den Zuständen proportional zu $\frac{1}{(n-\frac{1}{2})^3}$. Die Zeitskala, auf denen sich die Bewegungen abspielen, skaliert mit den Kehrwerten der Energieabstände. Somit skaliert die Zeitskala für die Bewegung in den Serienfreiheitsgraden konstant gerade mit $\frac{1}{\Delta}$, während die Zeitskala im Ortsraum für größere Rydbergzustände immer länger wird. Dies rechtfertigt eine klassische Behandlung der Bewegungen im Konfigurationsraum, auf die die Bewegung in den Serienfreiheitsgraden instantan reagiert. Der Hamiltonian des Systems kann also als Superposition des Hamiltonians H_H des Wasserstoffatoms und eines Korrekturterms ausgedrückt werden,

$$H = H_H + \begin{pmatrix} 0 & \kappa P^2 \\ \kappa P^2 & \Delta U^2 \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Durch Diagonalisierung der Korrekturterme in einer Basis für den Serienfreiheitsgrad ergeben sich Ausdrücke für die Energieflächen [9]. Anschließend kann die klassische Dynamik der jeweiligen Serie untersucht werden.

4.1.2 Energien der Zustände

Der Ausgangspunkt zur semiklassischen Berechnung der Energien der Exzitonenzustände ist in Analogie zur Quantenmechanik der Hamiltonian in Oszillatorform

$$H = \left(\frac{P^2}{2} - 1 - EU^2 \right) (|y\rangle \langle y| + |g\rangle \langle g|) + \underbrace{\kappa P^2 (|y\rangle \langle g| + |g\rangle \langle y|) + \Delta U^2 |g\rangle \langle g|}_{\underline{\underline{W}}}, \quad (4.2)$$

wobei die Matrix $\underline{\underline{W}}$ die Kopplungsterme enthält und noch diagonalisiert werden muss. Die Eigenwerte von $\underline{\underline{W}}$ sind

$$W_{\pm} = \frac{\Delta U^2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta U^2}{2} \right)^2 + \kappa^2 P^4}, \quad (4.3)$$

wobei W_+ zur grünen und W_- zur gelben Serie gehört. Damit lauten die Hamiltonians der gelben und grünen Serie jeweils

$$H_y = \frac{P^2}{2} - 1 - E_y U^2 + W_-, \quad (4.4)$$

$$H_g = \frac{P^2}{2} - 1 - E_g U^2 + W_+. \quad (4.5)$$

Die Bewegungsgleichungen für U und P sind durch die klassischen Hamiltonschen Gleichungen

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \frac{\partial H}{\partial P}, \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = -\frac{\partial H}{\partial U}, \quad (4.7)$$

gegeben. Als Anfangsbedingungen wählen wir $P(\tau = 0) = 0$. Aus Gründen der Energieerhaltung folgt als Randbedingung $H = 0$. Damit folgen als Anfangsbedingungen für die Ortsfunktionen

$$U_y(\tau = 0) = \sqrt{-\frac{1}{E_y}}, \quad (4.8)$$

$$U_g(\tau = 0) = \sqrt{\frac{1}{\Delta - E_g}}. \quad (4.9)$$

Aus den Hamiltonschen Gleichungen (4.6) und (4.7) ergeben sich für die beiden Serien die Bewegungsgleichungen

$$\partial_{\tau} U_y = P_y - \frac{2\kappa^2 P_y^3}{\sqrt{\left(\frac{\Delta U_y^2}{2} \right)^2 + \kappa^2 P_y^4}}, \quad (4.10)$$

$$\partial_\tau U_g = P_g + \frac{2\kappa^2 P_g^3}{\sqrt{\left(\frac{\Delta U_g^2}{2}\right)^2 + \kappa^2 P_g^4}}, \quad (4.11)$$

$$\partial_\tau P_y = 2E_y U_y - \Delta U_y + \frac{\Delta^2 U_y^3}{2\sqrt{\left(\frac{\Delta U_y^2}{2}\right)^2 + \kappa^2 P_y^4}}, \quad (4.12)$$

$$\partial_\tau P_g = 2E_g U_g - \Delta U_g - \frac{\Delta^2 U_g^3}{2\sqrt{\left(\frac{\Delta U_g^2}{2}\right)^2 + \kappa^2 P_g^4}}. \quad (4.13)$$

Durch numerische Integration der Gleichungen (4.10) bis (4.13) ergeben sich für $U(\tau)$ und $P(\tau)$ periodische Bahnen. Die Periodendauer der U -Kurve sei τ_P in Kustaanheimo-Stiefel-Koordinaten. Um die Energie E der Bahn zu bestimmen, wird eine Torusquantisierung für die Wirkung S durchgeführt [23]. Dazu wird zunächst die Gleichung (2.31) numerisch integriert und numerisch untersucht, für welches E die Quantisierungsbedingung

$$S\left(E, \frac{\tau_P}{2}\right) = 2\pi\left(n - \frac{1}{2}\right), \quad (4.14)$$

erfüllt ist, wobei $\frac{\tau_P}{2}$ einem Umlauf im r -Raum entspricht. Dieses E entspricht dann der Energie des Zustands. In Abbildung 4.1 sind die Bahnen für $U(\tau)$, $P(\tau)$ und $S(\tau)$ beispielhaft für den Fall $n = 1$ der gelben Serie mit $\kappa = 0,3$ dargestellt. Die Energien E_{SK} (Index „SK“ für „semiklassisch“) der einzelnen Zustände sind in den Tabellen 4.1 bis 4.6 den quantenmechanischen Ergebnisse $E_{QM} = \text{Re}(E)_{QM}$ aus dem vorherigen Kapitel gegenübergestellt. Die Tabellen führen außerdem die prozentuale Abweichung der semiklassisch berechneten Werte gegenüber den quantenmechanischen Werten auf. Vergleicht man die quantenmechanischen und die semiklassischen Werte miteinander, so fällt auf, dass die Abweichung für die grüne Serie geringer ist als für die gelbe. Insbesondere für ungerade Hauptquantenzahlen n weichen die semiklassischen Ergebnisse stärker von den quantenmechanischen ab. Um dies zu erklären sei noch einmal auf die Struktur der Operatoren P^2 und U^2 in der Quantenmechanik verwiesen. Betrachtet man die Matrixelemente (3.9) und (3.10), so wird ersichtlich, dass die Zustände n und $n \pm 2$ miteinander koppeln. Wie wir gesehen haben, wird der gelbe Zustand $n = 1$ in der Quantenmechanik stark von der Kopplung κ beeinflusst. In der Semiklassik können hier Beiträge nicht adiabatischer Kopplungsterme eine größere Rolle spielen und so durch die Beimischungen des Grundzustands bei höheren ungeraden Zuständen zu größeren Abweichungen führen. Insgesamt liegen die Werte für beide Ansätze in der selben Größenordnung. Für die grüne Serie sind die Abweichungen für höhere Quantenzahlen verschwindend gering.

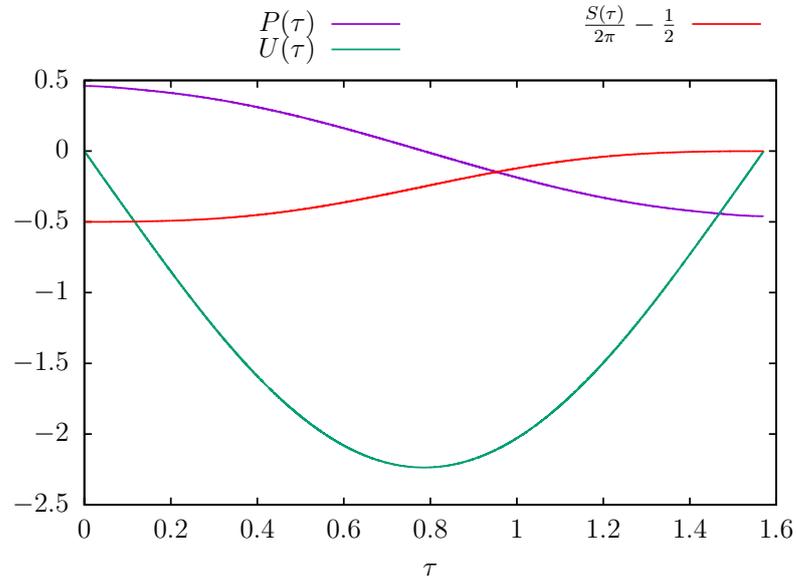


Abbildung 4.1: Numerische Integration der geschlossenen Bahnen für $n = 1$ der gelben Serie mit $\kappa = 0,3$. Abgebildet ist eine halbe Periode. Die Quantisierungsbedingung $\frac{S(E, \frac{T_P}{2})}{2\pi} = \frac{1}{2}$ ist erfüllt.

