

Elektronische Kopplung und Transferprozesse in Donor-Brücke-Akzeptor-Systemen

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

genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Giuseppe Roccasalvo
aus Kirchheim/Teck

Hauptberichter : Prof. Dr. E. Sigmund
Mitberichter : Prof. Dr. G. Mahler
Tag der mündlichen Prüfung : 30. 03. 2000

Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart

2000

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	v
Kurzfassung	vii
1 Einführung in die Thematik	1
1.1 Womit beschäftigt sich die „Molekulare Elektronik“ ?	1
1.2 Donor-Brücke-Akzeptor-Moleküle	2
1.2.1 Donor/Akzeptor	3
1.2.2 Molekulare Ketten (Brücke)	3
1.3 Kontrolle und experimentelle Szenarien	7
1.4 Ziele und Gliederung der Arbeit	8
2 Modellierung und Hamilton-Operator	11
3 Formalismen	13
3.1 Greensche Funktion und Lifshitz-Formalismus	13
3.2 Effektiver Hamilton-Operator und effektive Greensche Funktion	15
3.2.1 Partitionierung der Schrödinger-Gleichung	15
3.2.2 Partitionierung der Greenschen Funktion	16
3.3 Zeitevolution mittels Greenscher Funktionen	17
4 Beschreibung des zeitabhängigen Elektronentransfers	19
4.1 Zeitentwicklung des abgeschlossenen Systems	21
4.2 Ratenbegriff gemäß der Fermischen Goldenen Regel	23
4.3 Effektives Zwei-Niveau-Modell	25
4.4 Transferprozesse mit Reservoir-Ankopplung	28
4.4.1 Der effektive Hamilton-Operator und die effektive Greensche Funktion	28
4.4.2 Die Selbstenergie des Reservoirs	31
4.4.3 Zeitevolution und Ratenbegriff	32

5	Das Dimersystem mit Reservoirankopplung	37
5.1	Effektiver Hamiltonian und Greensche Funktion	37
5.2	Ideale Reservoirankopplung	39
5.3	Energieabhängige Reservoir-Ankopplung	48
5.4	Quantenmechanische Behandlung des Reservoirs	52
6	Ein archetypisches Donor-Brücke-Akzeptor-Modell	55
6.1	Modell und Hamilton-Operator	55
6.2	Nächste-Nachbar(NN)-Wechselwirkung	56
6.3	Elektronische Kopplung	62
6.4	Transferrate	64
6.4.1	Vollsymmetrisches System	64
6.4.2	Symmetrisches System	65
6.4.3	Asymmetrien	69
6.5	Direkte versus indirekte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung	71
6.6	Zusätzliche Wechselwirkungen	72
7	Die Übernächste-Nachbar(NNN)-Wechselwirkung	75
7.1	Motivation der NNN-Wechselwirkung	75
7.2	Abgeschlossenes DBBBA-System	76
7.3	Elektronische Kopplung	80
7.4	Transferrate	82
8	Kettenlängenabhängigkeit der Transferdynamik	85
8.1	Experimentelle Messungen und theoretische Berechnungen zur elektronischen Kopplung	85
8.2	NN- versus NNN-Wechselwirkung — Einbandmodell	86
8.2.1	Eigenwerte des Brückensystems	87
8.2.2	Elektronische Kopplung	90
8.3	Untersuchungen mittels Reservoir-Ankopplung	99
9	Vergleich verschiedener Brückenmodellierungen	107
9.1	Modellierungen	107
9.2	Dyadensystem (Donor-Brücke-System)	108
9.3	DBA-System (Triadensystem)	112
9.4	Elektronische Kopplung	114
10	Zusammenfassung und Ausblick	117
A	Residuenmethode für das Dimer-Reservoir-Problem	123
A.1	Ideale Reservoirankopplung	123
A.1.1	Allgemeiner Fall $\Delta\varepsilon_{da} \neq 0$	124
A.1.2	Symmetrischer Fall $\Delta\varepsilon_{da} = 0$	125

A.2	Modifizierte Reservoir-Ankopplung	126
B	Analytische Details zum DBBA-Modell	127
B.1	Transformation auf gerade und ungerade Basiszustände	127
B.2	Entwicklungen zum DBBA-System	128
C	Rekursionsformeln zur elektronischen Kopplung	131
C.1	NNN-Wechselwirkung	131
C.2	NN-Wechselwirkung	132
D	Lösung der Differenzgleichungen	133
D.1	Lineare homogene Differenzgleichungen mit konstanten Koeffizienten	133
D.2	Lineare Differenzgleichungssysteme 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten	134
D.3	NNN-Wechselwirkung	135
D.3.1	Berechnung von $\mathcal{F}_{\mathbf{N}-1}$	135
D.3.2	Berechnung von $\mathcal{D}_{\mathbf{N}}$	138
D.4	NN-Wechselwirkung	141
E	Matrixelemente der Greenschen Funktionen	143
E.1	Lineare Kette mit zyklischen Randbedingungen	143
E.2	Zusammengesetzte Systeme	143
E.2.1	Dyadensystem	144
E.2.2	Triadensystem	144
	Literaturverzeichnis	145

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

NN	Nächster-Nachbar
NNN	Übernächster-Nachbar
D, A, B, R	Indizes für Donor, Akzeptor, Brücke, Reservoir
DBA	Donor-Brücke-Akzeptor
VONS	vollständiges Orthonormalsystem
PDOS	partielle Zustandsdichte
$ d\rangle, b_i\rangle, a\rangle, r_m\rangle$	Donor-,Brücken-,Akzeptor-Orbitale, Reservoir-Zustände
t_d, t_b, t_a	diverse NN-Transferparameter im DBA-System
t_{bb}	NNN-Transferparameter
v_{ad}	direkter Donor-Akzeptor-Transferparameter
γ	Reservoir-Kopplungsparameter
\sim	auf den Transferparameter t_b skalierte Größen
$\varepsilon_d, \varepsilon_b, \varepsilon_{b_i}, \varepsilon$	Orbital-Energien
$\Delta\varepsilon_b := \varepsilon_b - \varepsilon$	auf die Donor/Akzeptorenergie bezogene Brückenenergie
$\Delta\varepsilon_{da} := \varepsilon_d - \varepsilon_a$	Energiedifferenz zwischen Donor- und Akzeptororbital
$\Delta\varepsilon_{bd} := \varepsilon_b - \varepsilon_d$	Energiedifferenz zwischen Brücken- und Donororbital
$\Delta\varepsilon_{ba} := \varepsilon_b - \varepsilon_a$	Energiedifferenz zwischen Brücken- und Akzeptororbital
E_t	Tunnelenergie
E_p	(komplexe) Eigenwerte oder Pole E_p
α_p, β_p	Realteil bzw. Imaginärteil von E_p
$f_{pp'}$	(komplexe) Fourierkoeffizienten
N_{DBA}, N, N_r	Zahl der Orbitale/Zustände im DBA-, Brücken- und Reservoir-System
$\hat{H}_{\text{DBA}}, \mathbf{H}_{\text{DBA}}$	Hamilton-Operator/Matrix des DBA-Systems
$\hat{H}_{\text{DA}}, \mathbf{H}_{\text{DA}}$	Hamilton-Operator/Matrix des Donor-Akzeptor-Systems
$\hat{H}_{\text{B}}, \mathbf{H}_{\text{B}}$	Hamilton-Operator/Matrix des Brücken-Systems
$\hat{H}_{\text{R}}, \mathbf{H}_{\text{R}}$	Hamilton-Operator/Matrix des Reservoir-Systems
$\hat{H}_{\text{Dimer}}, \mathbf{H}_{\text{Dimer}}$	Hamilton-Operator/Matrix des Dimer-Systems
$\hat{H}_{\text{DBBA}}, \mathbf{H}_{\text{DBBA}}$	Hamilton-Operator/Matrix des DBBA-Systems
$\hat{H}_{\text{DBBBA}}, \mathbf{H}_{\text{DBBBA}}$	Hamilton-Operator/Matrix des DBBBA-Systems
$\hat{H}_{\text{PP}}^{\text{eff}}, \mathbf{H}_{\text{PP}}^{\text{eff}}$	effektiver Hamilton-Operator/Hamilton-Matrix im P-Unterraum

\hat{I}	Einheitsoperator
\hat{P}, \hat{Q}	Projektionsoperatoren
\hat{G}	Greenscher Funktionsoperator
$\hat{G}_{PP}^{\text{eff}}$	effektiver Greenscher Funktionsoperator im P-Unterraum
$\Sigma(E)$	Selbstenergie des Reservoirs
τ	Lebensdauer im D(B)A-System
κ_{R}	Transferrate nach der Reservoirmethode
$\mathcal{D}_N, \mathcal{F}_N, \mathcal{K}_N, \mathcal{L}_N,$	Determinanten
$H_{\text{ad}}^{\text{eff}}$	effektive elektronische Kopplung zwischen Donor und Akzeptor
D_F, D_D	Diskriminanten
$x = \frac{\varepsilon_b - E(t)}{2t_b}$	dimensionsloser Parameter für die (Tunnel)Energie
λ_i	Wurzeln der charakteristischen Gleichungen (zu den Differenzgleichungen)
$P_{kd}(t)$	Besetzung(swahrscheinlichkeit) des Orbitals k

Kurzfassung

Transferprozesse elektronischer und/oder vibronischer Anregungen in sogenannten Donor–Brücke–Akzeptor(DBA)–Molekülen werden in jüngster Zeit in zunehmendem Maße sowohl auf experimenteller als auch auf theoretischer Seite untersucht. Eine wichtige Bedeutung kommt derartigen Molekülstrukturen beim Design von funktionellen Einheiten in der Molekularen Elektronik zu, die u.a. das Ziel verfolgt, Ladung oder Energie unter kontrollierbaren Bedingungen zwischen unterschiedlichen Zuständen eines „molekularelektronischen Bauelementes“ zu transferieren. Theoretische Modelle ermöglichen in diesem Zusammenhang Vorhersagen zur Abhängigkeit von Transferprozessen im Hinblick auf unterschiedliche chemische Strukturelemente (Kopplungsparameter, Bindungstypen, Orbitalenergie-Konstellationen), wodurch gezielt Abschätzungen über die praktische Verwendbarkeit von Molekülsystemen angestellt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein besonderer Augenmerk auf die Übernächste-Nachbar(NNN)-Wechselwirkung in kettenartigen Brückensystemen geworfen, der eine wichtige Bedeutung, z.B. bei der Molekülklasse der Alkane [105] aufgrund der zickzackartigen Struktur, zukommt. Ferner beinhalten Theorien jenseits des Hückel-Modells (z.B. die Extended-Hückel-Theorie [37] oder semiempirische Hamilton-Operatoren [119]) Hamilton-Matrixelemente, die über die Nächste-Nachbar(NN)-Wechselwirkung hinausgehen. Deshalb wird das auf die NN-Wechselwirkung beschränkte McConnel-Modell [69, 86] auf die NNN-Wechselwirkung erweitert.

Methodisch wird die Transferrate näherungsweise durch die Reduktion auf ein effektives Zwei-Niveau-System und „exakt“ durch explizite Reservoirankopplung [86] berechnet. Letztere Methode wird mit Hilfe des Greenschen-Funktions(GF)-Formalismus [12, 131] auf Pole beliebiger Ordnung und beliebiger (energieabhängiger) Reservoirankopplung verallgemeinert. Anhand des Dimer-Systems, das den einfachsten Prototyp eines gekoppelten Donor-Akzeptor-Moleküls darstellt, wird der GF-Formalismus für zwei unterschiedliche Reservoirankopplungen studiert. Ferner weist die kontinuumstheoretische Behandlung des Reservoirs quantitative Übereinstimmung mit einer quantenmechanischen Vergleichsrechnung auf.

Mittels zweier archetypischer Modelle wird der Einfluß verschiedener Parameterszenarien (NN- versus NNN-Wechselwirkung, unterschiedliche Orbitalenergie-Konstellationen) auf die Transferdynamik von DBA-Systemen herausgearbeitet. Die qualitativen Eigenschaften dieser Modelle sind einerseits resonanzartige Überhöhungen und andererseits antiresonanzartige Minima in der elektronischen Kopplung bzw. Transferrate. Ersteres tritt im Tunnelregime in der Nähe der Brückeneigenwerte auf, wohingegen letzteres Verhalten durch quantenmechanische Interferenzeffekte bei mehr als einem möglichen Transferpfad (NNN-Wechselwirkung) zustande kommt.

Betrachtet man die Abhängigkeit der Transferrate von der Anzahl der Monomereinheiten der Brücke, so können bereits kleine NNN-Wechselwirkungen im Zusammenspiel mit der NN-Wechselwirkung nichtmonotone Effekte hinsichtlich der monoton fallenden Abstandsgesetze bei reiner NN-Wechselwirkung bewirken.

Kapitel 1

Einführung in die Thematik

1.1 Womit beschäftigt sich die „Molekulare Elektronik“ ? — Definition und Historie

Die Beantwortung dieser Frage ist nicht so einfach, zumal die Molekulare Elektronik kein streng definiertes Wissenschaftsgebiet ist, sondern eine Reihe von verschiedenen Disziplinen (wie die organische Chemie sowie die Molekül- und Festkörperphysik) umfaßt und sich in verschiedenen Ländern unterschiedlich entwickelt hat [5].

In dieser Arbeit ist Molekulare Elektronik definiert als Erweiterung der herkömmlichen Halbleiter-Elektronik auf (organische) Moleküle und molekulare Funktionseinheiten unter Ausnutzung der spezifischen Eigenschaften von molekularen Substanzen [32]. Konkreter formuliert läßt sich die Molekulare Elektronik als eine Konzeption begreifen, mit der Information verarbeitet, transportiert und gespeichert wird auf (sub)nanometer-skalierten Systemen wie einzelnen Atomen und Molekülen bzw. (synthetisch) zusammengesetzten molekularen Funktionseinheiten. Als Informationsträger fungieren mikroskopische (Quasi-)Teilchen wie Elektronen, Protonen, Exzitonen, intra- und intermolekulare (Elementar-)Anregungen, die den Gesetzen der Quantenmechanik unterliegen.

Die Vorteile einer Molekularen Elektronik im obigen Sinne liegen auf der Hand. Zum einen erlaubt sie eine weitere Miniaturisierung gegenüber den auf Silizium basierenden Bauelementen, denn der Ultrafeinstrukturierung der Halbleiter-Nano-Elektronik sind physikalische und technologische Grenzen [104] gesetzt: Quantenphänomene wie der Tunneleffekt wirken sich hinderlich aus beim Erreichen immer kleinerer Dimensionen. Begrenzend erweisen sich auch die nicht geringe Energiedissipation sowie unerwünschte Dotierungseffekte [108]. Zum anderen ermöglicht eine auf Molekülen basierende Elektronik eine große Vielfalt und Kombinierbarkeit von verschiedenen Molekülen durch das große Synthetisierungspotential der (organische) Chemie, die eine gezielte Veränderung von physikalischen und chemischen Eigenschaften gewährleistet.

Um elektronische Bauteile aus Molekülen und molekularen Funktionseinheiten aufzubauen, werden die Grundelemente wie Schalter, Drähte sowie Speicher auf molekularer Ebene benötigt. Dazu finden sich in der Literatur eine Vielzahl von Systemen [42, 63, 95, 96, 103,

104, 107, 109, 111, 133]. Hervorgehoben seien besonders der erste Vorschlag für einen molekularen Verstärker, den A. Aviram und M. Ratner im Jahre 1974 [1] gemacht haben sowie F.L. Carter, auf den die ersten beiden Konferenzen in den achtziger Jahren [9] über „*Molecular Electronic Devices*“ zurückgehen.

Auch an der Universität Stuttgart widmete sich in den Jahren von 1986 bis 1997 ein Sonderforschungsbereich (SFB 329) den „Physikalischen und chemischen Grundlagen der Molekularelektronik“, der sich das Ziel gesetzt hatte, die Möglichkeiten einer Molekularelektronik im Sinne einer Weiterführung und Ergänzung einer Nanoelektronik bzw. -optik zu erforschen. Dieses Vorhaben wurde in interdisziplinärer Zusammenarbeit angegangen, bei dem Arbeitsgruppen aus der Chemie, der theoretischen und experimentellen Physik involviert waren. Es wurden Arbeiten von grundlegendem Charakter zur molekularen Informationsspeicherung und -verarbeitung durchgeführt sowie die Informationsübertragung und Entwicklung von molekularen Funktionseinheiten aufgezeigt. Ein besonderes Augenmerk lag auch auf der Erforschung der Molekularelektronik in einer geeigneten Peripherie optischer oder elektrischer Natur. Dazu wurden Untersuchungen zu organischen Molekülsystemen und Halbleiter bzw. Festkörperoberflächen mit Hilfe von Rastersondenmethoden durchgeführt. Es konnte insbesondere gezeigt werden, daß die Molekulare Elektronik keinen wissenschaftlich spekulativen Charakter besitzt, sondern es zeichneten sich im Gegenteil eine Reihe von praktischen Anwendungsmöglichkeiten ab. Es sei an dieser Stelle stellvertretend die Synthese von organischen Supermolekülsystemen (des Typus Donor-Brücke-Akzeptor) und der experimentelle Nachweis des Energie- und Ladungstransfer in derartigen Systemen [104, 135] genannt.

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen des SFBs 329 innerhalb des Teilprojekts B4, „Theoretische Modelle zur Informationsübertragung in molekularen Systemen“, unter der Leitung von Prof. Dr. E. Sigmund angefertigt worden. Es wurden in diesem Projekt intensive Studien zu den auf mikroskopischer Ebene ablaufenden, quantenmechanischen Prozessen, die für die Informationsverarbeitung und -Speicherung notwendig sind, durchgeführt sowie intramolekulare dynamische Prozesse auf Modell- und quantenchemischer Ebene für experimentell untersuchte Systeme des SFBs 329 aufgeklärt [14, 27, 35, 43].

1.2 Donor-Brücke-Akzeptor-Moleküle

Wichtige molekulare Funktionseinheiten in dem in Abschnitt 1.1 umrissenen Umfeld sind die sogenannten Donor-Brücke-Akzeptor(DBA)-Moleküle. Diese sind gekoppelte Molekülsysteme, die aus drei Teilmolekülen (Donor-, Brücken- und Akzeptor-Molekül) bestehen. Die Zusammensetzung dieser gekoppelten Systeme ist sehr vielfältig und es wurden in den letzten Jahren in vielen Forschungsgruppen weltweit DBA-Verbindungen mit unterschiedlichsten Eigenschaften dargestellt und untersucht [2, 30, 76, 98, 100, 116, 135]. DBA-Moleküle wurden innerhalb des SFB 329 hinsichtlich intramolekularen Energie- und Ladungstransport untersucht sowie auf Schaltmöglichkeiten im Sinne von Unterbrechen bzw. Schließen von Pfaden für die Transferprozesse (Teilprojekt A2/A3, Port/Wolf). Des weiteren wurden diese Systeme auf Informationsspeicherung und -verarbeitung geprüft (Teilprojekt A4, Mehring/Grupp).

Um einen Eindruck von der Vielfalt der DBA-Moleküle zu gewinnen, sind in Abbildung 1.1 einige dieser Systeme veranschaulicht, in denen Elektronen/Ladungs- bzw. Energietransfer experimentell bzw. theoretisch nachgewiesen werden konnte. Die einzelnen Bestandteile (Donor, Brücke, Akzeptor) werden im folgenden kurz charakterisiert.

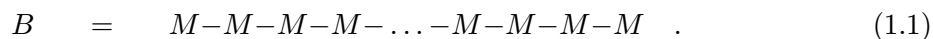
1.2.1 Donor/Akzeptor

Der Donor¹ ist „Ausgangsort“ eines Transferprozesses, der über die Brücke zum „Zielort“ Akzeptor verläuft. Die Präparation bzw. selektive Adressierung des Donors stellt eine notwendige Grundvoraussetzung für den Einsatz von DBA-Systemen im Sinne von funktionellen Moleküleinheiten dar. Sie kann dabei auf optischem oder elektrischem Wege realisiert werden (Abschnitt 1.3). Der Akzeptor bzw. dessen Umgebung muß hingegen so beschaffen sein, daß ein Rücktransfer zum Donor nicht oder nur in geringem Maße stattfinden kann [63], was beispielsweise durch Konformationsänderungen aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung erreicht werden kann (Rekombination versus Ladungstrennung) [104].

Bei der zu transferierenden Größe kann es sich je nach molekularem System um Ladung (Elektron oder Loch) oder (Anregungs-)Energie handeln. Als Donor- bzw. Akzeptorkomponente können organische Moleküle (wie z.B. Anthracen oder Naphthalin bzw. Porphyrin oder Pyridinium) bzw. anorganische Moleküle oder Metalle (wie z.B. Ruthenium) fungieren.

1.2.2 Molekulare Ketten (Brücke)

In diesem Abschnitt wird ein detaillierter Blick auf die „mittlere“ Komponente der DBA-Moleküle geworfen, nämlich auf das Brückenmolekülsystem, das die Donor- mit der Akzeptor-Molekülgruppe chemisch verbindet. Eine große Klasse von Brückensystemen besitzt eine regelmäßige, kettenartige Struktur, die aus einer charakteristischen Moleküleinheit (oder Elementarzelle), auch *Monomer M* genannt, aufgebaut ist, und sich durch die folgende Strukturformel darstellen läßt



Die Verbindungsstriche zwischen den Brückenmonomeren *M* deuten an, daß diese nur eine chemische Bindung zum linken bzw. rechten Monomernachbarn ausbilden. Die molekularen Ketten können am einfachsten anhand ihrer charakteristischen elektronischen Struktur unterschieden werden, und zwar in „gesättigte“ und „ungesättigte“ Systeme. Moleküle, die der letzteren Systemklasse angehören, werden auch als „konjugiert“ bezeichnet. Anhand der beiden einfachsten Stellvertreter, nämlich der Substanzklasse der Alkane ($M : \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2$) (gesättigt) und Polyene ($M : \text{HC} = \text{CH}$) (ungesättigt), werden die Eigenschaften dieser beiden fundamentalen organischen Bindungsklassen erläutert. In Abbildung 1.2 ist die Geometrie der beiden Vertreter veranschaulicht, wie sie für den optimierten Grundzustand mittels

¹Unter Donor ist in diesem Zusammenhang das Donor-Molekül oder der Donor-Zustand auf dem Donor-Molekül gemeint. Für die Begriffe Brücke und Akzeptor gilt analog dieselbe Nomenklatur.

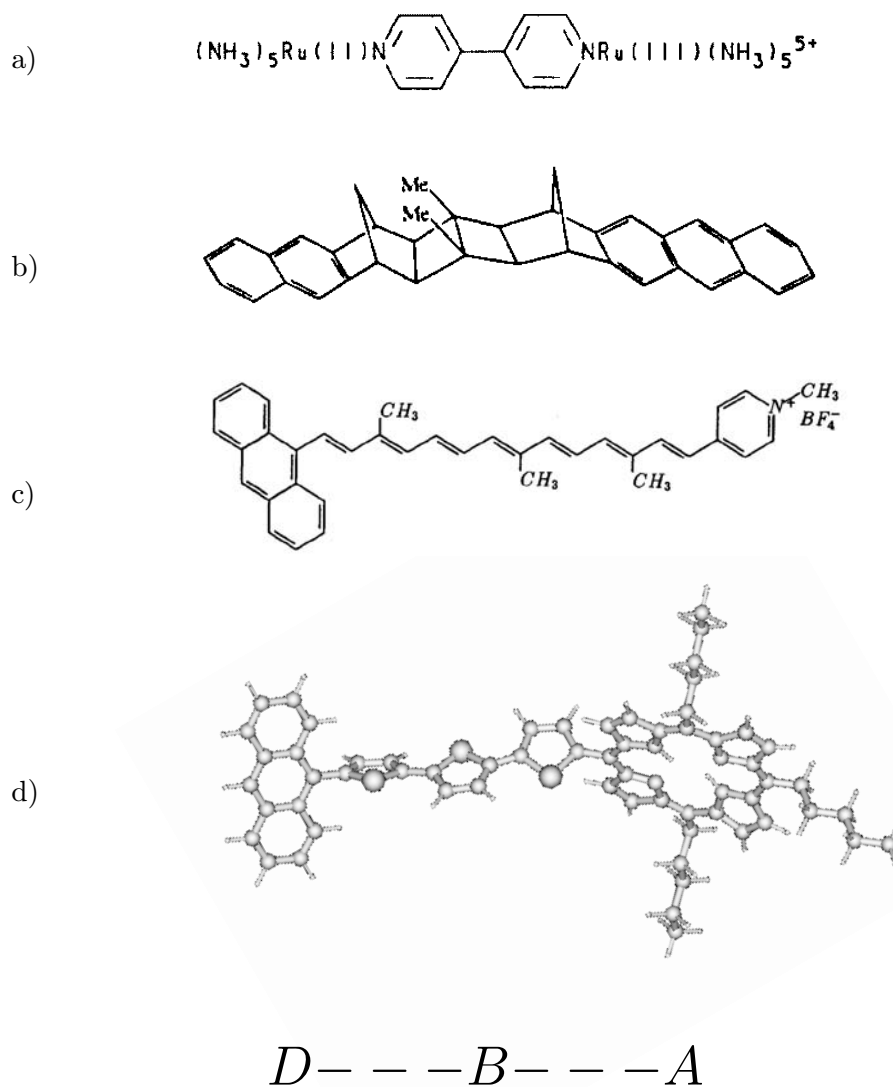
dem Programmpaket MOPAC [117, 118, 119] errechnet wird.

Bei den n-Alkanen liegen die Kohlenstoffatome in sp^3 -Hybridorbital-Konfiguration vor und es resultiert der typische Tetraederwinkel von ca. 109° für die CCH- bzw. CCC-Bindungswinkel. Sie besitzen demnach eine Rotationsmöglichkeit um die Bindungsachse der Kohlenstoffatome, so daß ein relativ flexibles Gerüst vorliegt, und eine Reihe von verschiedenen Konformationen (cis-, trans-Konfiguration, etc.) sind dadurch energetisch begünstigt. Es existieren anderen Molekülklassen, wie z.B. die Oligonorboryle [45, 100], die zwar gesättigte Bindungen aufweisen, aber deren Gerüst im Vergleich zu den n-Alkanen relativ starr ist und damit experimentell besser kontrolliert werden können (siehe auch Abbildung 1.1b)).

Ungesättigte Molekülketten besitzen typischerweise ein relativ großes HOMO-LUMO-Gap², das z.B. für n-Alkane ca. 6 eV und größer ist [125]. Im Vergleich zu den Alkanen ist bei den Polyenen nur noch jeweils ein Wasserstoffatom an die C-Atome gebunden und die Bindungsverhältnisse werden dadurch gänzlich verschieden. Die Kohlenstoffatome besitzen nun eine sp^2 -Hybridorbitalkonfiguration. Dies hat zur Folge, daß die C-C-Bindungen ein planares σ -Grundgerüst (sp^2 -Orbitale) und die dazu orthogonal stehenden π - oder p_z -Orbitale ein delokalisiertes Elektronensystem bilden. Die Molekülstruktur der Polyene ist relativ rigide im Vergleich zu der der n-Alkane. Die Bindungsstruktur besteht aus sich abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen. Das für den tiefsten optische Absorptionsübergang wichtige Gap zwischen HOMO und LUMO ist bei den Polyenen in guter Näherung umgekehrt proportional zur Anzahl der Doppelbindungen [50, 51, 26]. Ungesättigte Moleküle besitzen aufgrund des delokalisierten π -Systems relativ kleine Energielücken zwischen HOMO und LUMO und erlauben niederenergetische Anregungen (im sichtbaren Bereich). Im Grenzfall unendlicher Kettenlänge (Polyacetylen) besitzt das kettenartige System ein endliches Bandgap, das für die trans-Konfiguration ca. 1.4 eV beträgt [106]. Ferner sind konjugierte Moleküle auf chemischen oder elektrochemischen Wege leicht oxidierbar (Lochdotierung) bzw. reduzierbar (Elektroendotierung). Es kann dadurch eine Spin- und Ladungslokalisierung und eine Deformation der Bindungsalternierungsstruktur resultieren (Solitonen und Polaronen) [63, 92, 122]. Den konjugierten Kettenmoleküle wird von daher eine „aktive“ Rolle an Transferprozesse zuteil, weswegen sie auch mitunter als molekulare Drähte bezeichnet werden.

Neben diesen einfachen Bausteinen kann das Brückensystem aber auch aus komplizierteren Molekülen gebildet werden, wie z.B. aus aromatischen (Benzol) oder heterozyklische Monomeren M , wie z.B. Thiophen (Abbildung 1.2.2), deren elektronischen Eigenschaften denen der Polyene in vieler Hinsicht ähnlich sind. Oligothiophene besitzen zudem gegenüber den Polyenen den Vorteil, daß sie bei Bestrahlung in geringerem Maße Isomerisierungstendenzen aufweisen. Darüberhinaus zeichnen sich die Oligothiophen-Verbindungen durch ihre hohe Konjugationsfähigkeit und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten aus [104].

²HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital, LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**Abbildung 1.1:**

Diverse Beispiele für reale Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme.

a) Creutz-Taub-Ion, der bekannteste Vertreter der Systemklasse Metall-(an)organische Brücke-Metall [127].

b) Der Donor Naphthalin ist über die anorganische Bisnorbornyl-Bicyclo-Hexan-Brücke mit dem Akzeptor Anthracen verbunden [100].

c) Pyridinium substituiertes Anthrylpolyen, bei dem ein Ladungstransfer experimentell nachgewiesen wurde [36, 104].

d) Anthracen-Oligothiophen-Porphyrin-Verbindung, in der ein Energietransfer [15, 104] vom Donor zum Akzeptor realisiert wurde. Die räumliche Struktur ist mit Hilfe des Quantenchemie-Programmpakets MOPAC [117, 118, 119] berechnet worden.

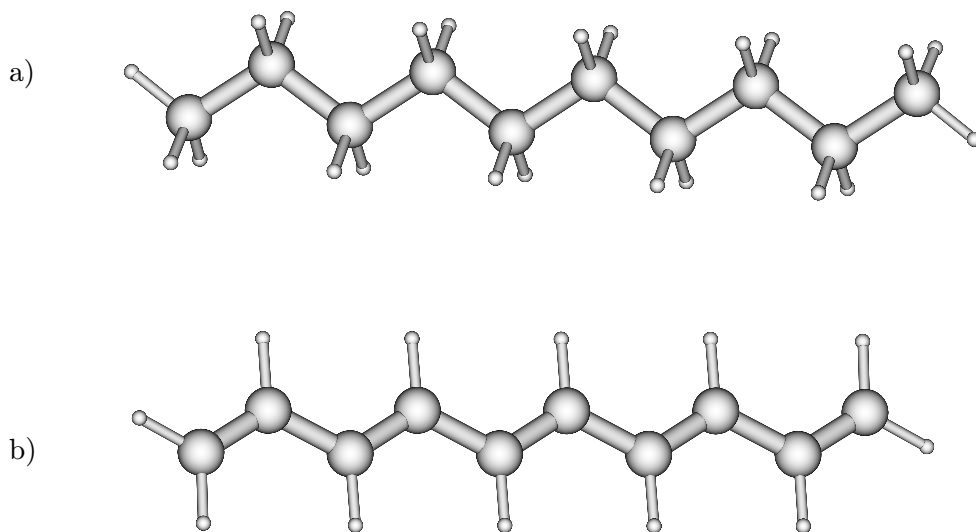


Abbildung 1.2:

Geometrie eines gesättigten (Alkan; Bild a)) und eines ungesättigten (Polyen; Bild b)) Kettenmoleküls mit jeweils 10 C-Atomen in der trans-Konfiguration. Die kleinen Kugeln bezeichnen die H-Atome, die großen die C-Atome.

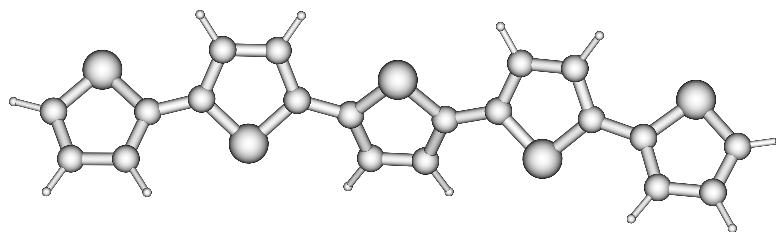


Abbildung 1.3:

Geometrie eines Oligothiophens mit 5 Thiophen-Monomeren. Große Kugeln: Schwefel-Atome; mittlere Kugeln: Kohlenstoffatome; kleine Kugeln: Wasserstoffatome.

1.3 Kontrolle und experimentelle Szenarien

Ein wichtiger Aspekt von dynamischen Abläufen ist deren Kontrolle. Denn erst die Kontrollierbarkeit von molekularelektronischer Dynamik bedeutet auch die Ausnutzung von molekularer Funktion im engeren Sinne. Kontrolle kann dabei durch elektrische oder „optische“ Kontakte eingeführt werden [62].