Tabelle 4.1: Vergleich der Energien der gelben Zustände in der Quantenmechanik und der Semiklassik für $\kappa = 0,1$.

n	E_{SK}	E_{QM}	$ 1 - \frac{E_{SK}}{E_{QM}} $
1	-2,367 121 7	-2,257 977 5	0,048 337
2	-0,243 569 4	-0,228 646 4	0,065 266
3	-0,085 066 5	-0,078 214 7	0,087 603
4	-0,042 736 1	-0,041 831 5	0,021 623
5	-0,025 613 8	-0,024 500 8	0,045 427
6	-0,017 040 8	-0,016 820 2	0,013 114
7	-0,012 147 2	-0,011 784 1	0,030 816
8	-0,009 093 9	-0,009 008 7	0,009 453
9	-0,007 061 9	-0,006 900 8	0,023 349
10	-0,005 641 9	-0,005 600 4	0,007 401

Tabelle 4.2: Vergleich der Energien der grünen Zustände in der Quantenmechanik und der Semiklassik für $\kappa = 0,1$.

n	E_{SK}	E_{QM}	$ 1 - \frac{E_{\text{SK}}}{E_{\text{QM}}} $
1	-0,981 078	-1,135 064	0,135 662
2	0,572 557	0,562 602	0,017 695
3	0,703 653	0,701 855	0,002 561
4	0,740 600	0,739 867	0,000 991
5	0,756 000	0,755 701	0,000 395
6	0,763 858	0,763 670	0,000 246
7	0,768 404	0,768 305	0,000 128
8	0,771 268	0,771 193	0,000 096
9	0,773 188	0,773 144	0,000 057
10	0,774 538	0,774 501	0,000 047

Tabelle 4.3: Vergleich der Energien der gelben Zustände in der Quantenmechanik und der Semiklassik für $\kappa = 0,2$.

n	E_{SK}	E_{QM}	$ 1 - \frac{E_{\text{SK}}}{E_{\text{QM}}} $
1	-3,124 563	-3,008 182	0,038 688
2	-0,295 517	-0,254 031	0,163 310
3	-0,097 549	-0,073 313	0,330 578
4	-0,047 439	-0,046 078	0,029 539
5	-0,027 858	-0,023 905	0,165 338
6	-0,018 278	-0,018 007	0,015 090
7	-0,012 900	-0,011 621	0,110 081
8	-0,009 585	-0,009 488	0,010 208
9	-0,007 400	-0,006 835	0,082 525
10	-0,005 884	-0,005 839	0,007 750

Tabelle 4.4: Vergleich der Energien der grünen Zustände in der Quantenmechanik und der Semiklassik für $\kappa = 0,2$.

n	E_{SK}	E_{QM}	$ 1 - \frac{E_{\text{SK}}}{E_{\text{QM}}} $
1	-0,764 942	-1,000 088	0,235 125
2	0,589 655	0,583 821	0,009 993
3	0,708 315	0,708 207	0,000 152
4	0,742 507	0,741 990	0,000 696
5	0,756 960	0,756 952	0,000 010
6	0,764 409	0,764 272	0,000 179
7	0,768 749	0,768 747	0,000 002
8	0,771 498	0,771 443	0,000 071
9	0,773 349	0,773 349	0,000 001
10	0,774 655	0,774 628	0,000 035

Tabelle 4.5: Vergleich der Energien der gelben Zustände in der Quantenmechanik und der Semiklassik für $\kappa = 0,3$.

n	E_{SK}	E_{QM}	$ 1 - \frac{E_{\text{SK}}}{E_{\text{QM}}} $
1	-4,726 178	-4,637 175	0,019 193
2	-0,419 701	-0,337 707	0,242 798
3	-0,127 000	-0,066 867	0,899 272
4	-0,058 143	-0,062 407	0,068 327
5	-0,032 809	-0,022 922	0,431 344
6	-0,020 944	-0,022 091	0,051 892
7	-0,014 491	-0,011 330	0,278 969
8	-0,010 608	-0,011 039	0,038 992
9	-0,008 095	-0,006 716	0,205 432
10	-0,006 378	-0,006 581	0,030 891

Tabelle 4.6: Vergleich der Energien der grünen Zustände in der Quantenmechanik und der Semiklassik für $\kappa = 0,3$.

n	E_{SK}	E_{QM}	$ 1 - \frac{E_{\text{SK}}}{E_{\text{QM}}} $
1	-0,595 278	-0,896 736	0,336 173
2	0,604 701	0,609 568	0,007 983
3	0,712 695	0,715 214	0,003 522
4	0,744 371	0,744 443	0,000 097
5	0,757 926	0,758 371	0,000 586
6	0,764 974	0,764 984	0,000 014
7	0,769 107	0,769 26	0,000 198
8	0,771 740	0,771 74	0,000 004
9	0,773 520	0,773 59	0,000 089
10	0,774 781	0,774 78	0,000 001

4.2 Surface Hopping

Der Begriff surface hopping wurde in Abschnitt 2.3.2 eingeführt. Um die Sprünge zwischen den Energieflächen zu simulieren, muss zunächst ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den Energieflächen geschaffen werden.

4.2.1 Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den Energieflächen

Der Freiheitsgrad $|s\rangle$ der Energieflächen, wie in Abschnitt 3.1 eingeführt, ist durch die normierten Eigenvektoren von $\underline{\mathbf{W}}$ gegeben. Diese lauten

$$|+\rangle = c_y^+(P, U) |y\rangle + c_g^+(P, U) |g\rangle, \quad (4.15)$$

$$|-\rangle = c_y^-(P, U) |y\rangle + c_g^-(P, U) |g\rangle, \quad (4.16)$$

mit den Koeffizienten

$$c_y^+ = \frac{-\Delta U^2 + \sqrt{4\kappa^2 P^4 + \Delta^2 U^4}}{2\kappa P^2 \sqrt{1 + \frac{1}{4} \left| \frac{-\Delta U^2 + \sqrt{4\kappa^2 P^4 + \Delta^2 U^4}}{\kappa P^2} \right|^2}}, \quad (4.17)$$

$$c_g^+ = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{4} \left| \frac{-\Delta U^2 + \sqrt{4\kappa^2 P^4 + \Delta^2 U^4}}{\kappa P^2} \right|^2}}, \quad (4.18)$$

$$c_y^- = \frac{-\Delta U^2 - \sqrt{4\kappa^2 P^4 + \Delta^2 U^4}}{2\kappa P^2 \sqrt{1 + \frac{1}{4} \left| \frac{-\Delta U^2 - \sqrt{4\kappa^2 P^4 + \Delta^2 U^4}}{\kappa P^2} \right|^2}}, \quad (4.19)$$

$$c_g^- = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{4} \left| \frac{-\Delta U^2 - \sqrt{4\kappa^2 P^4 + \Delta^2 U^4}}{\kappa P^2} \right|^2}}. \quad (4.20)$$

Insbesondere ist

$$\langle + | - \rangle = 0. \quad (4.21)$$

Ein allgemeiner Zustand auf den Energieflächen lautet damit

$$|\psi(\tau)\rangle = A_+(\tau) |+\rangle + A_-(\tau) |-\rangle, \quad (4.22)$$

mit den Koeffizienten $A_+(\tau)$ und $A_-(\tau)$. Es gilt der Zusammenhang

$$i\partial_\tau |\psi(\tau)\rangle = EU^2 |\psi(\tau)\rangle. \quad (4.23)$$

Der Zustand $|\psi(\tau)\rangle$ erfüllt also die Schrödingergleichung

$$i\partial_\tau |\psi(\tau)\rangle = \tilde{H} |\psi(\tau)\rangle, \quad (4.24)$$

mit dem Hamiltonian

$$\tilde{H} = \left(\frac{P^2}{2} - 1 + W_+ \right) |+\rangle \langle +| + \left(\frac{P^2}{2} - 1 + W_- \right) |-\rangle \langle -|. \quad (4.25)$$

Somit ergibt sich für die Zeitentwicklung des Zustands

$$\partial_\tau |\psi(\tau)\rangle = \frac{1}{i} \tilde{H} |\psi(\tau)\rangle. \quad (4.26)$$