Eine Hauptschwierigkeit in diesem Zusammenhang ist die Entwicklung einer geeigneten Peripherie, d.h. die Implementation der Moleküle auf ein Substratgitter (Metalle, Halbleiter) in Nanometer-Skala: Ein einzelnes Molekül oder molekularer Komplex ist Schritt für Schritt in geordneter Weise zusammenzufügen, um ein „makroskopisches Bauelement“ zu realisieren [63]. Dazu wurden im SFB 329 Untersuchungen zu den Grenzflächen durchgeführt (Verbindung zwischen organischen Molekülsystemen und Halbleitern/Festkörper-Oberflächen). Als vielversprechendes experimentelles Werkzeug zur Herstellung und Kontrolle von geordneten molekularen Systemen erwies sich die Selbstorganisation von molekularen Strukturen (Self-Assembly-Technik [104, 128]). Eine weitere Methode, die zur Ankopplung von Molekülstrukturen an Oberflächen eingesetzt wurde, war die Langmuir-Blodgett-Technik [89, 104].

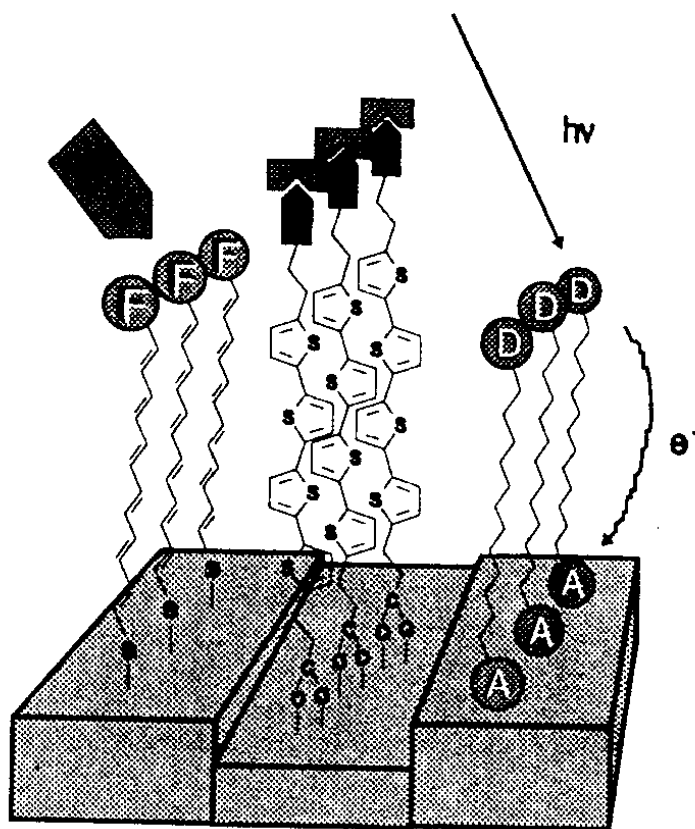


Abbildung 1.4:

Verschiedene Ankopplungs- und Adressierungsszenarien (STM, elektrisch, optisch) von funktionellen Molekülgruppen an Mikrostrukturen schematisch dargestellt (aus [104]).

In Abbildung 1.3 sind die Komponenten von potentiellen molekularelektronischen Bauelementen dargestellt. Die in Aggregaten organisierten funktionellen Moleküle sind dabei, ein- oder beiseitig, an strukturierte Halbleiteroberflächen oder Metallkontakte angekoppelt. Die selektive „Adressierung“ des Donorbausteins könnte dabei elektrisch via STM-Technik [120, 125] oder mittels Elektroden [125] erfolgen. Eine weitere experimentelle Option ist die optische Anregung des Donor-Moleküls. Dies wurde im Rahmen des SFB 329, insbesondere von der Arbeitsgruppe Port/Wolf (Teilprojekte A2/A3), sehr intensiv studiert. Die experimentelle Untersuchungen an den endständig substituierten Kettenmolekülen wurden in (polaren/unpolaren) Lösungsmitteln oder in Festkörpermatrizen, mit den Methoden der optischen Spektroskopie ((transiente) Absorption-, Fluoreszenzspektroskopie) durchgeführt. Es gelang insbesondere die selektive optische Anregung des DBA-Systems am Donor-Molekül und der Nachweis eines im Subpikosekundenbereich stattfindenden intramolekularen Energie/Ladungs-Transferprozesses zum Akzeptormolekül. Die mit Endgruppen substituierten Polyen-Systeme wurden auf experimenteller Seite von S. Maier [64], N. Holl [39], G. Quapil [82] sowie T. Hirsch [36] erforscht. Die Experimente zu den Donor/Akzeptor-substituierten Oligothiophenen führten P. Emele [15] sowie D. Meyer [71] durch.

Theoretische Beiträge zur elektronischen Struktur und den Transferphänomenen in diesen Systemen wurden durch die Teilprojekte B4 bzw. D6 geliefert von B. Heine [35], P. Gribo [27] sowie G. Isenmann [43]. Quantenchemische Rechnungen (MOPAC, QCFF/Pi) zur elektronischen Struktur, zu den Absorptions- und Fluoreszenzspektren von (endständig substituierten) Oligothiophenen sowie zu strahlenden und strahlungslosen Deaktivierungsraten in organischen Molekülen wurden von K. Elsässer bereitgestellt [13, 14].

1.4 Ziele und Gliederung der Arbeit

Den Donor/Akzeptor-substituierten Kettenmolekülen kommt eine wichtige Rolle als molekulare Funktionseinheiten zu. Selektive Adressierbarkeit des Donors kann zu einem gezielten Transferprozeß des Informationsträgers Ladung (Elektron, Loch) oder (Anregungs-)Energie über die energetischen Zustände der Brücke auf den Akzeptor führen. Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Realisierungsmöglichkeiten von DBA-Molekülen ist von theoretischer Seite ein Formalismus zur Charakterisierung des Transferprozesses zu entwickeln, der die Behandlung von verschiedenen Molekülsystemklassen ermöglicht und eine konsistente Berechnung der Transferdynamik gewährleistet.

Dazu wird ein Ratenbegriff definiert, der den gesamten elektronischen Parameterraum beschreibt, aufbauend auf einer Arbeit von Hush und Reimers [86], die einen effektiven Hamilton-Operator mit einem *a priori* eingeführten imaginären Dämpfungsterm für die on-site-Akzeptorenergie via Diagonalisierungstechnik behandelten. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine alternative Berechnung der Transferdynamik und -rate durch die Methode der Greenschen Funktion vorgestellt, welche die Berücksichtigung von Polen höherer Ordnung und beliebige energieabhängige Reservoirkopplungen erlaubt, was mit der Diagonalisierungsmethode nicht möglich ist. Der Formalismus kann nun auf jeden beliebigen Einteilchen-Hamilton-Operator sowie auf

jede Einteilchen-Reservoir-Modellierung angewandt werden, insofern bei letzterem ein- und derselbe Typ von Einteilchen-Operatoren wie beim DBA-System berücksichtigt bzw. relevant sind.

Zentrales Ziel dieser Arbeit ist, den Einfluß der Übernächsten-Nachbar(NNN)-Wechselwirkung auf die Transferdynamik im Zusammenspiel mit der Nächsten-Nachbar(NN)-Wechselwirkung und den energetisch unterschiedlichen Orbitalkonstellationen mit Hilfe von parametrischen Modellen zu untersuchen. Sie ist in folgender Weise strukturiert:

Die Vorstellung des tight-binding-artigen Hamilton-Operators sowie die Modellierungsstrategie der DBA-Systeme erfolgt in Kapitel 2.

In Kapitel 3 wird ein kurzer Überblick über die theoretischen Formalismen (Methode der Greenschen Funktion, Lifshitz-Formalismus, Konzept des effektiven Hamilton-Operators) gegeben, auf die sich die vorliegende Arbeit stützt. Diese theoretischen Methoden werden in Kapitel 4 aufgegriffen und zur Beschreibung der Transferdynamik in DBA-Systemen angewandt. Am einfachsten kann die Zeitentwicklung des abgeschlossenen DBA-Systems betrachtet werden, und über den Zeitverlauf der Akzeptorbesetzung Information über die intrinsische Dynamik gewonnen werden. Viele in Experimenten ablaufende Transferprozesse lassen sich mit Hilfe einer effektiven Zwei-Niveau-Dynamik zwischen Donor und Akzeptor beschreiben. Dies führt auf das Konzept der effektiven elektronischen Kopplung, die Informationen über die Brückentopologie enthält. DBA-Systeme sind i.a. keine abgeschlossenen Systeme, sondern sind an die „Außenwelt“ (Reservoirsystem) gekoppelt. Dies führt auf die eingangs beschriebene Ratendefinition, die mit Hilfe der Greenschen Funktionen verallgemeinert wird.

In Kapitel 5 wird die Methode der Greenschen Funktion auf die Berechnung der Zeitentwicklung und Transferrate für das direkt gekoppelte Donor-Akzeptor-System (Dimer-System), das mit einem Reservoir (ideale und energieabhängige Kopplungsfunktion) wechselwirkt, analytisch exakt im quasiklassischen Grenzfall berechnet. Zudem wird eine Vergleichsrechnung zwischen quantenmechanischer und semiklassischer Reservoir-Behandlung durchgeführt.

Als archetypisches Beispiel eines DBA-Systems wird in Kapitel 6 das DBBA-Modell mit zwei miteinander verknüpften Brückenorbitalen (oder -plätzen), die an das Donor- bzw. Akzeptor-Orbital gekoppelt sind, beschrieben sowie die Transferdynamik und -rate für verschiedene Kopplungs- und energetische Orbitalszenarien berechnet und diskutiert.

Bisher wurden nur NN-Wechselwirkungen innerhalb des Brückensystems betrachtet. Diese Einschränkung wird in Kapitel 7 aufgehoben. Die sich ergebenden Unterschiede hinsichtlich der Transferdynamik und -rate werden an einem einfachen Beispielsystem (DBBBA) mit drei Brückenorbitalen untersucht.

In Kapitel 8 wird die Transferrate in Abhängigkeit von der Kettenlänge, d.h. von der Zahl der Brückenorbitale (bzw. -plätze) berechnet. Insbesondere wird der Einfluß der NNN-Wechselwirkung auf die qualitativ unterschiedlichen Abstandsgesetze, die bei reiner NN-Wechselwirkung gelten, studiert.

Oftmals können analytische Lösungen durch Übergang zu Systemen mit vielen Freiheitsgraden gefunden werden. Die Frage ist, inwieweit das für diese Systeme erhaltene Verhalten auf Systeme mit wenigen Freiheitsgraden übertragen werden kann. In Kapitel 9 wird deshalb

die Zeitentwicklung (Donor-Zerfalls bzw. der Akzeptorbesetzung) für ein endlich und ein unendlich ausgedehntes Brückensystem betrachtet, an dem Donor- und/oder Akzeptor-Zustände angekoppelt sind.

In die Anhangskapitel A bis E werden ergänzende analytische Rechnungen und exakte Lösungsformeln ausgelagert, die nicht zum unmittelbaren Verständnis der Arbeit notwendig, aber von rechentechnischem Interesse sind.

Kapitel 2

Modellierung und Hamilton-Operator

Das Donor-Brücke-Akzeptor-System wird durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben, der in projektiver Darstellung

$$\hat{H}_{DBA} = \hat{H}_{DA} + \hat{H}_B + \hat{V} \quad (2.1)$$

$$\hat{H}_{DA} = \varepsilon_d |d\rangle\langle d| + \varepsilon_a |a\rangle\langle a| + (V_{da} |d\rangle\langle a| + c.c.) \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_B = \sum_i \varepsilon_{b_i} |b_i\rangle\langle b_i| + \sum_{i,j} (V_{b_i b_j} |b_i\rangle\langle b_j| + c.c.) \quad (2.3)$$

$$\hat{V} = \sum_i [(V_{db_i} |d\rangle\langle b_i| + c.c.) + (V_{ab_i} |a\rangle\langle b_i| + c.c.)] \quad (2.4)$$

lautet mit der vollständige Orthonormalbasis

$$\{|d\rangle, |b_1\rangle, |b_2\rangle, \dots, |b_N\rangle, |a\rangle\} \quad (2.5)$$

Die Indizes d, b, a bezeichnen den Donor, die Brücke und den Akzeptor respektive. Das Symbol DA charakterisiert das Donor-Akzeptor-System bzw. das Symbol B das Brückensystem. Über den Wechselwirkungsoperator „ \hat{V} “ sind die beiden Subsysteme miteinander gekoppelt. Die Ket- und Bra-Vektoren haben die übliche Bedeutung $|c\rangle \equiv c^+|0\rangle$ bzw. $\langle c| \equiv \langle 0|c$, wobei $c = \{d, b_i, a\}$, $|0\rangle$ die Vakuumwellenfunktion und $c^+(c)$ der Fermi-Operator ist, der ein Elektron (mit Spin $1/2$ bzw. $-1/2$) erzeugt bzw. vernichtet. Durch die Parameter ε_d , ε_a und ε_{b_i} werden die on-site-Energien oder Orbitalenergien beschrieben. Die Kopplungsparameter des Donor-Orbitals mit den Brückenorbitalen werden durch die Transferparameter V_{db_i} , die des Akzeptors mit den Brückenorbitalen mit V_{ab_i} , die Kopplungen innerhalb des Brückensystems mit $V_{b_i b_j}$ bezeichnet¹. V_{ad} beschreibt den Transferparameter oder das Austauschintegral zwischen Donor- und Akzeptor-Orbital.

¹Bei der Parametrisierung kann es sich um die typische Hückel- oder Extended-Hückel-Parametrisierung [34, 37, 134], um parametrische Anpassungen an experimentelle Daten (z.B. Ionisierungsenergien [27], Energiegap [122]) handeln oder auch um Parameter, die aus Matrixelementen von quantenchemischen Ab-Initio-Verfahren durch spezielle Orbital-Transformationen gewonnen wurden [10, 105].

In Abbildung 2.1 ist die Modellierung am Beispiel des Brückenmoleküls Octatetraen, ein Polyen mit vier Doppelbindungen, schematisch aufgezeigt. In diesem Fall bilden die π -Orbitale die für die elektronischen Eigenschaften wichtigen Orbitale. Die resultierende Einfach- und Doppelbindungen werden durch zwei verschiedene Resonanz/Transferintegrale $V_{b,b_j} = t_e$ bzw. t_d im Modell erfaßt. Der Transferprozeß soll von einem einzigen Orbital $|d\rangle$ des Donor-Moleküls²

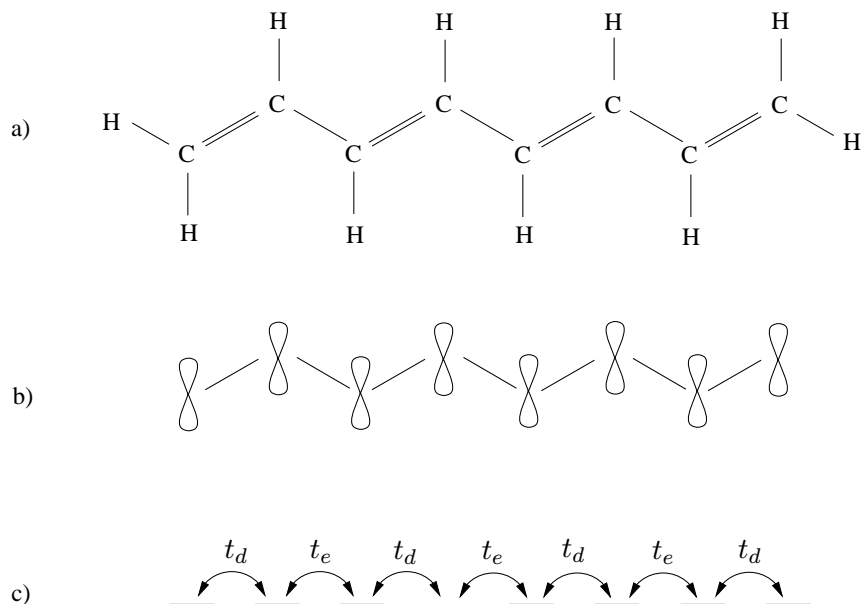


Abbildung 2.1:

Modellierung anhand eines Polyenmoleküls (Octatetraen) dargestellt (nach [63]).

- a) Strukturformel mit Doppel- und Einfachbindungen
- b) π -Orbitale an den Kohlenstoffatomen
- c) Tight-binding-Modellierung des π -Systems

ausgehen und in ein Orbital des Akzeptormoleküls $|a\rangle$ erfolgen, wobei die Brückenorbitale am Transferprozeß beteiligt sein können oder nicht. Bei diesen Orbitalen kann es sich um σ -, π - oder auch um zusammengesetzte Hybrid-Orbitale handeln.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Mehrteilcheneffekte sowie die Dynamik des vibronischen Systems nicht explizit betrachtet. Die Dynamik der Schwingungen bzw. der Kerne wird demnach nicht berücksichtigt bzw. ist in den angewandten Ratenbegriffen nur implizit enthalten.

Im anschließenden Kapitel werden einige Formalismen eingeführt, die auf obigen Hamilton-Operator in den nachfolgenden Kapitel bei den dynamischen Rechnungen angewandt werden.

²Die Hinzunahme weiterer Orbitale am Donor- bzw. Akzeptor-Molekül kann im Rahmen des benützten Formalismus ohne weiteres erfolgen, worauf aber wegen einer einfacheren Darstellung verzichtet wird.

Kapitel 3

Formalismen

Zunächst wird der Lifshitz-Formalismus vorgestellt, mit dem die Greensche Funktion von Systemen, die einen kleinen Störraum besitzen, elegant und in einfacher Weise berechnet werden kann (Abschnitt 3.1). Anschließend wird mit Hilfe eines Projektionsformalismus eine effektive Schrödinger-Gleichung bzw. Greensche Funktion hergeleitet, die es erlaubt, die Physik eines quantenmechanischen Systems auf einen dem Problem angepaßten „relevanten“ Hilbert'schen Unterraum zu beschränken (Abschnitt 3.2). Schließlich wird die Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems mittels Greenscher Funktionen aufgezeigt (Abschnitt 3.3).

3.1 Greensche Funktion und Lifshitz-Formalismus

Ein quantenmechanisches System sei durch einen Hamiltonoperator der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (3.1)$$

gegeben, wobei \hat{H}_0 den „ungestörten“ und \hat{V} den „gestörten“ Teil des Systems beschreibt. Das ungestörte Teilsystem wird als gelöst vorausgesetzt, d.h. dessen Eigenwerte und Eigenvektoren seien bekannt.

Den Hamiltonoperatoren \hat{H}_0 und \hat{H} kann nun jeweils ein Resolventen-Operator, nämlich der *Greensche Funktions-Operator*, der oftmals nur als Greensche Funktion bezeichnet [12] wird, zugeordnet werden

$$\hat{G}^{(0)}(z) := \frac{1}{z - \hat{H}_0} \quad , \quad \hat{G}(z) := \frac{1}{z - \hat{H}} \quad (3.2)$$

wobei die komplexe Energie $z = E \pm i\eta$ im Grenzübergang $\eta \rightarrow 0^+$ zu verstehen ist und \pm die retardierte bzw. avancierte Greensche Funktion bezeichnet. Die diskreten Eigenwerte von $\hat{H}^{(0)}$ bzw. \hat{H} sind durch die Singularitäten bzw. Pole¹ von $\hat{G}^{(0)}$ bzw. \hat{G} auf der reellen z -Achse gegeben. Falls z zum kontinuierlichen Spektrum von $\hat{H}^{(0)}$ bzw. \hat{H} gehört, existieren

¹Allgemein wird der z -Wert einer komplexen Funktion $f(z)$ als *Pol* z_p bezeichnet, für den der Ausdruck $(z - z_p)^n f(z)$ für irgendeine positive ganze Zahl n analytisch in z_p ist. Der kleinste Wert n , für den diese Aussage Gültigkeit besitzt, gibt die Ordnung eines Pols an [8].

zwar $\hat{G}^{(0)}$ bzw. \hat{G} , können aber nicht eindeutig definiert [12] werden.

Die gestörte Greensche Funktion $\hat{G}(z)$ läßt sich in Abhängigkeit von der ungestörten Greenschen Funktion $\hat{G}^{(0)}(z)$ umschreiben als

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{\hat{I} - \hat{G}^{(0)}V} \hat{G}^{(0)}(z) \quad , \quad (3.3)$$

wobei \hat{I} der Einheitsoperator ist. Entwickelt man den Term $[\hat{I} - \hat{G}^{(0)}(z)\hat{V}]^{-1}$ in eine Operatorreihe

$$\hat{G}(z) = \hat{G}^{(0)}(z) + \hat{G}^{(0)}(z)\hat{V}\hat{G}^{(0)}(z) + \hat{G}^{(0)}(z)\hat{V}\hat{G}^{(0)}(z)\hat{V}\hat{G}^{(0)}(z) + \dots \quad (3.4)$$

und faßt diese geeignet zusammen, so erhält man die Beziehungen

$$\begin{aligned} \hat{G}(z) &= \hat{G}^{(0)}(z) + \hat{G}^{(0)}(z)V \left(\hat{G}^{(0)}(z) + \hat{G}^{(0)}(z)\hat{V}\hat{G}^{(0)}(z) + \dots \right) \\ &= \hat{G}^{(0)}(z) + \hat{G}^{(0)}(z)\hat{V}\hat{G}(z) \end{aligned} \quad (3.5)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \hat{G}(z) &= \hat{G}^{(0)}(z) + \left(\hat{G}^{(0)}(z) + \hat{G}^{(0)}(z)\hat{V}\hat{G}^{(0)}(z) + \dots \right) \hat{V}\hat{G}^{(0)}(z) \\ &= \hat{G}^{(0)}(z) + \hat{G}(z)\hat{V}\hat{G}^{(0)}(z) \quad . \end{aligned} \quad (3.6)$$

Gleichung (3.5) in (3.6) eingesetzt, ergibt dann

$$\hat{G}(z) = \hat{G}^{(0)}(z) + \hat{G}^{(0)}(z)\hat{V}\hat{G}^{(0)}(z) + \hat{G}^{(0)}(z) \cdot \hat{V}\hat{G}(z)\hat{V} \cdot \hat{G}^{(0)}(z) \quad . \quad (3.7)$$

Der dritte Term auf der rechten Seite von Gleichung (3.7) entspricht einer Projektion der Greenschen Funktion auf den „kleinen“² Raum der Störung³

$$\hat{V}\hat{G}(z)\hat{V} = \hat{v}\hat{g}(z)\hat{v} \quad . \quad (3.8)$$

Das Problem wurde auf die Bestimmung von \hat{g} reduziert, d.h. der Berechnung der Greenschen Funktion im Störraum \hat{v} , was einer beträchtliche Abnahme der Dimensionalität des Gesamtproblems (3.1) entspricht.

Aus Gl. (3.5) ergibt sich für die Greensche Funktion im gestörten Unterraum

$$\boxed{\hat{g}(z) = [\hat{i} - \hat{g}^{(0)}(z)\hat{v}]^{-1}\hat{g}^{(0)}(z)} \quad , \quad (3.9)$$

und die Greensche Funktion zu (3.1) erhält man aus Gl. (3.5) und Gl. (3.9)

$$\hat{G}(z) = \hat{G}^{(0)}(z) + \hat{G}^{(0)}(z) \cdot \hat{v}[\hat{i} - \hat{g}^{(0)}(z)\hat{v}]^{-1} \cdot \hat{G}^{(0)}(z) \quad . \quad (3.10)$$

²Der Begriff „klein“ bezieht sich dabei auf die Anzahl der beteiligten Freiheitsgrade im Störraum, die im Normalfall viel kleiner als die Zahl der Freiheitsgrade des Gesamtsystems ist

³Größen, die sich auf den Störraum beziehen, werden im folgenden mit kleinen Buchstaben $\hat{g}, \hat{i}, \hat{v}$, etc. bezeichnet im Gegensatz zu den Größen des Gesamtproblems $\hat{G}, \hat{I}, \hat{V}$, etc .

Besitzt der Operator \hat{H} ein diskretes Eigenwertspektrum, so berechnet man die Eigenwerte von \hat{H} bzw. die Pole von \hat{g} bzw. \hat{G} aus der Determinantenbeziehung

$$\boxed{\det[\mathbf{i} - \mathbf{g}^{(0)}(\mathbf{z})\mathbf{v}] = 0} \quad . \quad (3.11)$$

Es sei betont, daß diese nach Lifshitz benannte Methode [57] ein exaktes Verfahren darstellt und keine störungstheoretische Näherung ist, da keine Einschränkungen bezüglich des „Störoperators“ \hat{V} gefordert werden, wie beispielsweise in der (konventionellen) Schrödinger-schen Störungstheorie.

3.2 Effektiver Hamilton-Operator und effektive Greensche Funktion

Die bekanntesten störungstheoretischen Ansätze sind in der Quantenmechanik die von Rayleigh-Schrödinger bzw. die von Brillouin-Wigner. Eine Vielzahl von Schemata und Verfahren zur Anwendung von Störungstheorien auf quantenmechanische Vielteilchen-Systeme [22, 59, 60] sind bekannt. Ein wichtiges und methodisch elegantes Verfahren der modernen Störungstheorie stellt die sogenannte *Partitionierungs-Technik* dar, die auf Feshbach [21] sowie Löwdin [61] zurückgeht. Bei diesem Projektionsformalismus wird die Wellenfunktion im Hilbert-Raum in zwei funktionale Unterräume geteilt, dem Modellraum und einem dazu orthogonalen Raum. Die konzeptionelle Idee dieses Verfahrens besteht darin, einen „effektiven Operator“ zu finden, der nur innerhalb des begrenzten Modellraums definiert ist, aber dieselben Eigenwerte wie der ursprüngliche Hamilton-Operator liefert, der im gesamten Hilbert-Raum wirkt.

3.2.1 Partitionierung der Schrödinger-Gleichung

Es wird ein Hamilton-Operator \hat{H} im Hilbert-Raum H betrachtet. Der vollständige Hilbert-Raum H wird in zwei orthogonale Unterräume P , dem Modellraum, und $Q = H/P$ aufgespalten, in denen die Projektionsoperatoren \hat{P} und \hat{Q} wirken. Die Projektionsoperatoren besitzen folgende Eigenschaften

$$\hat{P} + \hat{Q} = \hat{I} \quad (\text{Vollständigkeit}) \quad (3.12)$$

$$\hat{P}\hat{P} = \hat{P}, \quad \hat{Q}\hat{Q} = \hat{Q} \quad (\text{Idempotenz}) \quad (3.13)$$

$$\hat{P}\hat{Q} = \hat{Q}\hat{P} = 0 \quad (\text{Orthogonalität}) \quad (3.14)$$

$$(3.15)$$

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad , \quad (3.16)$$

in den Projektionsoperatoren \hat{P} und \hat{Q} ausgedrückt, nimmt dann formal die Form einer 2×2 -Matrix an [24, 59]

$$\begin{pmatrix} \hat{P}\hat{H}\hat{P} & \hat{P}\hat{H}\hat{Q} \\ \hat{Q}\hat{H}\hat{P} & \hat{Q}\hat{H}\hat{Q} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{P}|\psi\rangle \\ \hat{Q}|\psi\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \hat{P}|\psi\rangle \\ \hat{Q}|\psi\rangle \end{pmatrix} \quad . \quad (3.17)$$

Eliminiert man $\hat{Q}|\psi\rangle$ aus obiger Schrödinger-Gleichung, so erhält man eine nur im P -Unterraum wirkende effektive Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{PP}^{\text{eff}}(E)|\psi_P^{\text{eff}}\rangle = E|\psi_P^{\text{eff}}\rangle \quad (3.18)$$

mit dem energieabhängigen effektiven Hamilton-Operator⁴

$$\hat{H}_{PP}^{\text{eff}}(E) := \hat{P}\hat{H}^{\text{eff}}(E)\hat{P} = \hat{P}\hat{H}\hat{P} + \hat{P}\hat{H}\hat{Q}\left(\hat{Q}E\hat{Q} - \hat{Q}\hat{H}\hat{Q}\right)^{-1}\hat{Q}\hat{H}\hat{P} \quad (3.19)$$

und der effektiven Wellenfunktion $|\psi_P^{\text{eff}}\rangle = \hat{P}|\psi\rangle$. Die Gleichung (3.18) ist sowohl explizit von der Energie E (rechte Seite Gl. (3.18)) als auch implizit via des effektiven Hamilton-Operators (3.19) von der Energie E abhängig. Sie ist insofern exakt, da aus ihrer Säkulargleichung alle Eigenwerte des Systems berechnet werden können.

In Kapitel 4 wird die E -Abhängigkeit des effektiven Hamilton-Operators im Rahmen einer Näherung (4.3) bzw. durch Integration (4.4.2) eliminiert.

3.2.2 Partitionierung der Greenschen Funktion

Ausgangspunkt ist die Definitionsgleichung des Identitätsoperators

$$\hat{I} = (E - \hat{H})(E - \hat{H})^{-1} . \quad (3.20)$$

In diese Gleichung wird der Einheitsoperator $\hat{I} = \hat{P} + \hat{Q}$ eingeschoben und von rechts mit \hat{P} multipliziert

$$(E - \hat{H})(\hat{P} + \hat{Q})(E - \hat{H})^{-1}\hat{P} = \hat{P} . \quad (3.21)$$

Wendet man die Projektionsoperatoren \hat{P} bzw. \hat{Q} jeweils auf die Identitätsbeziehung (3.21) an, so führt dies auf die beiden Gleichungen

$$\left(\hat{P}E\hat{P} - \hat{P}\hat{H}\hat{P}\right)\hat{P}(E - \hat{H})^{-1}\hat{P} - \hat{P}\hat{H}\hat{Q}\hat{Q}(E - \hat{H})^{-1}\hat{P} = \hat{P} \quad (3.22)$$

bzw.

$$\left(\hat{Q}E\hat{Q} - \hat{Q}\hat{H}\hat{Q}\right)\hat{Q}(E - \hat{H})^{-1}\hat{P} - \hat{Q}\hat{H}\hat{P}\hat{P}(E - \hat{H})^{-1}\hat{P} = 0 . \quad (3.23)$$

Gl. (3.23) nach $\hat{Q}(E - \hat{H})^{-1}\hat{P}$ aufgelöst und in Gl. (3.22) eingesetzt ergibt die Greensche Funktion im P -Unterraum

$$\hat{G}_{PP}^{\text{eff}}(E) := \hat{P}\hat{G}^{\text{eff}}(E)\hat{P} = \hat{P}\frac{1}{E - \hat{P}\hat{H}^{\text{eff}}(E)\hat{P}}\hat{P} . \quad (3.24)$$

⁴Analog läßt sich auch ein effektiver Hamilton-Operator konstruieren, der nur im Q -Unterraum wirkt [24, 74].

3.3 Zeitevolution mittels Greenscher Funktionen

Die quantenmechanische Zeitentwicklung eines beliebigen Zustandes kann mit Hilfe Greenscher Funktionen beschrieben werden. Dies soll [12, 131] folgend hergeleitet werden.