Die linke Seite von Gleichung (4.26) ergibt nach der Kettenregel

$$\begin{aligned} \partial_\tau |\psi\rangle = & \partial_\tau A_+ |+\rangle + A_+ \left[\left(\partial_U c_y^+ \partial_\tau U + \partial_P c_y^+ \partial_\tau P \right) |y\rangle + \left(\partial_U c_g^+ \partial_\tau U + \partial_P c_g^+ \partial_\tau P \right) |g\rangle \right] \\ & + \partial_\tau A_- |-\rangle + A_- \left[\left(\partial_U c_y^- \partial_\tau U + \partial_P c_y^- \partial_\tau P \right) |y\rangle + \left(\partial_U c_g^- \partial_\tau U + \partial_P c_g^- \partial_\tau P \right) |g\rangle \right], \end{aligned} \quad (4.27)$$

mit den Ableitungen

$$\partial_\tau U = P + \frac{2\kappa^2 P^3}{\sqrt{\left(\frac{\Delta U^2}{2}\right)^2 + \kappa^2 P^4}}, \quad (4.28)$$

$$\partial_\tau P = 2EU - \Delta U - \frac{\Delta^2 U^3}{2\sqrt{\left(\frac{\Delta U^2}{2}\right)^2 + \kappa^2 P^4}}, \quad (4.29)$$

$$\partial_U c_y^- = -\frac{2\Delta\kappa P^2 U}{\left(\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4 \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2} - \frac{\Delta U^2}{2\sqrt{\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4}}}}\right)}, \quad (4.30)$$

$$\partial_P c_y^- = \frac{2\Delta\kappa P U^2}{\left(\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4 \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2} - \frac{\Delta U^2}{2\sqrt{\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4}}}}\right)}, \quad (4.31)$$

$$\partial_U c_g^- = -\frac{\Delta\kappa^2 P^4 U \sqrt{\frac{2\Delta U^2 (\sqrt{\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4} + \Delta U^2)}{\kappa^2 P^4} + 8}}{(\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4)^{3/2}}, \quad (4.32)$$

$$\partial_P c_g^- = \frac{\Delta\kappa^2 P^3 U^2 \sqrt{\frac{2\Delta U^2 (\sqrt{\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4} + \Delta U^2)}{\kappa^2 P^4} + 8}}{(\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4)^{3/2}}, \quad (4.33)$$

$$\partial_U c_y^+ = -\frac{\Delta\kappa P^2 U}{(\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4) \sqrt{\frac{1}{\frac{2\Delta U^2}{\sqrt{\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4}} + 2}}}, \quad (4.34)$$

$$\partial_P c_y^+ = \frac{\Delta\kappa P U^2}{(\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4) \sqrt{\frac{1}{\frac{2\Delta U^2}{\sqrt{\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4}} + 2}}}, \quad (4.35)$$

$$\partial_U c_g^+ = \frac{2\sqrt{2}\Delta\kappa^2 P^4 U \sqrt{\frac{1}{\frac{\Delta U^2}{\sqrt{\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4}} + 1}}}{(\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4)^{3/2}}, \quad (4.36)$$

$$\partial_P c_g^+ = -\frac{2\sqrt{2}\Delta\kappa^2 P^3 U^2 \sqrt{\frac{1}{\frac{\Delta U^2}{\sqrt{\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4}} + 1}}}{(\Delta^2 U^4 + 4\kappa^2 P^4)^{3/2}}. \quad (4.37)$$

Umgestellt ergibt sich Gleichung (4.26) somit zu

$$\begin{aligned} \partial_\tau A_+ |+\rangle + \partial_\tau A_- |-\rangle &= \frac{1}{i} \left[A_+ \left(\frac{P^2}{2} - 1 + W_+ \right) |+\rangle + A_- \left(\frac{P^2}{2} - 1 + W_- \right) |-\rangle \right. \\ &\quad - i A_+ \left(\left(\partial_U c_y^+ \partial_\tau U + \partial_P c_y^+ \partial_\tau P \right) |y\rangle + \left(\partial_U c_g^+ \partial_\tau U + \partial_P c_g^+ \partial_\tau P \right) |g\rangle \right) \\ &\quad \left. - i A_- \left(\left(\partial_U c_y^- \partial_\tau U + \partial_P c_y^- \partial_\tau P \right) |y\rangle + \left(\partial_U c_g^- \partial_\tau U + \partial_P c_g^- \partial_\tau P \right) |g\rangle \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.38)$$

In diesem Bild entspricht $|A_+(\tau)|^2$ der Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf der grünen Energiefläche und $|A_-(\tau)|^2$ der Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf der gelben Energiefläche. Für diese Koeffizienten machen wir den Ansatz

$$A_{\pm}(\tau) = a_{\pm}(\tau) + ib_{\pm}(\tau), \quad (4.39)$$

$$\Rightarrow \partial_{\tau}A_{\pm}(\tau) = \partial_{\tau}a_{\pm}(\tau) + i\partial_{\tau}b_{\pm}(\tau). \quad (4.40)$$

Im nächsten Schritt wird Gleichung (4.38) einmal von links mit $\langle +|$ multipliziert. Die gleiche Operation wird mit $\langle -|$ ausgeführt. Dadurch erhält man die Gleichungen

$$\begin{aligned} \partial_{\tau}A_+(\tau) = & \frac{1}{i} \left[A_+ \left(\frac{P^2}{2} - 1 + W_+ \right) \right. \\ & - iA_+ \left(c_y^+ \left(\partial_U c_y^+ \partial_{\tau}U + \partial_P c_y^+ \partial_{\tau}P \right) + c_g^+ \left(\partial_U c_g^+ \partial_{\tau}U + \partial_P c_g^+ \partial_{\tau}P \right) \right) , \quad (4.41) \\ & \left. - iA_- \left(c_y^+ \left(\partial_U c_y^- \partial_{\tau}U + \partial_P c_y^- \partial_{\tau}P \right) + c_g^+ \left(\partial_U c_g^- \partial_{\tau}U + \partial_P c_g^- \partial_{\tau}P \right) \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_{\tau}A_-(\tau) = & \frac{1}{i} \left[A_- \left(\frac{P^2}{2} - 1 + W_- \right) \right. \\ & - iA_+ \left(c_y^- \left(\partial_U c_y^+ \partial_{\tau}U + \partial_P c_y^+ \partial_{\tau}P \right) + c_g^- \left(\partial_U c_g^+ \partial_{\tau}U + \partial_P c_g^+ \partial_{\tau}P \right) \right) \quad (4.42) \\ & \left. - iA_- \left(c_y^- \left(\partial_U c_y^- \partial_{\tau}U + \partial_P c_y^- \partial_{\tau}P \right) + c_g^- \left(\partial_U c_g^- \partial_{\tau}U + \partial_P c_g^- \partial_{\tau}P \right) \right) \right]. \end{aligned}$$

Nun werden die Ansätze (4.39) und (4.40) in die Gleichungen (4.41) und (4.42) eingesetzt und die so entstehenden Ausdrücke nach Real- und Imaginärteil geordnet. Somit erhält man die vier gekoppelten Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \partial_{\tau}a_+(\tau) = & b_+ \left(\frac{P^2}{2} - 1 + W_+ \right) - a_+ \left(c_y^+ \left(\partial_U c_y^+ \partial_{\tau}U + \partial_P c_y^+ \partial_{\tau}P \right) \right. \\ & + c_g^+ \left(\partial_U c_g^+ \partial_{\tau}U + \partial_P c_g^+ \partial_{\tau}P \right) \left. \right) - a_- \left(c_y^+ \left(\partial_U c_y^- \partial_{\tau}U + \partial_P c_y^- \partial_{\tau}P \right) \right. \\ & \left. + c_g^+ \left(\partial_U c_g^- \partial_{\tau}U + \partial_P c_g^- \partial_{\tau}P \right) \right), \quad (4.43) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_{\tau}b_+(\tau) = & -a_+ \left(\frac{P^2}{2} - 1 + W_+ \right) - b_+ \left(c_y^+ \left(\partial_U c_y^+ \partial_{\tau}U + \partial_P c_y^+ \partial_{\tau}P \right) \right. \\ & + c_g^+ \left(\partial_U c_g^+ \partial_{\tau}U + \partial_P c_g^+ \partial_{\tau}P \right) \left. \right) - b_- \left(c_y^+ \left(\partial_U c_y^- \partial_{\tau}U + \partial_P c_y^- \partial_{\tau}P \right) \right. \\ & \left. + c_g^+ \left(\partial_U c_g^- \partial_{\tau}U + \partial_P c_g^- \partial_{\tau}P \right) \right), \quad (4.44) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_{\tau}a_-(\tau) = & b_- \left(\frac{P^2}{2} - 1 + W_- \right) - a_+ \left(c_y^- \left(\partial_U c_y^+ \partial_{\tau}U + \partial_P c_y^+ \partial_{\tau}P \right) \right. \\ & + c_g^- \left(\partial_U c_g^+ \partial_{\tau}U + \partial_P c_g^+ \partial_{\tau}P \right) \left. \right) - a_- \left(c_y^- \left(\partial_U c_y^- \partial_{\tau}U + \partial_P c_y^- \partial_{\tau}P \right) \right. \\ & \left. + c_g^- \left(\partial_U c_g^- \partial_{\tau}U + \partial_P c_g^- \partial_{\tau}P \right) \right), \quad (4.45) \end{aligned}$$