Die allgemeinste Lösung $|\Psi(t)\rangle$ der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (3.25)$$

mit der Anfangsbedingung $|\Psi(t=t')\rangle$ kann im Schrödinger-Bild

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}\frac{t}{\hbar}} |\Psi(t')\rangle \quad (3.26)$$

$$= \sum_{\mu} \langle \mu | \Psi(t') \rangle e^{-iE_{\mu}\frac{t}{\hbar}} |\mu\rangle \quad , \quad (3.27)$$

ausgedrückt werden, wobei $\{|\mu\rangle\}$ eine vollständige Orthonormalbasis des Hamilton-Operators \hat{H} bildet. Dann erhält man in projektiver Darstellung für die Greensche Funktion (3.3)

$$\hat{G}(z) = \sum_{\mu} \frac{|\mu\rangle\langle\mu|}{z - E_{\mu}} \quad (3.28)$$

bzw. für deren Matrixelemente

$$G_{mn} = \langle m | \hat{G}(z) | n \rangle = \sum_{\mu} \frac{\langle m | \mu \rangle \langle \mu | n \rangle}{z - E_{\mu}} \quad . \quad (3.29)$$

Die Fouriertransformierte der Greenschen Funktion (3.28) ist gegeben durch

$$\hat{G}^{\pm}(t-t') = \mp i \Theta(\pm(t-t')) \sum_{\mu} |\mu\rangle\langle\mu| e^{-i(E_{\mu} \mp i\eta)(t-t')/\hbar} \quad , \quad (3.30)$$

wobei $\Theta(\pm(t-t'))$ die *Heaviside*-Funktion ist und der Index \pm von \hat{G} die retardierte bzw. avancierte Greensche Funktion beschreibt. Somit läßt sich die Lösung (3.27) schreiben als

$$|\Psi(t)\rangle = i \left[\hat{G}^+(t-t') - \hat{G}^-(t-t') \right] |\Psi(t')\rangle \quad . \quad (3.31)$$

Die zeitabhängige Bewegungsgleichung für die Greensche Funktion $G^{\pm}(t-t')$ lautet [12, 131]

$$\left[i \frac{d}{dt} - (\hat{H} \mp i\eta) \right] \hat{G}^{\pm}(t-t') = \delta(t-t') \quad , \quad (3.32)$$

wobei die fourierkonjugierten Paare der Greenschen Funktion für den Zeit- bzw. Energieraum definiert sind als

$$\hat{G}^{\pm}(t-t') = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \hat{G}^{\pm}(E \pm i\eta) e^{-iE(t-t')/\hbar} \quad (3.33)$$

$$\hat{G}^{\pm}(E \pm i\eta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \hat{G}^{\pm}(t-t') e^{+iE(t-t')/\hbar} \quad . \quad (3.34)$$

Für die Greensche Funktion im Energieraum gelten folgende Eigenschaften für den Real- bzw. Imaginärteil

$$\operatorname{Re} \left[\hat{G}^+(E + i\eta) \right] = \operatorname{Re} \left[\hat{G}^-(E - i\eta) \right] \quad (3.35)$$

$$\operatorname{Im} \left[\hat{G}^+(E + i\eta) \right] = -\operatorname{Im} \left[\hat{G}^-(E - i\eta) \right] \quad . \quad (3.36)$$

Die allgemeinste zeitabhängige Lösung (3.27) kann nun mittels den Gln. (3.30), (3.33), (3.31), (3.35) und (3.36) als eine Integration über den Energieraum

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE e^{-iE(t-t')/\hbar} \left[\hat{G}^+(E+i\eta) - \hat{G}^-(E-i\eta) \right] |\Psi(t=t')\rangle \quad (3.37)$$

$$= \mp \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE e^{-iE(t-t')/\hbar} \text{Im}[\hat{G}^\pm(E \pm i\eta)] |\Psi(t')\rangle \quad . \quad (3.38)$$

berechnet werden. Die zeitliche Entwicklung eines beliebigen Bra-Zustandes $\langle\chi|$ ist dann gegeben durch Projektion von $\langle\chi|$ auf $|\Psi(t)\rangle$

$$\langle\chi|\Psi(t)\rangle = \mp \frac{i}{\pi} \langle\chi| \int_{-\infty}^{+\infty} dE e^{-iE(t-t')/\hbar} \text{Im}[\hat{G}^\pm(E \pm i\eta)] |\Psi(0)\rangle \quad . \quad (3.39)$$

Existieren lokalisierte Zustände bzw. diskrete Eigenwerte für den betrachteten Hamilton-Operator, so liegen die Pole von $\hat{G}(z)$ auf der reellen Achse in der komplexen z -Ebene, d.h. $z = E_\mu$. Die Gl. (3.37) läßt sich dann mit Hilfe des Residuensatzes weiter auswerten. Dazu wird E analytisch ergänzt, und die Pole in der komplexen \check{E} -Ebene sind dann gegeben durch $\check{E}_\mu = E_\mu \mp i\eta$ mit $\eta \rightarrow 0^+$, so daß die Pole von $\hat{G}(E+i\eta)$ unterhalb der reellen Achse bzw. oberhalb der reellen Achse für $\hat{G}(E-i\eta)$ zu liegen kommen. Gl. (3.37) kann in der komplexen \check{E} -Ebene umgeschrieben werden als

$$\boxed{\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \frac{i}{2\pi} \int_{\check{E}}^{(t>t')} d\check{E} e^{-i\check{E}t/\hbar} \hat{G}(\check{E}+i\eta) |\Psi(t')\rangle \\ &= \frac{i}{2\pi} \int_{\check{E}}^{(t<t')} d\check{E} e^{-i\check{E}t/\hbar} \hat{G}(\check{E}-i\eta) |\Psi(t')\rangle \end{aligned}} \quad \eta \rightarrow 0^+ \quad . \quad (3.40)$$

Anwendung des Residuensatzes führt unter der Voraussetzung von Polen 1. Ordnung schließlich auf folgenden Ausdruck⁵ für die Zeitentwicklung (3.39)

$$\boxed{\begin{aligned} \langle\chi|\Psi(t)\rangle &= \sum_p e^{-iE_p(t-t')/\hbar} \text{Res} \left[\langle\chi|\hat{G}(E)|\Psi(t')\rangle \right] |_{E=E_p} \\ &= \sum_p e^{-iE_p(t-t')/\hbar} \lim_{E \rightarrow E_p} (E - E_p) \langle\chi|\hat{G}(E)|\Psi(t')\rangle \end{aligned}} \quad . \quad (3.41)$$

⁵Für Pole m.ter Ordnung läßt sich die Residuenbildung leicht verallgemeinern (siehe Abschnitt 4.4.3).

Kapitel 4

Beschreibung des zeitabhängigen Elektronentransfers

Die meisten (undotierten) Moleküle können im Rahmen einer (effektiven) Einteilchenbeschreibung durch ein Energieschema charakterisiert werden, das aus besetzten („bindenden“) und unbesetzten („antibindenden“) Orbitalen besteht, die von einer mehr oder weniger großen Energielücke¹ getrennt werden (siehe auch Abschnitt 1.2.2). In Abbildung 4.1 ist ein Donor-Brücke-Akzeptor-Molekül in einem einfachen Energieschema dargestellt. Vom Donor- bzw. Akzeptor-Molekül ist das Energieniveau des am Transferprozeß beteiligten Orbitals abgebildet, vom Brückenmolekül ist jeweils die Energie des bindenden und des antibindenden Orbitals der Monomereinheiten eingezeichnet.

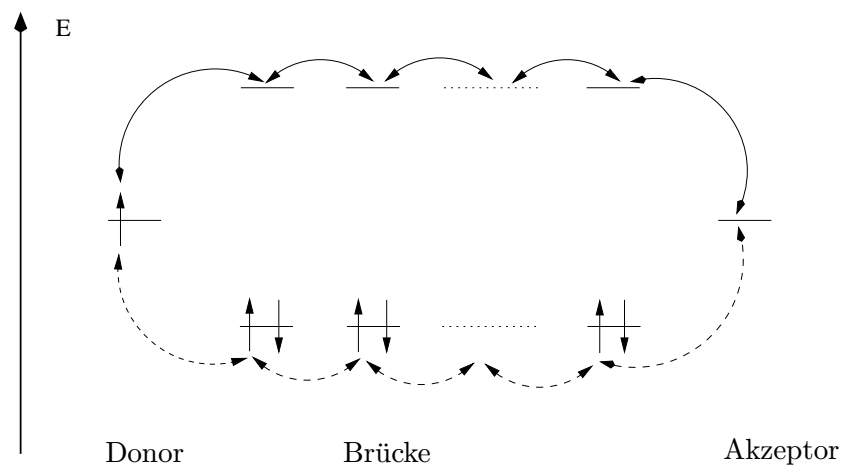


Abbildung 4.1:

Energieschema zum Elektronen/Loch-Transfer in einem Donor-Brücke-Akzeptor-Molekül.

Prinzipiell kann der Elektronentransfer vom Donor- zum Akzeptor-Orbital direkt, d.h. oh-

¹Bei dotierten Molekülen treten innerhalb der Energielücke zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen zusätzliche „lokalisierte“ Niveaus auf (Solitonen-, Polaronenniveaus).

ne Beteiligung der Brückenorbitale, erfolgen. Man spricht in diesem Fall auch von einer *through-space*-Wechselwirkung oder -Kopplung. Findet hingegen der Elektronentransfer unter Beteiligung der Brückenorbitale statt, dann liegt eine *through-bond*-Wechselwirkung oder -Kopplung vor [38]. Bei letzterem Mechanismus unterscheidet man, ob der Elektronentransfer vom Donor-Orbital über die unbesetzten Brückenorbitalen zum (leeren) Akzeptor-Orbital erfolgt („Elektronen-Transfer“) und/oder ob ein positives Loch vom Akzeptor-Orbital über die besetzten Brückenorbitale zum Donor-Orbital wandert („Loch-Transfer“).

Transferprozesse in DBA-Systemen können formal beschrieben werden durch das Reaktionsschema



wobei T die Transfergröße kennzeichnet (z.B. Elektronen, Löcher, Anregungsenergie).

Die Präparation des Donors kann dabei photoinduziert oder auch elektronisch/elektrochemisch vorgenommen worden sein und wird als vorgegeben betrachtet.

In Experimenten sind die DBA-Moleküle einer Wechselwirkung mit einer als Energie/Elektronen-Reservoir fungierenden Umgebung ausgesetzt, die den intramolekularen Transferprozeß beeinflußt. Dabei kann das Lösungsmittel oder die Festkörpermatrix, in die die DBA-Moleküle eingebettet sind, die Rolle des Reservoirs übernehmen oder auch intramolekulare vibronische Moden (am Donor- und Akzeptor-Molekül) können eine Senke für den Transferprozeß sein und zur Relaxation führen (radiative und nichtradiative Zerfallskanäle [14]). Besondere Bedeutung haben im Sinne einer molekularelektronischen Nutzung Ankopplungen der DBA-Moleküle an externe (Quanten)Systeme, wie z.B. an die Elektroden und/oder an die Spitze eines Tunnel-Mikroskops (STM) (Abbildung 1.3).

Um das zeitabhängige Verhalten von Transferprozessen in Donor-Brücke-Akzeptor-Systemen zu studieren, sind verschiedene Vorgehensweisen möglich, die einen unterschiedlichen Informationsgehalt über die Dynamik liefern.

Ein erstes Bild des intrinsischen dynamischen Verhaltens erhält man aus der Zeitentwicklung des abgeschlossenen DBA-Systems, d.h. dem Elektron (bzw. der Anregungsenergie) wird keine Möglichkeit gegeben, auf irgendeine Art und Weise zu relaxieren (abgeschlossenes System, Abschnitt 4.1).

Unter bestimmten Voraussetzungen kann die Donor-Akzeptor-Dynamik durch eine sinusförmige Oszillation beschrieben werden. In diesem Fall kann man mit Hilfe eines effektiven Zwei-Niveau-Hamilton-Operators eine Rate definiert werden (Abschnitt 4.3), die auf der Fermischen Goldenen Regel beruht (Abschnitt 4.2). Diese Ratendefinition kann allerdings nur in einem beschränkten Parameterraum für das elektronische Subsystem angewandt werden.

Eine Transferrate im gesamten elektronischen Parameterraum des DBA-Systems kann durch explizite Berücksichtigung der Reservoirankopplung in konsistenter Weise definiert werden (Abschnitt 4.4). Dann läßt sich ein Ratenbegriff einführen, der auf der endlichen Lebensdauer des Elektrons oder der Anregung im DBA-System beruht und unabhängig von einem à priori festgelegten Ratengesetz ist.

4.1 Zeitentwicklung des abgeschlossenen Systems

Im folgenden wird die Wahrscheinlichkeit eines Transferprozesses aus einem anfangs präparierten, i.a. nicht-stationären Donor-Zustand $|d\rangle$, in einen anderen (nicht-stationären) Akzeptorzustand $|a\rangle$ des DBA-Transfersystems im Schrödinger-Bild hergeleitet.

Ausgangspunkt ist die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (3.25) mit dem Hamilton-Operator (2.4) und dem VONS (2.5), welche die allgemeine Lösung (3.27) besitzt. Zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten wird zunächst die zeitunabhängige Form der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (4.2)$$

betrachtet, deren Eigenfunktionen $|\psi_n\rangle$ als Linearkombinationen der Basiswellenfunktionen $|m\rangle$ gegeben sind

$$|\psi_n\rangle = \sum_m c_m^{(n)} |m\rangle \quad , \quad \{|m\rangle\} = \{|d\rangle, |b_1\rangle, |b_2\rangle, \dots, |b_N\rangle, |a\rangle\} \quad , \quad (4.3)$$

$$n = 1, \dots, N+2 \quad ,$$

mit den Entwicklungskoeffizienten $c_m^{(n)}$. Die zeitabhängige Lösung der Schrödinger-Gleichung (3.25) wird dann beschrieben durch den Ausdruck

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n \exp\left(-iE_n \frac{t}{\hbar}\right) |\psi_n\rangle \stackrel{(4.3)}{=} \sum_{m,n} a_n c_m^{(n)} \exp\left(-iE_n \frac{t}{\hbar}\right) |m\rangle \quad , \quad (4.4)$$

worin die Entwicklungskoeffizienten a_n durch die Präparation des Elektrons/der Anregungsenergie im Donor-Orbital $|d\rangle$

$$|\Psi(t=0)\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle \stackrel{!}{=} |d\rangle \quad (4.5)$$

festgelegt sind. Damit erhält man für die Entwicklungskoeffizienten

$$a_n = \langle \psi_n | d \rangle \stackrel{(4.3)}{=} c_d^{(n)*} \quad . \quad (4.6)$$

Die allgemeinste Lösung (4.4) der Schrödinger-Gleichung lautet somit

$$|\Psi_d(t)\rangle = \sum_{m,n} c_d^{(n)*} c_m^{(n)} \exp\left(-iE_n \frac{t}{\hbar}\right) |m\rangle \quad , \quad (4.7)$$

wobei der Index d die Anfangspräparation am Donororbital kennzeichnen soll. Die elektronische Übergangsamplitude für das k -te Orbital $|k\rangle$ ergibt sich durch Projektion zu

$$\langle k | \Psi_d(t) \rangle = \sum_n c_d^{(n)*} c_k^{(n)} \exp\left(-iE_n \frac{t}{\hbar}\right) \quad . \quad (4.8)$$

Für $k = d$ gibt Gl. (4.8) die „Überlebensamplitude“ am Donor an, für $k = a$ die Elektronentransferamplitude vom Donor zum Akzeptor und $k = b_i$ entsprechend die elektronische Übergangsamplitude zu den Brückenorbitalen b_i wieder.

Die physikalische Meßgröße hingegen ist das Betragsquadrat der elektronischen Übergangsamplitude (4.8) und beschreibt die Wahrscheinlichkeit für den zeitabhängigen Elektronentransfer

vom Orbital $|d\rangle$ zum Orbital $|k\rangle$ ($\neq |d\rangle$) bzw. den Zeitverlauf der „Überlebens“wahrscheinlichkeit im Falle von $|k\rangle = |d\rangle$

$$P_{kd}(t) = |\langle k|\Psi_d(t)\rangle|^2 \quad . \quad (4.9)$$

Man spricht auch von der Besetzung(swahrscheinlichkeit) P_{kd} des Orbitals $|k\rangle$ oder auch von der elektronischen Wahrscheinlichkeitsamplitude. Gleichung (4.9) nimmt ausmultipliziert folgende Gestalt an

$$\begin{aligned} P_{kd}(t) = \sum_n \left| c_d^{(n)*} c_k^{(n)} \right|^2 &+ 2 \sum_{n>n'} \operatorname{Re} \left(c_d^{(n)*} c_d^{(n')} c_k^{(n)} c_k^{(n')*} \right) \cos \left[(E_n - E_{n'}) \frac{t}{\hbar} \right] \\ &+ 2 \sum_{n>n'} \operatorname{Im} \left(c_d^{(n)*} c_d^{(n')} c_k^{(n)} c_k^{(n')*} \right) \sin \left[(E_n - E_{n'}) \frac{t}{\hbar} \right] . \end{aligned} \quad (4.10)$$

Die Besetzung des Orbitals $|k\rangle$ wird demnach aus einem zeitunabhängigen Anteil sowie einem aus $(N+2)/2$ kosinus- bzw. sinusförmigen Moden bestehenden zeitabhängigen Anteil beschrieben. Die Frequenz der Moden wird durch die Differenzen der Eigenwerte ($\Delta\alpha_{nn'} := E_n - E_{n'}$) bestimmt, die dazugehörige Amplitude durch die Fourierkoeffizienten $f_{nn'} := (c_d^{(n)*} c_d^{(n')} c_k^{(n)} c_k^{(n')*})$. Der Ausdruck (4.10) für die Besetzungswahrscheinlichkeit vereinfacht sich bei einer reellen Wahl der Entwicklungskoeffizienten $c_i^{(n)}$

$$\boxed{P_{kd}(t) = \sum_n \left(c_d^{(n)} c_k^{(n)} \right)^2 + 2 \sum_{n>n'} c_d^{(n)} c_d^{(n')} c_k^{(n)} c_k^{(n')} \cos \left[(E_n - E_{n'}) \frac{t}{\hbar} \right]} \quad .$$

Die Zeitentwicklung kann alternativ auch mit der Methode der Greenschen Funktion, die in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde, formuliert werden. Die Eigenwerte E_n entsprechen dann einzelnen Punkten auf der reellen Achse in der komplexen Zahlenebene, die gemäß der Residuenformel (3.41) ausgewertet werden können

$$P_{kd}(t) = |G_{kd}(t)|^2 \quad . \quad (4.11)$$

Im Falle von Eigenwerten mit einfacher Multiplizität können die Matrixelemente der Greenschen Funktion bzw. deren Residuen ausgedrückt werden als

$$G_{kd}(t) = \sum_n e^{-iE_n \frac{t}{\hbar}} \operatorname{Res} [G_{kd}(E)] \Big|_{E=E_n} \quad (4.12)$$

$$\operatorname{Res} [G_{kd}(E)] \Big|_{E=E_n} = \lim_{E \rightarrow E_n} (E - E_n) G_{kd}(E) \quad , \quad (4.13)$$

wobei die Größe

$$\Gamma_{kd}(E_n) := 2 \operatorname{Res} [G_{kd}(E)] \Big|_{E=E_n} = c_d^{(n)*} c_k^{(n)} \quad . \quad (4.14)$$

als *Übergangsresiduum* bezeichnet werden soll. Aus der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (3.25) läßt sich nun ein empirisches Maß für die Transferrate vom Donor zum Akzeptor über die Brückenorbitale definieren. Dazu wird die zeitabhängige Besetzung $P_{ad}(t)$

des Akzeptors mit der Anfangsbedingung (4.5) betrachtet und die Transferrate κ_M durch Inversenbildung der Zeitposition des ersten Maximums definiert

$$\boxed{\hbar\kappa_M = \frac{\hbar}{t_{\max}}} . \quad (4.15)$$

Diese Berechnung der Transferrate wird in dieser Arbeit „*Maximum-Methode*“ genannt. Diese Transferratendefinition ist allerdings nur in einem eingeschränkten Parameterraum des DBA-Systems anwendbar.

Zudem sei betont, daß die Zeitentwicklung sich rein im elektronischen Hilbert-Raum abspielt, d.h. die Dynamik der Kernkonfigurationen wird bei dieser Behandlung als adiabatisch angenommen.

4.2 Ratenbegriff gemäß der Fermi'schen Goldenen Regel

Der Ratenbegriff, der auf der Goldenen Regel von Fermi [19] beruht, wird für Transferraten in ein kontinuierliches Spektrum von Endzuständen benützt. Im folgenden soll eine für Transferprozesse in DBA-Systemen geeignete Ableitung dieser Ratenformel erfolgen [58, 93, 101, 98]. Ausgangspunkt ist die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (3.25), wobei der Hamilton-Operator (2.4) aufgespalten wird in $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ und \hat{V} die den Transferprozeß zwischen Donor und Akzeptor bewirkende Wechselwirkung beschreiben soll.

Die Zeitentwicklung des anfangs präparierten Donor-Zustands $|\Psi(0)\rangle = |d\rangle$ ist dann gegeben durch

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |d\rangle \quad (4.16)$$

bzw. mit der retardierten Greenschen Funktion ausgedrückt

$$|\Psi(t)\rangle = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE e^{-iEt/\hbar} \hat{G}(E + i\eta) |\Psi(0)\rangle . \quad (4.17)$$

Führt man den Übergangsoperator \hat{T} ein, der über die Lippmann-Schwinger-Gleichung in Beziehung zum ungestörten Greenschen Funktionsoperator \hat{G}_0 und zur Störung \hat{V} steht

$$\hat{T}^+ = \hat{V} + \hat{V}G_0^+T^+ = \hat{V} + \hat{V}G^+\hat{V} , \quad (4.18)$$

so läßt sich für eine, z.B. zur Zeit $t=0$ eingeschaltete, zeitunabhängige Störung \hat{V} , der Übergang vom diskreten Donor-Anfangszustand $|d\rangle$ in den Akzeptor-Endzustand $|a\rangle$ im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie durch die exakte Formel

$$\begin{aligned} P_{ad} &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \left| \int_{t_0}^t dt e^{iEt/\hbar} \langle a | \Psi(t) \rangle \right|^2 \\ &= \left| \frac{-i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\varepsilon_a - \varepsilon_d)t/\hbar} \langle a | T^+(\varepsilon_d) | d \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (4.19)$$

beschreiben. Unter der Annahme, daß der Übergang in eine kontinuierliche Gruppe von Endzuständen $\{|a\rangle\}$ erfolgt, die mit dem Anfangszustand $|d\rangle$ nahezu entartet sind, kann die

Wahrscheinlichkeitsamplitude umgeformt werden

$$P_{ad}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle a|T^+(\varepsilon_d)|d\rangle|^2 \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\varepsilon_a - \varepsilon_d)\frac{t}{\hbar}} \right|^2 \quad (4.20)$$

$$= \frac{2}{\pi} |\langle a|T^+(\varepsilon_d)|d\rangle|^2 \delta(\varepsilon_a - \varepsilon_d) \int_{-\infty}^{+\infty} dt \quad , \quad (4.21)$$

wobei die Beziehung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-iE\frac{t}{\hbar}} = 2\pi\hbar \delta(E) \quad (4.22)$$

für die δ -Funktion benützt wurde. Daraus resultiert die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, also die Übergangsrate,

$$\kappa_F = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a|T^+(\varepsilon_d)|d\rangle|^2 \delta(\varepsilon_a - \varepsilon_d) \quad , \quad (4.23)$$

die einer verallgemeinerten Fermischen Goldenen Regel entspricht. Gl. (4.18) reduziert sich auf die „konventionelle“ Fermische Goldene Regel, wenn $\hat{T} = \hat{V}$ gesetzt wird, und entspricht dem direkten Donor-Akzeptor-Transfer. Der zweite Term $\hat{T}^{(2)}$ in Gl. (4.18) berücksichtigt Effekte höherer Ordnung und kann in eine Operatorreihe entwickelt werden [12]

$$\hat{T}^{(2)} = \hat{V}\hat{G}\hat{V} = \hat{V}(\hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0 + \dots)\hat{V} \quad , \quad (4.24)$$

die typischerweise in niedrigster Ordnung abgebrochen wird

$$\hat{T}^{(2)} = \hat{V}\hat{G}_0\hat{V} \quad , \quad (4.25)$$

und den indirekten Donor-Akzeptor-Transfer über die Brückenorbitale widerspiegelt.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurden die expliziten Quanteneigenschaften (elektronisch und/oder vibronisch) der beteiligten (intrinsischen oder extrinsischen) Quasikontinua (am Akzeptor und/oder Donor) nicht berücksichtigt (Abbildung (1.3)).

Bei vibronischen Reservoirs (Schwingungsmoden des Donor- und Akzeptors sowie niederfrequente Lösungsmittelmoden) kann im Fall der sogenannten schwachen Kopplung zwischen dem elektronischen und vibronischen Quantensystem² die Transferrate (4.23) mit Hilfe des adiabatischen Ansatzes $|d v_i^d\rangle = |d\rangle |v_i^d\rangle$ bzw. $|a v_f^d\rangle = |a\rangle |v_f^d\rangle$ für die Wellenfunktionen und der Franck-Condon-Näherung in die faktorisierte Form

$$\kappa_F = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{ad}|^2 \rho_{FC} \quad (4.26)$$

gebracht werden [58, 101]. $T_{ad} = \langle d|\hat{T}|a\rangle$ ist das Übergangsmatrixelement und $\rho_{FC} = \sum_{if} p(v_i) |\langle v_f^a|v_i^d\rangle|^2 \delta(E_i - E_f)$ die Franck-Condon gewichtete Zustandsdichte der vibronischen Zustände, wobei $p(v_i)$ die Boltzmann-Wahrscheinlichkeit für die vibronischen An-

²Unter schwacher Kopplung versteht man in diesem Zusammenhang, daß die elektronische Kopplung viel kleiner als die vibronische Bandbreite ist [110]. Dies bedeutet, daß der elektronische Transferprozeß langsam hinsichtlich der vibronischen Relaxation ist [58, 101]

fangszustände $|v_i^d\rangle$ ist³. Der elektronische Anteil T_{ad} kontrolliert den Elektronen/Energie-Transfermechanismus bezüglich der Topologie des elektronischen Systems (wie z.B. Abstandsabhängigkeit und Orientierungseffekte der Orbitale), der Schwingungsanteil ρ_{FC} enthält Informationen über die Temperatur-Abhängigkeit des Elektronentransfers.

Analoge Ausdrücke für die Transferrate lassen sich auch unter denselben Kopplungsvoraussetzungen zwischen Molekül- und Reservoirsystemen im Falle von elektronischen Reservoirsystemen herleiten [73, 68].

4.3 Effektives Zwei-Niveau-Modell

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Transferrate auf die Fermische Goldene Regel zurückgeführt. Bezüglich des elektronischen Unterraums wurde vorausgesetzt, daß er durch ein effektives Matrixelement T_{ad} zwischen Donor und Akzeptor beschrieben werden kann.

Dies führt auf das Konzept der effektiven elektronischen Kopplung zwischen Donor- und Akzeptor-Orbital. Die formale Konstruktion des effektiven Hamilton-Operators für Elektronentransferprobleme wurde erstmals von Larsson [54] mit Hilfe der Löwdinschen Partitionierungstechnik [61] eingeführt und wurde seither auf verschiedene Elektronentransfersysteme im Rahmen von Pfadmodellen [3], Greensfunktionen [25, 29, 83] sowie quantenchemischen Rechnungen [7, 56] angewandt.

Unter der Annahme von lokalisierten Donor- und Akzeptorzuständen, d.h. schwacher Beimischung der Brückenorbitale zu diesen Zuständen (siehe Kapitel 6), ist es sinnvoll, einen effektiven Hamilton-Operator für den Donor/Akzeptor-Unterraum aufzustellen. Mit der Beziehung (3.19) und der Aufspaltung des Hamilton-Operators (2.4) in die folgende Form

$$\hat{H}_{DBA} = \hat{H}_{DA} + \hat{H}_B + \hat{V} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (4.27)$$

läßt sich der effektive Hamilton-Operator im P-Unterraum, d.h. im Donor/Akzeptor-Unterraum, angeben als

$$\hat{P}\hat{H}_{DA}^{\text{eff}}(E)\hat{P} = \hat{P}\hat{H}_{DA}\hat{P} + \hat{P}\hat{V}\hat{Q}\left(\hat{Q}E\hat{Q} - \hat{Q}\hat{H}_B\hat{Q}\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\hat{P} \quad , \quad (4.28)$$

wobei folgende Wahl für die Projektionsoperatoren getroffen wurde

$$\hat{P} = |d\rangle\langle d| + |a\rangle\langle a| \quad , \quad \hat{Q} = \sum_i |b_i\rangle\langle b_i| \quad . \quad (4.29)$$

Das Basissystem ist derart partitioniert, daß Donor/Akzeptor-Orbitale einerseits (P) bzw. die Brückenorbitale (Q) andererseits je ein Subsystem bilden. Dadurch reduziert sich die Dimension der zu (4.28) gehörenden effektiven Matrix von $N_{DBA} = N + 2$ auf 2

$$\mathbf{H}_{DBA} \longrightarrow \mathbf{H}_{DA}^{\text{eff}}(\mathbf{E}) \quad (4.30)$$

³Für eine vertiefende Einsicht in die verschiedenen theoretischen Näherungen (klassische versus semiklassische Theorie) und Begriffe (adiabatischer und nichtadiabatischer Transfer) sei auf die Literatur [48, 49, 67, 72] verwiesen, da dies den Rahmen der Arbeit sprengen würde.

$$\left(\begin{array}{ccccc} \varepsilon_d & V_{db_1} & \dots & V_{db_N} & V_{da} \\ V_{b_1d} & \boxed{H_B} & & & V_{b_1a} \\ \vdots & & & & \vdots \\ \vdots & & & & \vdots \\ V_{b_Nd} & & & & V_{b_Na} \\ V_{ad} & V_{ab_1} & \dots & V_{ab_N} & \varepsilon_a \end{array} \right) \longrightarrow \begin{pmatrix} H_{dd}^{\text{eff}}(E) & H_{da}^{\text{eff}}(E) \\ H_{ad}^{\text{eff}}(E) & H_{aa}^{\text{eff}}(E) \end{pmatrix}$$

Die Matrixelemente des effektiven Hamilton-Operators $\hat{H}_{\text{DA}}^{\text{eff}}(E)$ lauten

$$H_{dd}^{\text{eff}}(E) = \varepsilon_d + \langle d | \hat{P} \hat{V} \hat{Q} \hat{G}_B(E) \hat{Q} \hat{V} \hat{P} | d \rangle \quad (4.31)$$

$$H_{aa}^{\text{eff}}(E) = \varepsilon_a + \langle a | \hat{P} \hat{V} \hat{Q} \hat{G}_B(E) \hat{Q} \hat{V} \hat{P} | a \rangle \quad (4.32)$$

$$\boxed{H_{da}^{\text{eff}}(E) = V_{da} + \langle d | \hat{P} \hat{V} \hat{Q} \hat{G}_B(E) \hat{Q} \hat{V} \hat{P} | a \rangle = (H_{ad}^{\text{eff}})^*(E)} \quad (4.33)$$

wobei die Greensche Funktion

$$\hat{G}_B(E) = \left(\hat{Q} E \hat{Q} - \hat{Q} \hat{H}_B \hat{Q} \right)^{-1} \quad (4.34)$$

das isolierten Brückensystem mit dem Hamilton-Operator \hat{H}_B beschreibt. Im Vergleich zu den Matrixelementen des Donor/Akzeptor-Subsystems von \hat{H} sind die Matrixelemente von $\hat{H}_{\text{DA}}^{\text{eff}}(E)$ aufgrund des Brückensubsystems modifiziert worden. Die Diagonalmatrixelemente $H_{dd}^{\text{eff}}(E)$ bzw. $H_{aa}^{\text{eff}}(E)$ entsprechen renormierten Energien für das Donor- bzw. Akzeptororbital, die Nebendiagonalelemente $H_{ad}^{\text{eff}}(E) = (H_{da}^{\text{eff}}(E))^*$ beschreiben die effektive durch die Brückenorbitale vermittelte Kopplung und sind ratenbestimmend (Formel (4.41)). Die zu $\hat{H}_{\text{DA}}^{\text{eff}}(E)$ gehörige Schrödinger-Gleichung lautet

$$[\mathbf{H}_{\text{DA}}^{\text{eff}}(E) - \mathbf{I}E] |\Psi\rangle = 0 \quad , \quad |\Psi\rangle = (|d\rangle, |a\rangle)^T \quad (4.35)$$

und besitzt die Säkulargleichung

$$[E - H_{dd}^{\text{eff}}(E)] [E - H_{aa}^{\text{eff}}(E)] - H_{da}^{\text{eff}}(E) H_{ad}^{\text{eff}}(E) = 0 \quad (4.36)$$

die immer noch exakt ist, d.h. alle Eigenwerte von (4.27) liefert.