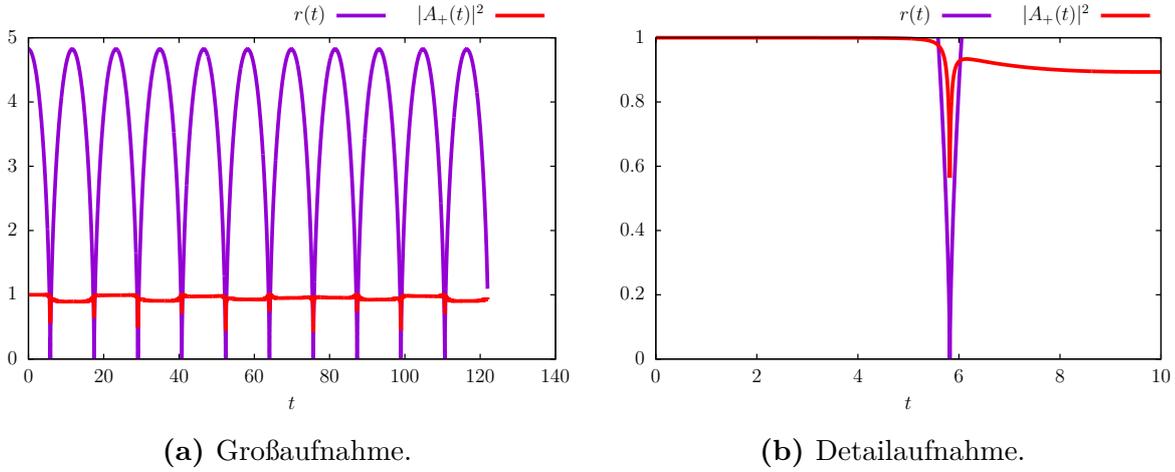


Abbildung 4.2: Verlauf von $r(t)$ und $|A_+(t)|^2$ für die grüne Resonanz mit $n = 2$ bei $\kappa = 0,1$.

$$\begin{aligned}
 \partial_\tau b_-(\tau) = & -a_- \left(\frac{P^2}{2} - 1 + W_- \right) - b_+ \left(c_y^- \left(\partial_U c_y^+ \partial_\tau U + \partial_P c_y^+ \partial_\tau P \right) \right. \\
 & + c_g^- \left(\partial_U c_g^+ \partial_\tau U + \partial_P c_g^+ \partial_\tau P \right) \left. \right) - b_- \left(c_y^- \left(\partial_U c_y^- \partial_\tau U + \partial_P c_y^- \partial_\tau P \right) \right. \\
 & \left. + c_g^- \left(\partial_U c_g^- \partial_\tau U + \partial_P c_g^- \partial_\tau P \right) \right). \quad (4.46)
 \end{aligned}$$

Diese lassen sich numerisch integrieren. Für die Ableitungen von U und P nach τ gelten wieder die Gleichungen (4.11) und (4.13) mit den bereits zuvor angenommenen Anfangsbedingungen. Wiederum wird die Wirkung S durch die Differentialgleichung (2.31) berücksichtigt. Weiterhin wechseln wir an dieser Stelle in das Bild der physikalischen Zeit t , indem Gleichung (2.19) mit integriert wird. Die übrigen Anfangsbedingungen lauten $a_+(\tau = 0) = 1$, $b_+(\tau = 0) = 0$, $a_-(\tau = 0) = 0$, $b_-(\tau = 0) = 0$ und $t(\tau = 0) = 0$, was einem Start auf der grünen Energiefläche entspricht. Die Energie des Zustands wird durch die zuvor durchgeführten Berechnungen vorgegeben. Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft den Verlauf von $r(t)$ und $|A_+(t)|^2$ für $n = 2$ bei $\kappa = 0,1$. $|A_+(t)|^2$ fällt und steigt periodisch mit t und $r(t)$. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die gelbe und grüne Energiefläche keinen festen Abstand haben, sondern sich in Abhängigkeit von $r(t)$ aufeinander zu bewegen oder sich voneinander entfernen. Für $r(t) = 0$ kommen sich die Energieflächen am nächsten, die Sprungwahrscheinlichkeit ist hier am größten. $|A_+(t)|^2$ fällt an diesen Stellen bis zu unter 50% ab.

4.2.2 Lebensdauern der grünen Resonanzen

Mit dem eingeführten Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf der grünen Energiefläche bleibt noch zu untersuchen, wann ein Exziton den Bereich der gebundenen Bewegungen verlässt, also wann es endgültig von der grünen auf die gelbe Energiefläche übergeht. Realisiert wird dies durch einen „fewest switches“-Algorithmus nach Tully [13].

Zunächst definieren wir die Dichtematrix

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}} = \begin{pmatrix} a_{--} & a_{-+} \\ a_{+-} & a_{++} \end{pmatrix}, \quad (4.47)$$

mit

$$a_{--} = A_-^* A_-, \quad (4.48)$$

$$a_{-+} = A_-^* A_+, \quad (4.49)$$

$$a_{+-} = A_+^* A_-, \quad (4.50)$$

$$a_{++} = A_+^* A_+. \quad (4.51)$$

Die Diagonalelemente von $\underline{\underline{\mathbf{A}}}$ stehen für die Besetzungswahrscheinlichkeit der Energieflächen. Die restlichen Elemente sind Kohärenzterme. Wir fordern, dass eine Trajektorie für eine schwache Kopplung stets nur auf einer der Energieflächen verlaufen kann, ausgenommen der plötzlichen Wechsel zwischen den Zuständen in infinitesimaler Zeit. Eine Reihe von Trajektorien mögen zu unterschiedlichen Zeiten plötzlich die Energiefläche wechseln. Manche switchen sofort, andere nach einer längeren Zeit. Effektiv entsteht ein gradueller Wechsel von einer Energiefläche zur anderen. Der Algorithmus soll die minimale Anzahl an Wechseln zwischen den Energieflächen bestimmen, um eine korrekte statistische Verteilung aller Besetzungen der Zustände abzubilden. Sei N eine große Anzahl an Trajektorien, die entweder auf der gelben oder der grünen Fläche stattfinden. Zum Zeitpunkt τ (regularisierte Zeit) nehmen wir an, die Nummer der Trajektorien auf der grünen Fläche sei

$$N_+(\tau) = a_{++}(\tau)N. \quad (4.52)$$

Für die gelbe Fläche gilt analog

$$N_-(\tau) = a_{--}(\tau)N. \quad (4.53)$$

Eine kurze Zeit $\tau + \Delta\tau$ später sei die Wahrscheinlichkeit auf der grünen Fläche zu sein $a_{++}(\tau + \Delta\tau)$ mit $a_{++}(\tau + \Delta\tau) < a_{++}(\tau)$. Die Wahrscheinlichkeit auf der gelben Fläche zu sein sei $a_{--}(\tau + \Delta\tau)$ mit $a_{--}(\tau + \Delta\tau) > a_{--}(\tau)$. Um die korrekte Besetzung der

Energieflächen in diesem Zeitintervall zu behalten, müssen mehr Trajektorien von grün nach gelb wechseln als umgekehrt. Für den Algorithmus betrachten wir den Fall, dass es keine Wechsel von der gelben auf die grüne Fläche und $(a_{++}(\tau) - a_{++}(\tau + \Delta\tau))N$ Wechsel von der grünen auf die gelbe Fläche stattfinden. Da zu Beginn $a_{++}(\tau)$ Trajektorien auf der grünen Energiefläche stattfinden ist die Wahrscheinlichkeit p für einen Wechsel auf die gelbe Fläche gegeben durch

$$p = \frac{(a_{++}(\tau) - a_{++}(\tau + \Delta\tau))}{a_{++}(\tau)} \approx \frac{(\partial_\tau a_{--}(\tau + \Delta\tau))\Delta\tau}{a_{++}(\tau + \Delta\tau)}, \quad (4.54)$$

für kleine Zeiten $\Delta\tau$.