Die Näherung⁴ besteht nun darin, die Energie E des effektiven Hamilton-Operators gleich

⁴Der Fehler, der durch die Einführung eines konstanten Wertes E_t für die Energie E entsteht, entspricht dem Resultat einer Störungstheorie zweiter Ordnung [61]. Eine Abschätzung des Fehlers für die Elektronentransferdynamik wird in [112, 113] behandelt.

einer konstanten⁵ Energie⁶ E_t zu setzen : $E = E_t$

Die zeitliche Entwicklung des Donor-Akzeptor-Übergangs, d.h. die Zwei-Niveau-Dynamik für den effektiven Hamilton-Operator wird folglich beschrieben durch den Ausdruck

$$|\langle a | \Psi_d(t) \rangle|^2 = \frac{2|H_{ad}^{\text{eff}}(E_t)|^2}{4|H_{ad}^{\text{eff}}(E_t)|^2 + [H_{dd}^{\text{eff}}(E_t) - H_{aa}^{\text{eff}}(E_t)]^2} \cdot \left\{ 1 - \cos \left(\sqrt{[H_{dd}^{\text{eff}}(E_t) - H_{aa}^{\text{eff}}(E_t)]^2 + 4|H_{ad}^{\text{eff}}(E_t)|^2} t \right) \right\} \quad (4.39)$$

bzw. für den symmetrischen Parameterfall vereinfacht er sich zu

$$|\langle a | \Psi_d(t) \rangle|^2 = \sin^2 (|H_{ad}^{\text{eff}}(E_t)| t) \quad . \quad (4.40)$$

Analog zum Abschnitt 4.1 kann nun die Transferrate im elektronischen Unterraum⁷ aus dem ersten Maximum der Akzeptorbesetzung ermittelt werden

$$\boxed{\hbar \kappa_{\text{ad}}^{\text{eff}} = \frac{2}{\pi} |H_{ad}^{\text{eff}}(E_t)|} \quad (4.41)$$

Hieraus wird ersichtlich, daß die Transferrate im Rahmen der Zwei-Niveau-Näherung von der funktionalen Parameterabhängigkeit des effektiven Kopplungsmatrixelements $|H_{ad}^{\text{eff}}(E_t)|$ für den elektronischen Unterraum abhängt. Es sei zudem darauf hingewiesen, daß zum einen das Konzept der effektiven elektronischen Kopplung nur sinnvoll ist, wenn das System durch eine Zwei-Niveau-Dynamik beschreibbar ist. Zum anderen bricht das Verfahren zusammen, wenn

⁵In nullter Näherung kann man bei der Wahl der Tunnelenergie von den ungestörten Donor- bzw. Akzeptorenergien ausgehen und $E_t^{(0)} = \frac{1}{2}(\varepsilon_d + \varepsilon_a)$ setzen, bzw. für den symmetrischen Parameterfall (d.h. $\varepsilon_d = \varepsilon_a = \varepsilon$ sowie $V_{db_i} = V_{ab_i}$) analog $E_t^{(0)} = \varepsilon$. Verbesserte Werte für E_t lassen sich durch eine iterative Prozedur [76, 81] erhalten. Dazu werden die Eigenwerte von $\mathbf{H}_{DA}^{\text{eff}}(E_t^{(0)})$ aus der Säkulargleichung (4.36) berechnet

$$E_{t_{1/2}}^{(1)} = \frac{H_{dd}^{\text{eff}}(E_t^{(0)}) + H_{aa}^{\text{eff}}(E_t^{(0)})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{[H_{dd}^{\text{eff}}(E_t^{(0)}) - H_{aa}^{\text{eff}}(E_t^{(0)})]^2 + 4H_{da}^{\text{eff}}(E_t^{(0)})H_{ad}^{\text{eff}}(E_t^{(0)})} \quad . \quad (4.37)$$

Der obere Index (1) kennzeichnet den ersten Iterationsschritt. Aus den beiden neuen effektiven Energieeigenwerten des effektiven Donor-Akzeptor-Systems wird eine neue Tunnelenergie für den 1. Iterationsschritt gewonnen, indem

$$E_t^{(1)} = \frac{E_{t_1}^{(0)} - E_{t_2}^{(0)}}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{[H_{dd}^{\text{eff}}(E_t^{(0)}) - H_{aa}^{\text{eff}}(E_t^{(0)})]^2 + 4H_{da}^{\text{eff}}(E_t^{(0)})H_{ad}^{\text{eff}}(E_t^{(0)})} \quad (4.38)$$

gesetzt wird. Durch Einsetzen von $E_t^{(1)}$ in (4.37) erhält man die Eigenwerte 1. Ordnung des effektiven Hamilton-Operators (4.28) und gemäß (4.38) eine neue Tunnelenergie $E_t^{(2)}$, etc. Das Iterationsverfahren wird solange durchgeführt bis die dadurch erreichte Änderung von E_t unter einer vorgegebenen (kleinen) Schranke bleibt, d.h. bis Konvergenz erreicht wird.

⁶Der Index t der Energie E_t deutet an, daß es sich um einen tunnelartigen Transfer vom Donor- zum Akzeptor-Orbital bzw. um einen Superaustauschprozeß via den Brückenorbitalen handelt.

⁷Es sei nochmals betont, daß bei der Berechnung der elektronischen Zwei-Niveau-Dynamik bzw. -Rate die Schwingungen der Kerne und dissipative Reservoireinflüsse nicht berücksichtigt wurden, so daß die totale Zeitentwicklung des Elektronentransferprozesses von der hier betrachteten rein elektronischen Dynamik verschieden sein kann.

die Greensfunktionsmatrix (4.34) singular wird, d.h. $\det \mathbf{G}_B = 0$ ist. Dies ist genau dann der Fall, wenn die Tunnelenergie E_t mit einem Energieeigenwert des „isolierten“ Brückensystems E_{b_i} exakt identisch ist, was allerdings in der Praxis sehr unwahrscheinlich ist.

4.4 Transferprozesse mit Reservoir-Ankopplung

Die bisher beschriebenen Methoden berücksichtigten entweder keine Reservoir-Ankopplung (Abschnitt 4.1) oder nur in impliziter Weise (Abschnitt 4.3) durch Heranziehen der Fermischen Ratenformel.

Typischerweise besteht das Reservoir aus einer Vielzahl von Zuständen und kann physikalisch verschiedene Ursachen haben, die vom experimentellen (Ankopplungs-)Szenario abhängen (siehe auch Einleitung zu diesem Kapitel). Im folgenden wird diese einfache Vorstellung für das Reservoir aufgegriffen und der Akzeptor des DBA-Systems an eine Vielzahl von Reservoir-Zuständen gekoppelt. Diese Modellierungsstrategie für das Reservoir entspricht einem in der Literatur stark diskutierten Modellsystem, und zwar dem Zerfall eines singulären Zustandes, das an ein Quasikontinuum von Zuständen gekoppelt ist. Dieses typische Modell wurde auf physikalisch völlig verschiedene Systeme angewandt und ist mit verschiedenen Namen verbunden. U. Fano konnte Anfang der sechziger Jahre die Verbreiterung eines singulären Zweiteilchen-Anregungszustandes im Helium-Atom [18] mit diesem Modell erklären. Später wurden damit strahlende sowie strahlungslose Prozesse in Molekülen von M. Bixon und J. Jortner mit großem Erfolg beschrieben [4].

Das vorliegende Modell ist für Energie/Elektronen-Transferprozesse gleichermaßen geeignet, bei denen das System durch einen Hamilton-Operator beschrieben werden kann, der nur einen einzigen Typ von Operatoren (elektronische oder vibronische) enthält.

Im der vorliegenden Arbeit wird dieser Ansatz aufgegriffen, wobei nicht nur ein einziger Zustand (wie beim Fano-Modell), sondern nun alle Zustände des DBA-Systems in die Dämpfungsdynamik eingeschlossen werden.

Das Modell in der vorliegenden Form führt rechentechnisch gesehen auf die Diagonalisierung sehr großer Matrizen aufgrund der großen Anzahl von Zuständen, die für das Reservoir berücksichtigt werden müssen. Deshalb ist es unter bestimmten Umständen sinnvoll, einen Grenzübergang für die quasikontinuierlichen Reservoirzustände zu einem echten klassischen Kontinuum zu machen. Dies reduziert die Dimension der zu diagonalisierenden Hamilton-Matrix und ermöglicht eine einfache Berechnung einer allgemeinen Transferrate.

4.4.1 Der effektive Hamilton-Operator und die effektive Greensche Funktion

Der um die Reservoir-Ankopplung erweiterte Hamilton-Operator \hat{H}_{DBA} aus Kapitel 2 ist gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{DBA}} + \hat{H}_{\text{R}} + \hat{H}_{\text{DBA-R}} \quad (4.42)$$

$$\hat{H}_{\text{R}} = \sum_m \varepsilon_{r_m} |r_m\rangle\langle r_m| \quad (4.43)$$

$$\hat{H}_{\text{DBA-R}} = \sum_m (V_{r_m a} |r_m\rangle\langle a| + c.c.) =: \hat{V} \quad , \quad (4.44)$$

wobei nun die Einteilchenzustände des DBA-Systems und des Reservoir-Systems zusammen ein vollständiges Orthormalbasis bilden sollen

$$\{|d\rangle, |b_1\rangle, |b_2\rangle, \dots, |b_N\rangle, |a\rangle, |r_1\rangle, |r_2\rangle, \dots\} \quad . \quad (4.45)$$

Die Wellenfunktionen $|r_m\rangle$, mit $m = 1, \dots, \infty$ beschreiben die Eielektronenzustände im Reservoir, die miteinander als wechselwirkungsfrei angenommen werden. Die Parameter V_{r_m} charakterisieren die Kopplungsstärke der Reservoirzustände an das Akzeptor-Orbital (k -Raum-Kopplung) und ϵ_{r_m} die Energien der Reservoirzustände.

Die Hamilton-Matrix \mathbf{H} zum Operator (4.42) besitzt die Dimension $N_{\text{DBA}} + \infty$ und nimmt für obiges Basissystem (4.45) folgende Form an

$$\mathbf{H} = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{H}_{\text{DBA}} & \mathbf{V} \\ \hline \mathbf{V}^+ & \mathbf{H}_{\text{R}} \end{array} \right) \quad (4.46)$$

$$= \left(\begin{array}{cccccc|cccc} \varepsilon_d & V_{db_1} & V_{db_2} & \dots & V_{db_N} & V_{da} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ V_{b_1d} & \varepsilon_{b_1} & V_{b_1b_2} & \dots & V_{b_1b_N} & V_{b_1a} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ V_{b_2d} & V_{b_2b_1} & \varepsilon_{b_2} & \dots & V_{b_2b_N} & V_{b_2a} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ V_{b_Nd} & V_{b_Nb_1} & V_{b_Nb_2} & \dots & \varepsilon_{b_N} & V_{b_Na} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \hline V_{ad} & V_{ab_1} & V_{ab_2} & \dots & V_{ab_M} & \varepsilon_a & V_{ar_1} & V_{ar_2} & V_{ar_3} & \dots \\ \hline 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & V_{r_1a} & \varepsilon_{r_1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & V_{r_2a} & 0 & \varepsilon_{r_2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & V_{r_3a} & 0 & 0 & \varepsilon_{r_3} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{array} \right) \quad , \quad (4.47)$$

worin die Untermatrix des Reservoirs \mathbf{H}_{R} diagonal ist und die Wechselwirkungsmatrix \mathbf{V} nur Kopplungselemente zum Akzeptorzustand $|a\rangle$ enthält (Abbildung 4.2).

Da die Dynamik im DBA-System von Interesse ist, wird eine Projektion in einen effektiven Unterraum des Hilbert-Raums, der nur die Zustände des DBA-Systems enthält, durchgeführt. Durch Einführung von Projektionsoperatoren im P- und Q-Unterraum kann gemäß Abschnitt 3.2 ein effektiver Hamilton-Operator des DBA-Systems hergeleitet werden. Der P-Unterraum wird nun durch die Zustände des DBA-Systems gebildet,

$$\hat{P} = |d\rangle\langle d| + |a\rangle\langle a| + \sum_j |b_j\rangle\langle b_j| \quad . \quad (4.48)$$

der Q-Unterraum durch die Reservoirzustände

$$\hat{Q} = \sum_m |r_m\rangle\langle r_m| \quad . \quad (4.49)$$

Der energieabhängige effektive Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(z)$ des P-Unterraums wird durch die Gleichung (3.19) beschrieben

$$\hat{P}\hat{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(z)\hat{P} = \hat{P}\hat{H}\hat{P} + \hat{P}\hat{H}\hat{Q} \left(\hat{Q}z\hat{Q} - \hat{Q}\hat{H}\hat{Q} \right)^{-1} \hat{Q}\hat{H}\hat{P} \quad (4.50)$$

$$= \hat{P}\hat{H}_{\text{DBA}}\hat{P} + \hat{P}\hat{V}\hat{Q} \left(\hat{Q}z\hat{Q} - \hat{Q}\hat{H}_{\text{R}}\hat{Q} \right)^{-1} \hat{Q}\hat{V}\hat{P} \quad (4.51)$$

mit $z = E + i\eta$ und $\eta \rightarrow 0^+$. Da $(\hat{Q}E\hat{Q} - \hat{Q}\hat{H}_R\hat{Q})$ bereits diagonal ist, kann der effektive Hamilton-Operator ausgedrückt werden als

$$\hat{P}\hat{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(z)\hat{P} = \hat{P}\hat{H}_{\text{DBA}}\hat{P} + |a\rangle \sum_m \frac{|V_{ar_m}|^2}{z - \varepsilon_{r_m}} \langle a| . \quad (4.52)$$

Nur die Diagonalenergie des Akzeptorzustands $|a\rangle$ wird demnach durch die Reservoirankopplung am Akzeptor renormiert und die Dimension des ursprünglichen Hamilton-Operators \mathbf{H} von ∞ auf $N_{\text{DBA}} = N + 2$ reduziert. Allerdings ist die Summation in (4.52) immer noch über unendlich viele Terme auszuführen und der effektive Hamiltonoperator⁸ von der Energie E abhängig. Die Summation kann durch den Übergang in ein energetisch quasikontinuierliches Reservoirsystem in eine Integration überführt werden. Die zum effektiven Hamilton-Operator (4.52) gehörige Greensche Funktion ist nach Gleichung (3.24) gegeben durch die Formel

$$\hat{G}_{PP}^{\text{eff}}(z) = \hat{P}\hat{G}^{\text{eff}}(z)\hat{P} = \hat{P} \frac{1}{z - \hat{P}\hat{H}_{\text{DBA}}(z)\hat{P} - |a\rangle \sum_r \frac{|V_{ar_m}|^2}{z - \varepsilon_{r_m}} \langle a|} \hat{P} . \quad (4.53)$$

Ist der Operator $\hat{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}$ in Matrixdarstellung $\mathbf{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}$ gegeben, können die Matrixelemente der

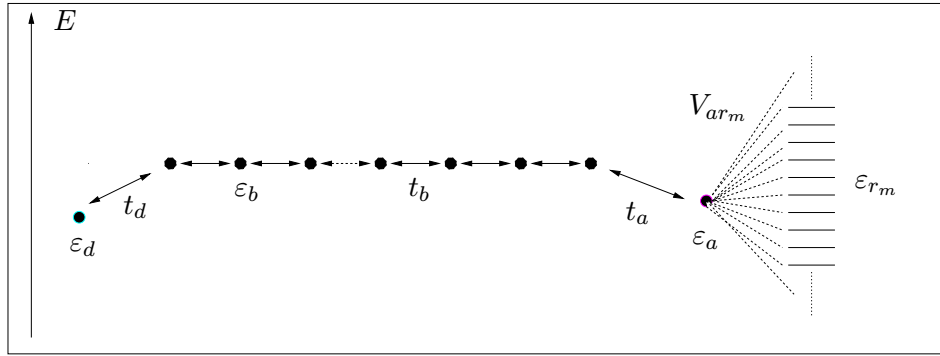


Abbildung 4.2:

Kopplung des Donor-Brücke-Akzeptor-Systems an das Reservoirsystem in NN-Parametrisierung ($t_d := V_{db_1} = V_{db_1}^*$, $t_a := V_{ab_N} = V_{ab_N}^*$, $t_b := V_{b_i b_{i+1}} = V_{b_i b_{i+1}}^*$, $\varepsilon_b := \varepsilon_{b_i}$).

Greenschen Funktion via Inversion durch elementare lineare Algebra [8] gebildet werden

$$G_{ij}^{\text{eff}}(z) = \langle i|\hat{P}\hat{G}^{\text{eff}}(z)\hat{P}|j\rangle = \frac{A_{ij}^T[z\mathbf{I} - \mathbf{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(z)]}{\det[z\mathbf{I} - \mathbf{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(z)]} , \quad (4.54)$$

wobei \mathbf{I} die Einheitsmatrix ist und $A_{ij}[z\mathbf{I} - \mathbf{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(z)] := \det[z\mathbf{I} - \mathbf{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(z)](i|j)$ als Adjunkte des Matrixelementes $(-1)^{i+j}[\mathbf{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(z)]_{ij}$ bezeichnet wird. Sie wird durch Streichen der i.ten Zeile und der j.ten Spalte aus der Determinanten $\det[z\mathbf{I} - \mathbf{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(z)]$ berechnet. Der obere Index T kennzeichnet die Transpositionsoperation an der Matrix.

⁸Im Vergleich zum effektiven Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{DA}}^{\text{eff}}(E)$ aus Abschnitt 4.3 wirkt der obige effektive Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(E)$ im gesamten Donor-Brücke-Akzeptor-System.

4.4.2 Die Selbstenergie des Reservoirs

Die in den Gln. (4.52) und (4.53) auftretende Summe über die Kopplungen V_{ar_m} und Einzelchenenergien ε_{r_m} wird als Selbstenergie des Reservoirs bezeichnet

$$\Sigma(z) = \sum_m \frac{|V_{ar_m}|^2}{z - \varepsilon_{r_m}} . \quad (4.55)$$

Mit Hilfe der Plemelj-Formel

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\eta} = \text{P} \left(\frac{1}{x} \right) \mp i\pi\delta(x) \quad (4.56)$$

(P: Cauchyscher Hauptwert) läßt sich die Selbstenergie $\Sigma(E)$ im Grenzfall $\eta \rightarrow 0$ weiter auswerten

$$\Sigma(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \Sigma(z) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \Sigma(E \pm i\eta) = \Pi(E) \mp i\Gamma(E) . \quad (4.57)$$

Der Realteil der Selbstenergie ist demnach gegeben durch den Ausdruck

$$\Pi(E) = \text{P} \sum_m \frac{|V_{ar_m}|^2}{E - \varepsilon_{r_m}} \quad (4.58)$$

und der Imaginärteil, der auch als gewichtete Zustandsdichte (DOS⁹) oder Spektraldichte bezeichnet wird, lautet

$$\Gamma(E) = \pi \sum_m |V_{ar_m}|^2 \delta(E - \varepsilon_{r_m}) . \quad (4.59)$$

Im allgemeinen kontrolliert die Spektraldichte $\Gamma(E)$ die Breite und Höhe von Resonanzen und der Realteil $\Pi(E)$ verursacht eine Verschiebung der Position dieser Resonanzen. Die Reservoir-Eigenschaften werden also durch die Ankopplungsstärke V_{ar_m} und von der Energie(verteilung) ε_{r_m} der Reservoir-Zustände bestimmt.