Der Algorithmus ist folgendermaßen aufgebaut: Betrachtet wird eine Trajektorie, die beim i -ten Integrationsschritt auf der grünen Fläche ist. Die Trajektorie wird nun über das Zeitintervall $\Delta\tau$ zum Schritt $i + 1$ integriert. Es wird eine zufällige Zahl ζ generiert, wobei $0 < \zeta < 1$. Ein Wechsel von der grünen auf die gelbe Energiefläche findet statt, wenn die Bedingung

$$\frac{(\partial_\tau a_{--}(\tau + \Delta\tau))\Delta\tau}{a_{++}(\tau + \Delta\tau)} > \zeta, \quad (4.55)$$

erfüllt ist. Umgekehrt findet ein Wechsel von der gelben auf die grüne Fläche findet statt, wenn die Bedingung

$$\frac{(\partial_\tau a_{++}(\tau + \Delta\tau))\Delta\tau}{a_{--}(\tau + \Delta\tau)} > \zeta, \quad (4.56)$$

erfüllt ist. Die Ableitungen $\partial_\tau a_{kk}$ mit $k \in \{+, -\}$ sind durch die Produktregel gegeben als

$$\partial_\tau a_{kk} = (\partial_\tau A_k^*)A_k + A_k^* \partial_\tau A_k. \quad (4.57)$$

Ausformuliert lassen sich für Gleichung (4.57) die vereinfachten Ausdrücke

$$\partial_\tau a_{++} = -2\text{Re} \left(a_{+-}^* \left(c_y^+ \left(\partial_U c_y^- \partial_\tau U + \partial_P c_y^- \partial_\tau P \right) + c_g^+ \left(\partial_U c_g^- \partial_\tau U + \partial_P c_g^- \partial_\tau P \right) \right) \right), \quad (4.58)$$

$$\partial_\tau a_{--} = -2\text{Re} \left(a_{-+}^* \left(c_y^- \left(\partial_U c_y^+ \partial_\tau U + \partial_P c_y^+ \partial_\tau P \right) + c_g^- \left(\partial_U c_g^+ \partial_\tau U + \partial_P c_g^+ \partial_\tau P \right) \right) \right), \quad (4.59)$$

finden, vgl. Referenz [13]. Die Vereinfachungen beruhen im Wesentlichen darauf, dass aufgrund der Orthonormalität der Basis bestimmte Produkte in Gleichung (4.57) verschwinden.

Findet nun ein Wechsel von der grünen auf die gelbe Energiefläche statt, so muss wegen der Energieerhaltung für die restliche Integration der Trajektorie der Impuls angepasst werden. Auf der grünen Fläche gilt

$$\frac{P^2}{2} + W_+(P, U) - 1 = EU^2. \quad (4.60)$$

Der Impuls muss so angepasst werden, dass von nun an bei festen E und U der Ausdruck

$$\frac{P^2}{2} + W_-(P, U) - 1 = EU^2, \quad (4.61)$$

gilt. Findet zunächst kein Übergang statt, wird die Trajektorie über das nächste Zeitintervall $\Delta\tau$ weiter integriert und erneut überprüft, ob ein Übergang stattfindet. Die Integration der Trajektorie erfolgt so lange, bis die Exzitonen den Bereich gebundener Bewegungen verlassen haben und damit $|U| > U_g$ nach Gleichung (4.9) gilt. Dies ist in Abbildung 4.3 exemplarisch dargestellt. Der Algorithmus wird für verschiedene unabhängige Trajektorien wiederholt und ein Mittelwert aus den gefundenen Lebenszeiten gebildet, um statistisch signifikante Ergebnisse zu erhalten. Tabelle 4.7 zeigt die mit dem Algorithmus bestimmten Lebensdauern der grünen Exzitonenzustände. Sie sind den quantenmechanischen Werten gegenübergestellt. Die Ergebnisse liegen im Großen und Ganzen in der selben Größenordnung, zeigen aber in manchen Fällen eine deutliche Diskrepanz auf. Insbesondere für $\kappa = 0,3$ sind die semiklassisch bestimmten Werte deutlich größer. Tendenziell wächst die semiklassische Lebensdauer mit der Quantenzahl n . Es gibt nur wenige Ausnahmen von diesem Trend. Diese sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Vergleich von 100 Trajektorien noch keine statistisch signifikante Aussage über die Lebensdauer ermöglicht. Auch die größeren Diskrepanzen zwischen den semiklassischen und quantenmechanischen Werten lassen sich darauf zurückführen.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Zeitskala im Konfigurationsraum proportional zu $(n - \frac{1}{2})^3$ skaliert. Nun soll überprüft werden, ob die gefundenen Lebensdauern tatsächlich einer solchen Gesetzmäßigkeit folgen. Wir definieren die Funktion

$$\mathcal{T}_{\text{fit}} = \alpha \left(n - \frac{1}{2} \right)^3, \quad (4.62)$$

mit dem Fitparameter α und verwenden sie als Fitfunktion für unsere quantenmechanischen und semiklassischen Lebensdauern. Dies ist in den Abbildungen 4.4a bis 4.4f dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Lebensdauern im Allgemeinen gut der Gesetzmäßigkeit folgen.

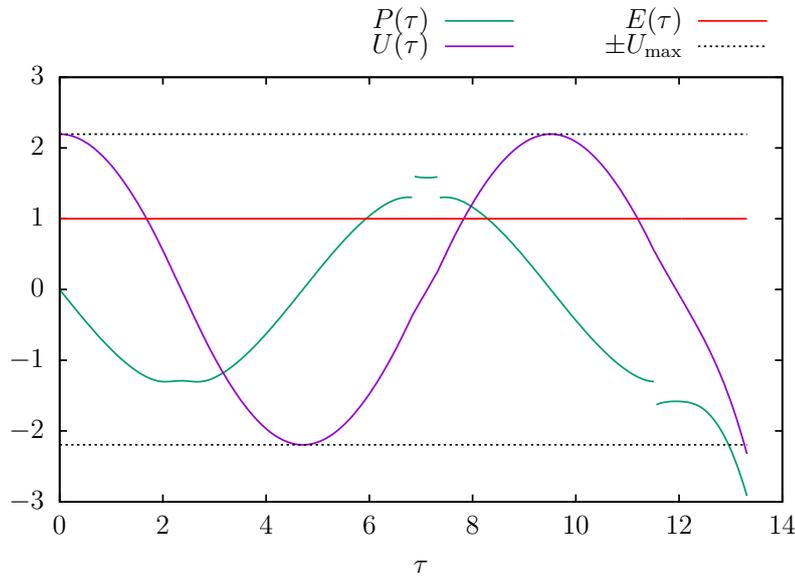
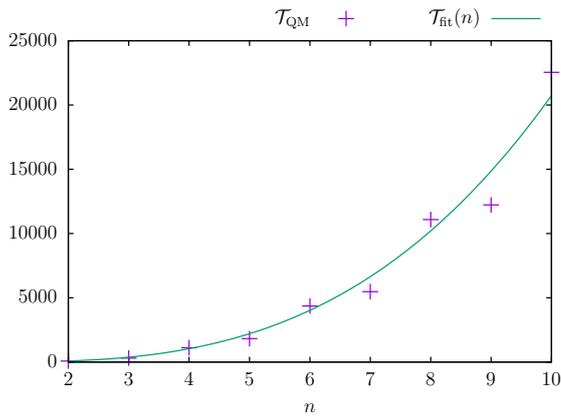


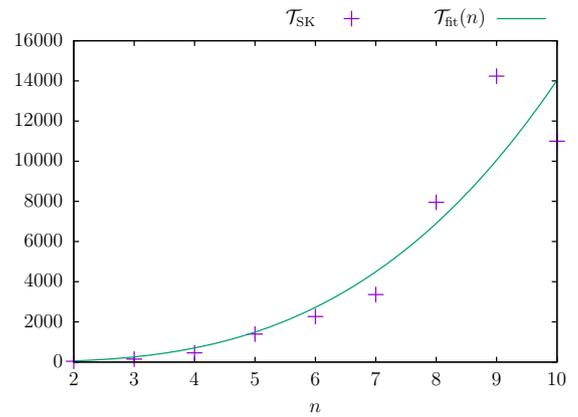
Abbildung 4.3: Beispieltrajektorie für $n = 2$. Die Anpassung des Impulses beim Wechsel der Energiefläche (Sprungstellen) ist deutlich zu erkennen, die Energieerhaltung ist erfüllt. Nach dem endgültigen Wechsel läuft $U(\tau)$ aus dem gebundenen Bereich.

Tabelle 4.7: Vergleich der Lebensdauern der grünen Resonanzen in der Quantenmechanik und der Semiklassik in der physikalischen Zeit t . Die Lebensdauern sind das arithmetische Mittel aus den Lebenszeiten von 100 untersuchten unabhängigen Trajektorien.

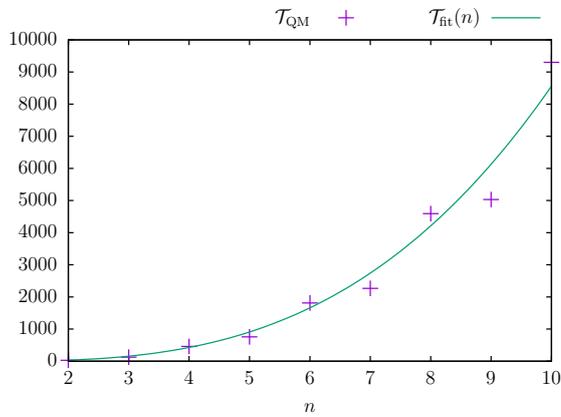
(a) $\kappa = 0,1$			(b) $\kappa = 0,2$			(c) $\kappa = 0,3$		
n	\mathcal{T}_{SK}	\mathcal{T}_{QM}	n	\mathcal{T}_{SK}	\mathcal{T}_{QM}	n	\mathcal{T}_{SK}	\mathcal{T}_{QM}
2	36,65	76,15	2	49,38	27,60	2	42,42	46,53
3	147,05	309,89	3	222,65	126,80	3	324,29	224,21
4	459,28	1108,22	4	1377,01	458,44	4	1057,07	739,53
5	1392,96	1820,78	5	1263,09	758,09	5	3059,44	1298,47
6	2267,25	4360,82	6	2561,94	1812,57	6	8542,58	2882,04
7	3359,79	5477,81	7	4640,50	2267,94	7	17 739,28	3818,68
8	7952,68	11 086,90	8	6934,03	4592,62	8	25 750,12	7230,02
9	14 237,63	12 225,3	9	12 035,62	5031,05	9	52 093,09	8378,7
10	10 996,13	22 540,3	10	14 953,13	9301,89	10	72 388,39	14 540,7



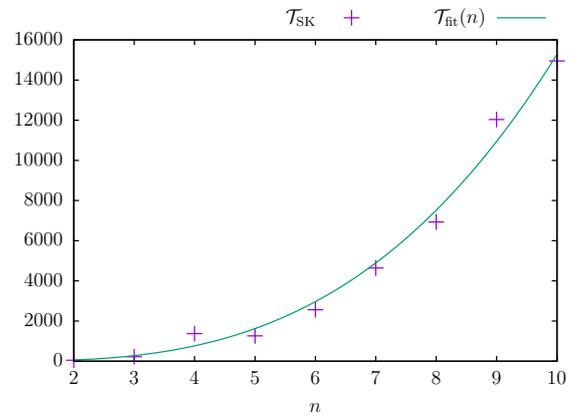
(a) Quantenmechanik, $\kappa = 0,1$, $\alpha = 24,1922$.



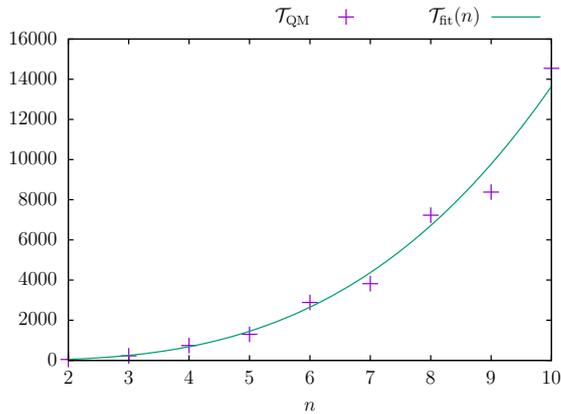
(b) Semiklassik, $\kappa = 0,1$, $\alpha = 16,3676$.



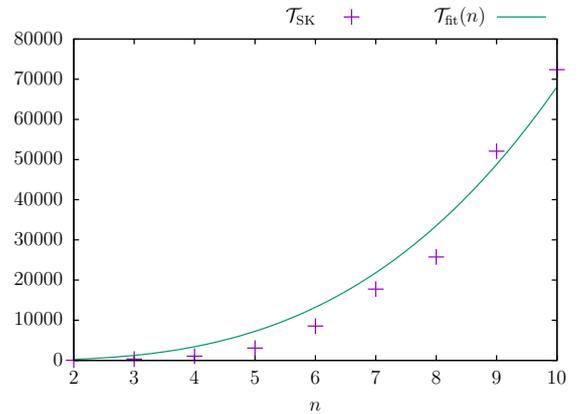
(c) Quantenmechanik, $\kappa = 0,2$, $\alpha = 9,9860$.



(d) Semiklassik, $\kappa = 0,2$, $\alpha = 17,8209$.



(e) Quantenmechanik, $\kappa = 0,3$, $\alpha = 15,9180$.



(f) Semiklassik, $\kappa = 0,3$, $\alpha = 79,4615$.

Abbildung 4.4: Lebensdauern der grünen Resonanzen im Vergleich mit der Zeitskalierung im Konfigurationsraum. Die Lebensdauern sind gegenüber der Hauptquantenzahl n aufgetragen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein einfaches, eindimensionales Modell für die s -Zustände der gelben und grünen Exzitonenzustände entwickelt, welches die Einflüsse der Bandstruktur durch eine zum Quadrat des Impulses proportionale Kopplung berücksichtigt. In einem quantenmechanischen und einem semiklassischen Ansatz wurden jeweils die Exzitonenergien, sowie die Lebensdauern der ersten 9 grünen Resonanzzustände bestimmt. Für die Exzitonenergien gibt es zwischen den Ansätze eher kleine Abweichungen, die allerdings theoretisch erklärbar sind. Bei den Lebensdauern der grünen Resonanzen gibt es zwischen den Ansätzen größere Diskrepanzen, sie liegen aber in der selben Größenordnung. Die Lebensdauern folgen der theoretischen Zeitskalierung im Konfigurationsraum proportional zu $(n - \frac{1}{2})^3$.

Für die Zukunft sind weitere Untersuchungen der Kopplungsstärke κ interessant, da die Lebensdauern in der Quantenmechanik nicht der intuitiven Erwartung nach mit der Kopplungsstärke schrumpfen. Weiterhin wäre es für den semiklassischen Ansatz interessant, auch Zustände mit noch höheren Hauptquantenzahlen n zu betrachten und zu evaluieren, ob sich die Diskrepanzen zwischen den quantenmechanischen und den semiklassischen Lebensdauern der grünen Zustände verringern und die Semiklassik, wie intuitiv angenommen, eine bessere Beschreibung für Zustände höherer Quantenzahlen bietet als es in der vorliegenden Arbeit der Fall ist. Für diese Untersuchung bietet es sich ebenfalls an, wie in dieser Arbeit angedeutet, nicht nur die s - sondern alle Zustände der Exzitonen in einem vierdimensionalen Oszillatormodell zu berücksichtigen, um so bessere Ergebnisse zu erzielen. Systematisch ist zu erkennen, dass die semiklassischen Lebensdauern größer als die quantenmechanischen sind. Wenn nur Anteile auf der grünen Energiefläche berücksichtigt werden, so würden sich kürzere Lebensdauern ergeben. Weiterhin wäre es interessant zu überprüfen, ob sich mit dem Formalismus Energiekorrekturen durchführen lassen, die für eine kleinere Diskrepanz zwischen semiklassischen und quantenmechanischen Energieeigenwerten führen. In der Semiklassik wurden zum Bestimmen der Lebensdauern jeweils 100 unabhängige Trajektorien betrachtet. In Zukunft könnte man noch mehr Trajektorien vergleichen, um auf statistisch signifikantere Ergebnisse zu kommen.

A Exziton-Hartee-Einheiten

In vielen Bereichen der Physik bietet es sich an, ein spezielles Einheitensystem zu wählen, um Gleichungen und Berechnungen einfacher zu gestalten. Hartee schlug 1928 ein Einheitensystem vor, das auf den Eigenschaften des Elektrons im Wasserstoffatom basiert und atomphysikalische Berechnungen erleichtern sollte [24]. In Hartree-Einheiten werden physikalische Größen durch Naturkonstanten ausgedrückt. Die Basis bilden die Anpassungen

$$e = m_0 = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1. \quad (\text{A.1})$$

Für das wasserstoffartige Exzitonmodell müssen diese Definitionen noch weiter angepasst werden, da sich die effektiven Massen von Elektron und Loch von der Masse m_0 eines freien Elektrons unterscheiden und die Permittivität des Materials berücksichtigt werden muss [8, 17]. Den Exziton-Hartee-Einheiten [7] liegen die Modifikationen

$$e = \mu = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} = 1, \quad (\text{A.2})$$

zu Grunde. Für das in dieser Arbeit betrachtete Kupferoxydul sind $\mu = 3,288 \cdot 10^{-31}$ kg und $\epsilon = 7,5$ [8]. In Tabelle A.1 sind die Umrechnungen von Exziton-Hartee-Einheiten für Kupferoxydul in SI-Einheiten und von Hartee-Einheiten in SI-Einheiten angegeben.

Tabelle A.1: Umrechnungsfaktoren für Exziton-Hartree-Einheiten ($\mu = 2,77$, $\varepsilon = 7,5$) und Hartree-Einheiten ($\mu = 1$, $\varepsilon = 1$) in SI-Einheiten.

Größe	Exziton-Hartree-Einheit	SI (Exziton)	SI (H-Atom)
Ladung q	e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse m	$m_0\mu^{-1}$	$3,288 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Drehimpuls L	\hbar	$1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	$1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Länge r	$a_{\text{exc}} = \varepsilon\mu 4\pi\varepsilon_0\hbar^2 m_0^{-1} e^{-2}$	$1,099 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	$0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Impuls p	$\hbar a_{\text{exc}}^{-1}$	$9,593 \cdot 10^{-26} \text{ kgms}^{-1}$	$1,993 \cdot 10^{-24} \text{ kgms}^{-1}$
Energie E	$E_{\text{h}} = \hbar^2 \mu a_{\text{exc}}^{-2} m_0^{-1}$	$1,399 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$4,360 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
Zeit t	$\hbar E_{\text{h}}^{-1}$	$3,769 \cdot 10^{-15} \text{ s}$	$2,419 \cdot 10^{-17} \text{ s}$

B Materialparameter von Kupferoxydul

Tabelle B.1: Einige wichtige Materialparameter von Kupferoxydul.

Parameter	Wert	Referenz
Energiebandlücke	$E_G = 2,172\,08\text{ eV}$	[4]
Elektronenmasse	$m_e = 0,99m_0$	[25]
Lochmasse	$m_h = 0,58m_0$	[25]
Spin-Bahn-Kopplung	$\Delta = 0,134\text{ eV}$	[18]
Dielektrizitätskonstante	$\varepsilon = 7,5$	[25]

C Konvergenzverhalten der quantenmechanischen Berechnungen

Bei numerischen Berechnungen muss immer überprüft werden, wie gut die Werte gegen mögliche, theoretisch vorhergesagte Werte konvergieren. Für den Fall des in dieser Arbeit vorkommenden verallgemeinerten Eigenwertproblems sind die theoretischen Vorhersagen durch die Gleichungen (3.24) und (3.25) gegeben. Für den Fall $\kappa = 0$ wird die Konvergenz angepasst und anschließend überprüft, ob der Konvergenzparameter auch für eine nicht verschwindende Kopplung zu einer zufriedenstellenden Konvergenz führt.

Wie den Gleichungen (3.9) und (3.10) zu entnehmen ist, enthält das generalisierte Eigenwertproblem (3.17) die Kreisfrequenz ω als Faktor. Mittels dieses Parameters lässt sich die Konvergenz steuern, indem wir einen Wert vorgeben. Die Energien (3.24) und (3.25) hängen über die Gleichungen (2.37) und (2.38) mit der Kreisfrequenz zusammen. Als Konvergenzreferenz wird die gelbe Serie gewählt. Aus den Gleichungen (2.37) und (3.24) ergibt sich für ω als Konvergenzparameter für $\kappa = 0$ die Vorschrift

$$\omega = \frac{1}{n - \frac{1}{2}}. \quad (\text{C.1})$$

In dieser Arbeit sind die unteren Energiezustände von Interesse, weswegen die Konvergenz derer betrachtet wird. Für $n = 1$ ergibt sich logischerweise die beste Konvergenz für den Grundzustand und darüber hinaus eine ausgesprochen gute Konvergenz für die weiteren unteren Zustände.

Weitere Parameter, die die Konvergenz beeinflussen, sind die Basisgröße N und die Kopplung κ . Mit N steigt die Genauigkeit der Werte. Für ein wachsendes κ wird es allerdings immer schwieriger, die Diagonalisierung in der Oszillatorbasis zur Konvergenz zu bringen, da die Kopplung ab einem gewissen Punkt dominiert und die Basis an sich für den Fall dominanter Oszillatorterme ausgelegt ist. Durch Variation von ω und N lässt sich auch noch Konvergenz für etwas größere κ erzielen. Im Zuge dieser Arbeit wurden ω und N nach der Untersuchung der Konvergenz für verschiedene Werte fest gewählt.

D Farbskalierung für die quantenmechanischen Plots

Wird das verallgemeinerte Eigenwertproblem (3.17) gelöst, so sind die Eigenwerte E_i nicht nach gelber und grüner Serie geordnet. Man erhält für die Basisgröße N jeweils N Eigenwerte zur gelben und zur grünen Serie, die zwar nach Größe, aber nicht nach ihrer Zugehörigkeit zu den Serien geordnet sind. Um sie den Serien zuzuordnen bedienen wir uns der Eigenvektoren. Sei $|\psi_i\rangle$ der normierte Eigenzustand zum Energieeigenwert E_i . Wir führen den Vektor \mathbf{C} ein, dessen Einträge C_i , genauer gesagt $\text{Re}(C_i)$, ein Maß für die Farbe des Zustands $|\psi_i\rangle$ sind. Für die Komponenten gilt

$$C_i = \sum_{j=1}^N (|\psi_i\rangle_j)^2, \quad (\text{D.1})$$

wobei j der Zählindex über die Komponenten des Zustands $|\psi_i\rangle$ ist. Es ist $\text{Re}(C_i) \in [0, 1]$. Für die Farbskala verläuft der Farbgradient für 0 nach 1 von grün nach gelb. Für den Fall $\kappa = 0$ ist entweder $\text{Re}(C_i) = 0$ für grüne Zustände oder $\text{Re}(C_i) = 1$ für gelbe Zustände. Für eine nicht verschwindende Kopplung besitzt jeder Zustand einen gelben und einen grünen Anteil. Diese erhalten also eine Farbton zwischen grün und gelb im Gradienten. Für unsere Untersuchungen zählen wir die Zustände mit $\text{Re}(C_i) < 0,5$ zur grünen Serie und die Zustände mit $\text{Re}(C_i) > 0,5$ zur gelben Serie, die, wie zuvor ausgeführt, dann einen gelb-grün-Ton in der Farbskala aufweisen.

Literatur

- [1] J. Frenkel. „On the Transformation of light into Heat in Solids. I“. In: *Physical Review* 37.1 (1. Jan. 1931), S. 17–44. DOI: [10.1103/PhysRev.37.17](https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.17).
- [2] Gregory H. Wannier. „The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals“. In: *Physical Review* 52.3 (1. Aug. 1937), S. 191–197. DOI: [10.1103/PhysRev.52.191](https://doi.org/10.1103/PhysRev.52.191).
- [3] E.F. Gross und I.A. Karryjew. „The optical spectrum of the exciton“. In: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 84 (1952).
- [4] T. Kazimierczuk, D. Fröhlich, S. Scheel, H. Stolz und M. Bayer. „Giant Rydberg excitons in the copper oxide Cu_2O “. In: *Nature* 514.7522 (Okt. 2014), S. 343–347. ISSN: 1476-4687. DOI: [10.1038/nature13832](https://doi.org/10.1038/nature13832).
- [5] Patric Rommel, Patrik Zielinski und Jörg Main. „Green exciton series in cuprous oxide“. In: *Physical Review B* 101.7 (28. Feb. 2020), S. 075208. DOI: [10.1103/PhysRevB.101.075208](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.075208).
- [6] Patric Rommel. „Theory of yellow and green excitons in cuprous oxide with emphasis on correction terms and external fields“. Doctoral Thesis. 2022. DOI: [10.18419/opus-12357](https://doi.org/10.18419/opus-12357).
- [7] Frank Schweiner. „Theory of excitons in cuprous oxide“. Doctoral Thesis. 2017. DOI: [10.18419/opus-9483](https://doi.org/10.18419/opus-9483).
- [8] Jan Ertl. „Adiabatic approximation for the dynamics of magnetoexcitons in Cu_2O “. Master Thesis. 2019. DOI: [10.18419/opus-10647](https://doi.org/10.18419/opus-10647).
- [9] Jan Ertl, Patric Rommel, Michel Mom, Jörg Main und Manfred Bayer. „Classical and semiclassical description of Rydberg excitons in cuprous oxide“. In: *Physical Review B* 101.24 (22. Juni 2020), S. 241201. DOI: [10.1103/PhysRevB.101.241201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.241201).
- [10] W. P. Reinhardt. „Complex Coordinates in the Theory of Atomic and Molecular Structure and Dynamics“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 33.1 (Okt. 1982), S. 223–255. ISSN: 0066-426X, 1545-1593. DOI: [10.1146/annurev.pc.33.100182.001255](https://doi.org/10.1146/annurev.pc.33.100182.001255).

- [11] Nimrod Moiseyev. „Quantum theory of resonances: calculating energies, widths and cross-sections by complex scaling“. In: *Physics Reports* 302.5 (1. Sep. 1998), S. 212–293. ISSN: 0370-1573. DOI: [10.1016/S0370-1573\(98\)00002-7](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(98)00002-7).
- [12] Y. K. Ho. „The method of complex coordinate rotation and its applications to atomic collision processes“. In: *Physics Reports* 99.1 (1. Okt. 1983), S. 1–68. ISSN: 0370-1573. DOI: [10.1016/0370-1573\(83\)90112-6](https://doi.org/10.1016/0370-1573(83)90112-6).
- [13] John C. Tully. „Molecular dynamics with electronic transitions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 93.2 (15. Juli 1990), S. 1061–1071. ISSN: 0021-9606, 1089-7690. DOI: [10.1063/1.459170](https://doi.org/10.1063/1.459170).
- [14] E. Stiefel und P. Kustaanheimo. „Perturbation theory of Kepler motion based on spinor regularization.“ In: *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 218 (1965), S. 204–219. ISSN: 0075-4102; 1435-5345/e.
- [15] J. Thewes, J. Heckötter, T. Kazimierczuk, M. Aßmann, D. Fröhlich, M. Bayer, M. A. Semina und M. M. Glazov. „Observation of High Angular Momentum Excitons in Cuprous Oxide“. In: *Physical Review Letters* 115.2 (8. Juli 2015), S. 027402. DOI: [10.1103/PhysRevLett.115.027402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.027402).
- [16] George F. Koster, Hrsg. *Properties of the thirty-two point groups*. 3. printing. Cambridge, Mass: M.I.T. Pr, 1969. 104 S. ISBN: 9780262110105.
- [17] Michel Mom. „Klassische Bahnen und Poincaré-Schnitte in Kupferoxydul mittels adiabatischer Näherung für die Dynamik von Exzitonen“. Bachelor Thesis. 2019. DOI: [10.18419/opus-10584](https://doi.org/10.18419/opus-10584).
- [18] Ch. Uihlein, D. Fröhlich und R. Kenklies. „Investigation of exciton fine structure in Cu₂O“. In: *Physical Review B* 23.6 (15. März 1981), S. 2731–2740. DOI: [10.1103/PhysRevB.23.2731](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.2731).
- [19] Matthias Feldmaier. „Untersuchung exzeptioneller Punkte bei Exzitonen in parallelen elektrischen und magnetischen Feldern“. MasterThesis. 2015. DOI: [10.18419/opus-10128](https://doi.org/10.18419/opus-10128).
- [20] Adolf Hurwitz. *Mathematische Werke. Herausgegeben von der Abteilung für Mathematik und Physik der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich*. Bd. 2. Basel: Birkhäuser, 1933.
- [21] Jörg Main. „Das hochangeregte Wasserstoffatom im Magnetfeld und in gekreuzten magnetischen und elektrischen Feldern“. Dissertation. Universität Bielefeld, 1991.
- [22] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu und Franck Laloë. *Quantenmechanik. Band 1*. 5., Auflage. De Gruyter Studium. OCLC: on1112670086. Berlin ; New York: Walter de Gruyter, 2019. 913 S. ISBN: 9783110626001.

-
- [23] Joseph B. Keller. „Corrected Bohr-Sommerfeld quantum conditions for nonseparable systems“. In: *Annals of Physics* 4.2 (1. Juni 1958), S. 180–188. ISSN: 0003-4916. DOI: [10.1016/0003-4916\(58\)90032-0](https://doi.org/10.1016/0003-4916(58)90032-0).
- [24] D. R. Hartree. „The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods“. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24.1 (1928), S. 89–110. ISSN: 1469-8064. DOI: [10.1017/S0305004100011919](https://doi.org/10.1017/S0305004100011919).
- [25] Ulrich Rössler und Junhao Chu, Hrsg. *Numerical data and functional relationships in science and technology. Subvol. C: Group 3, Condensed matter Vol. 44. Semiconductors New data and updates for III - V, II - VI and I - VII compounds / ed. U. Rössler. Authors J. Chu*. Bd. 44. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2010. 484 S. ISBN: 9783540921394.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Menschen danken, die mich auf ihre ganz unterschiedliche und individuelle Art und Weise unterstützt und zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich mich bei allen Mitgliedern des ITP1, insbesondere den Mitglieder der Arbeitsgruppe Main, für die gute Zusammenarbeit bedanken. Ich danke Prof. Dr. Jörg Main für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Möglichkeit meine Bachelorarbeit am ITP1 zu schreiben, für den Einblick in die wissenschaftliche Arbeitsweise im Fachbereich Physik und die vielen interessanten Gespräche. Besonderer Dank geht an Jan Ertl, der nicht nur mich und meine Arbeit betreute, sondern auch immer für gute Arbeitsatmosphäre sorgte und stets für mich zur Verfügung stand, wenn es Unklarheiten gab. Ich bedanke mich bei Dr. Patric Rommel, der mir bei Schwierigkeiten auch oft zur Seite stand und mit Jan und mir physikalische und auch andere Diskussionen führte. Außerdem danke ich Frau Monika Bund, die mich in organisatorischen Dingen unterstützte und mit mir viele interessante und tolle Gespräche führte, die ich stets sehr genoss.

Ganz besonders möchte ich mich bei Frau Dr. Helga Kumrić bedanken, die mich fast durch mein gesamtes Studium hindurch begleitete, mich in jeglicher Hinsicht unterstützte und so wesentlich dazu beitrug, dass ich überhaupt bis hierhin gekommen bin.

Auch meine Freunde dürfen hier nicht unerwähnt bleiben. Danke für alles, was wir zusammen erleben. Danke, dass ihr auch in schwierigen Zeiten an meiner Seite steht. Danke für eine gute Zeit.

Last but not least, möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Der größte Dank, den ich aussprechen kann, geht an meine Mutter dafür, dass sie mir dieses Studium überhaupt erst ermöglicht. Sie unterstützt mich immer und ich kann mich stets auf sie verlassen. Ich bedanke mich bei meinem Vater dafür, dass er mich zu seinen Lebzeiten immer ermutigte, meinen Leidenschaften und Interessen nachzugehen und dafür, dass er der Erste war, der mir die Naturwissenschaften und die Mathematik nahe gebracht hat.

Erklärung

Ich versichere,

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

Stuttgart, den 8. September 2023

Robin Schleicher