Für den effektiven Hamilton-Operator (4.52) ergibt sich dadurch folgender allgemeiner Ausdruck

$$\hat{P} \hat{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(E) \hat{P} = \hat{P} \hat{H}_{\text{DBA}} \hat{P} + \left[\Pi(E) - i\Gamma(E) \right] |a\rangle \langle a| \quad (4.60)$$

Eine einfache und rechnerisch bequeme Möglichkeit ist durch die Parameterwahl

$$|V_{ar_m}| = v = \text{const.} , \quad (4.61)$$

$$\varepsilon_{r_m} = m \cdot \Delta \quad \text{mit} \quad m = -\infty, \dots, -1, 0, 1, \dots, +\infty \quad (4.62)$$

gekennzeichnet, d.h. der Akzeptor-Zustand koppelt an alle Reservoir-Zuständen mit gleicher Stärke v an, die Reservoirenergien sind äquidistant verteilt und reichen von $-\infty$ bis ∞ . Die Selbstenergie nimmt für diesen speziellen Fall eine geschlossene Form an [131]

$$\Sigma(z) = -\frac{v^2}{\Delta} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{m - \frac{z}{\Delta}} = \frac{\pi v^2}{\Delta} \cot \left(\frac{\pi z}{\Delta} \right) , \quad (4.63)$$

⁹Density Of States

bleibt aber immer noch von der komplexen Energie $z = E + i\eta$ abhängig. Eine Vereinfachung erhält man im semiklassischen Grenzfall $v \gg \Delta$, der einem Kontinuumübergang für die Reservoirzustände entspricht. Für den Realteil der Selbstenergie findet man im Limes $\eta \rightarrow 0$

$$\Pi(E) = \frac{1}{\Delta} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v^2}{E - \Delta m} dm = 0 \quad (4.64)$$

bzw. für den Imaginärteil der Selbstenergie

$$\Gamma(E) = \frac{\pi v^2}{\Delta} =: \gamma \quad . \quad (4.65)$$

Das Reservoir wird in diesem speziellen Fall durch eine einzige Zahl γ charakterisiert und bewirkt eine Modifikation der Akzeptor-Energie ε_a , die um einen „echten“ imaginären Energieanteil $-i\gamma$ erweitert wird. Den „Preis“, den man für den Kontinuumübergang zahlen muß, ist der Verlust der Hermitezität des effektiven Hamilton-Operators (4.60). Diese Modellierungsart für Reservoirinflüsse, nämlich die Einführung von komplexen Energieanteilen für bestimmte Energieniveaus, wurde in der Theorie der strahlungslosen Übergängen¹⁰ sehr oft und erfolgreich angewandt [77, 78], wobei die Komplexifizierung oftmals à priori erfolgt (phänomenologischer Ansatz) [90, 91, 126].

Andere Szenarien wie z.B. von den Reservoirenergien ε_{r_m} abhängige Kopplungen $V_{ar_m}(\varepsilon_{r_m})$ oder nicht äquidistante Reservoirenergien ε_{r_m} sind ohne weiteres im Rahmen des vorgestellten GF-Formalismus durchführbar [131] (vgl. Abschnitt 5.3) und ermöglichen eine realistischere Beschreibung von Reservoirsystemen und -ankopplungen.

4.4.3 Zeitevolution und Ratenbegriff

In diesem Kapitel wird aufbauend auf den Arbeiten von J.R. Reimers und N.S. Hush [86] bzw. von G.W. Robinson und R.P. Frosch [90, 91] ein Ratenbegriff, der auf der expliziten Zeitentwicklung des DBA-Systems basiert, definiert. Dazu wird die Zeitentwicklung für den effektiven Hamilton-Operator (4.60) formuliert.

Falls dieser unabhängig von der Energie E ist wie beim „idealen“ Reservoir-Ankopplungsfall (4.65), dann läßt sich der effektive Hamilton-Operator leicht diagonalisieren und es resultieren komplexe Eigenwerte und Eigenvektoren, für die dann die Zeitentwicklung formuliert werden kann. Diese Vorgehensweise ist mit dem Formalismus von Reimers und Hush identisch, die von einem effektiven Hamilton-Operator ausgingen, bei dem die Akzeptor-Energie um einen imaginären Energieanteil ergänzt wurde.

Aufgrund der Nicht-Hermitezität des effektiven Hamilton-Operators ist der Transferprozeß nicht zeitinvariant, sondern es resultiert ein irreversibler Zerfall der Lebensdauer innerhalb des DBA-Systems in das Reservoirsystem.

Ein allgemeinere Methode zur Berechnung der Zeitentwicklung stellt die Greensche Funktionstechnik dar. Sie ist äquivalent zur „Diagonalisierungsmethode“ im Falle eines energieunabhängigen effektiven Hamilton-Operators, erlaubt aber darüberhinaus die Auswertung von

¹⁰Dort rührt die Dämpfung einzelner Niveaus von der Ankopplung an quasikontinuierliche vibronische Reservoirs her, die eine endliche Linienbreite dieser Niveaus verursachen.

Polen höherer Ordnung, bei denen die komplexe Eigenvektormatrix des effektiven Hamilton-Operators singularär werden würde. Sie besitzt zudem den Vorteil, daß sie auch anwendbar ist, wenn der effektive Hamilton-Operator nach der Partitionierung noch energieabhängig bleibt. Damit lassen sich dann komplizierte, realistische Reservoir-Ankopplungen behandeln [75, 131].

Für das Betragsquadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude im Zustand $|k\rangle$ des DBA-Systems gilt nach Abschnitt 3.3

$$P_{kd}(t) = \langle k | \hat{G}^{\text{eff}}(t) | d \rangle = |G_{kd}^{\text{eff}}(t)|^2, \quad k = d, b_1, \dots, b_N, a \quad (4.66)$$

Das Matrixelement $G_{kd}(t)$ ist nach Formel (3.40) gegeben durch

$$G_{kd}^{\text{eff}}(t) = -\frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE e^{-iE\frac{t}{\hbar}} \text{Im} [G_{kd}^{\text{eff}}(E + i\eta)] \quad (4.67)$$

mit dem Grenzübergang¹¹ $\eta \rightarrow 0^+$. Der Ausdruck (4.67) läßt sich bereits durch eine numerische Quadratur berechnen, nachdem der Imaginärteil der Greenschen Funktion (analytisch oder numerisch) gebildet wurde.

Eine weitere Vereinfachung des zeitlichen Evolutionsausdrucks (4.67) kann durch Ermittlung der (komplexen) Pole E_p der Greenschen Funktion $G(E)_{DBA}^{\text{eff}}$ von $\hat{H}_{DBA}^{\text{eff}}(E)$ erzielt werden

$$E_p = \text{Re}(E_p) + i \text{Im}(E_p) =: \alpha_p + i \beta_p, \quad (4.68)$$

wobei diese identisch mit den durch Diagonalisierung von $\hat{H}_{DBA}^{\text{eff}}(E)$ erhaltenen Eigenwerten sind im Falle der energieunabhängigen Reservoir-Ankopplung (Gln. (4.64) bzw. (4.64)). Durch die für die Zeitdynamik notwendige Imaginärteilbildung der Greenschen Funktion wird das Spektrum der Pole um die konjugiert komplexe Pole $E_p^* = \text{Re}(E_p) - i \text{Im}(E_p)$ verdoppelt. Gl. (4.67) läßt sich mit Hilfe des Residuensatzes weiter auswerten

$$G_{kd}^{\text{eff}}(t) = 2 \sum_p^{N_p} \text{Res} \left\{ \text{Im} [G_{kd}^{\text{eff}}(E)] e^{-iE\frac{t}{\hbar}} \right\} \Big|_{E=E_p}, \quad (4.69)$$

und die Residuen von $\text{Im} [G(E)^{\text{eff}}]$ für Pole m . Ordnung werden gemäß der Vorschrift [130]

$$\text{Res} \left[G_{kd}^{\text{eff}}(E) e^{-iE\frac{t}{\hbar}} \right] \Big|_{E=E_p} = \lim_{E \rightarrow E_p} \frac{1}{(m-1)!} \frac{d^{m-1}}{dE^{m-1}} \left[(E - E_p) \text{Im} \left[G_{kd}^{\text{eff}}(E) e^{-iE\frac{t}{\hbar}} \right] \right] \quad (4.70)$$

gebildet. Die hieraus resultierende Dynamik kann sehr kompliziert sein, da die Zeit $\frac{t}{\hbar}$ als Argument in trigonometrischen, Polynom- sowie Exponentialfunktionen in t enthalten sein kann.

Im Falle von Polen 1. Ordnung kann die Greensche Funktion im Zeitraum nach Gl. (3.41) vereinfacht werden

$$G_{kd}^{\text{eff}}(t) = 2 \sum_p e^{-iE_p\frac{t}{\hbar}} \text{Res} [G_{kd}^{\text{eff}}(E)] \Big|_{E=E_p} \quad (4.71)$$

¹¹Der diagonale Anteil $\frac{1}{\pi} \text{Im} [G_{dd}(E)]$ charakterisiert die lokale Zustandsdichte am Ort oder Orbital $|d\rangle$ und wird auch als partielle Zustandsdichte bezeichnet [12].

wobei für die Residuen dann gilt

$$\text{Res} [G_{kd}^{\text{eff}}(E)] \Big|_{E=E_p} = \lim_{E \rightarrow E_p} \left[(E - E_p) \text{Im} [G_{kd}^{\text{eff}}(E)] \right] \quad (4.72)$$

$$= \text{Re} \left\{ \text{Res} [G_{kd}^{\text{eff}}(E)] \Big|_{E=E_p} \right\} + i \text{Im} \left\{ \text{Res} [G_{kd}^{\text{eff}}(E)] \Big|_{E=E_p} \right\} \quad (4.73)$$

$$=: a_{kp} + i b_{kp} \quad (4.74)$$

Bei Wahl der retardierten Greensche Funktion ist die Residuenbildung in der unteren Halbebene der komplexen Zahlenebene durchzuführen¹², d.h. nur die Pole E_p gehen in die Residuenbildung ein, für die $\beta_p = \text{Im}(E_p) < 0$ gilt. Die Matrixelemente (4.71) der Greenschen Funktion (4.71) nehmen dann folgende Form an

$$\begin{aligned} G_{kd}^{\text{eff}}(t) &= 2\pi \sum_p \left[a_{kp} \cos \left(\alpha_p \frac{t}{\hbar} \right) + b_{kp} \sin \left(\alpha_p \frac{t}{\hbar} \right) \right] \exp \left(-|\beta_p| \frac{t}{\hbar} \right) \\ &+ i 2\pi \sum_p \left[b_{kp} \cos \left(\alpha_p \frac{t}{\hbar} \right) - a_{kp} \sin \left(\alpha_p \frac{t}{\hbar} \right) \right] \exp \left(-|\beta_p| \frac{t}{\hbar} \right) \end{aligned} \quad (4.75)$$

Das Betragsquadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude im Zustand $|k\rangle$ berechnet sich gemäß der Formel (4.66) zu

$$\begin{aligned} P_{kd}(t) &= 4\pi^2 \sum_p \left(a_{kp}^2 + b_{kp}^2 \right) \exp \left(-2|\beta_p| \frac{t}{\hbar} \right) \\ &+ 4\pi^2 \sum_{\substack{p,p' \\ p \neq p'}} \left[(a_{kp} a_{kp'} + b_{kp} b_{kp'}) \sin \left(\Delta\alpha_{pp'} \frac{t}{\hbar} \right) \right. \\ &\quad \left. + (a_{kp} b_{kp'} - a_{kp'} b_{kp}) \cos \left(\Delta\alpha_{pp'} \frac{t}{\hbar} \right) \right] \exp \left[-(|\beta_p| + |\beta_{p'}|) \frac{t}{\hbar} \right] \end{aligned} \quad (4.76)$$

mit der Abkürzung $\Delta\alpha_{pp'} = \alpha_p - \alpha_{p'}$.

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Elektron/die Anregung im gesamten DBA-System aufhält, d.h. nicht in das Reservoir „zerfallen“ ist, wird durch Summation über alle Orbitale des DBA-Systems erreicht

$$P(t) = \sum_k P_{kd}(t) \quad , \quad (4.77)$$

welche im Falle von Polen 1. Ordnung auf den Ausdruck

$$\begin{aligned} P(t) &= \sum_p f_{pp} \exp \left(-2|\beta_p| \frac{t}{\hbar} \right) \\ &+ 2 \sum_{p < p'} \left[\text{Re}(f_{pp'}) \cos \left(\Delta\alpha_{pp'} \frac{t}{\hbar} \right) + \text{Im}(f_{pp'}) \sin \left(\Delta\alpha_{pp'} \frac{t}{\hbar} \right) \right] \exp \left[-(|\beta_p| + |\beta_{p'}|) \frac{t}{\hbar} \right] . \end{aligned} \quad (4.78)$$

gebracht werden können. Die darin auftretenden Fourierkoeffizienten $f_{pp'}$ sind i.a. komplex

$$f_{pp'} = \text{Re}(f_{pp'}) + i \text{Im}(f_{pp'}) = 4\pi^2 \begin{cases} \sum_k (a_{kp} + i b_{kp}) (a_{kp'} - i b_{kp'}) & : p \neq p' \\ \sum_k (a_{kp}^2 + b_{kp}^2) & : p = p' \end{cases} \quad (4.79)$$

¹²Bei Wahl der avancierten Greenschen Funktion müßte die Residuenbildung in der oberen Zahlenebene erfolgen.

und genügen der Beziehung $f_{pp'} = f_{p'p}^*$. Der Formel für die Zeitentwicklung im DBA-Systems (4.78) entnimmt man, daß die Dynamik aus mindestens¹³ N_p exponentiell zerfallenden diagonalen Moden sowie aus mindestens $\frac{N_p(N_p-1)}{2}$ exponentiell zerfallenden sinus-/kosinusförmigen Moden gebildet wird.

Die Transferrate von Donor- zum Akzeptor-Orbital kann nun in einheitlicher Weise definiert werden [86], indem sie als Kehrwert κ_R der Lebensdauer τ im DBA-System berechnet wird

$$\kappa_R := \tau^{-1} \quad , \quad (4.80)$$

wobei die Lebensdauer τ die Fläche bis zu einem endlichen kritischen Wert t_c unter der $P(t)$ -Kurve angibt

$$\tau(t_c) := \int_0^{t_c} dt P(t) \quad . \quad (4.81)$$

Die Aufenthalts- oder Zerfallswahrscheinlichkeitskurve $P(t)$ ist als die eigentliche experimentelle Meßgröße anzusehen, da in Experimenten Zeitkonstanten und Transferraten aus optischen Abklingkurven ermittelt bzw. extrapoliert werden.

Führt man die Integration nach der Zeit t in (4.81) aus, so läßt sich die Lebensdauer τ für Pole 1. Ordnung ausdrücken als

$$\tau = \tau_d + \tau_{nd} \quad (4.82)$$

$$\tau_d = \hbar \sum_p f_{pp} \frac{1 - \exp(-2|\beta_p|t_c)}{2|\beta_p|} \quad (4.83)$$

$$\begin{aligned} \tau_{nd} = & 2\hbar \sum_{p < p'} \left[(|\beta_p| + |\beta_{p'}|)^2 + (\Delta\alpha_{pp'})^2 \right]^{-1} \\ & \left\{ \left[\left(\Delta\alpha_{pp'} \sin(\Delta\alpha_{pp'}t_c) - (|\beta_p| + |\beta_{p'}|) \cos(\Delta\alpha_{pp'}t_c) \right) \operatorname{Re}(f_{pp'}) \right. \right. \\ & \left. \left. - \left((|\beta_p| + |\beta_{p'}|) \sin(\Delta\alpha_{pp'}t_c) + \Delta\alpha_{pp'} \cos(\Delta\alpha_{pp'}t_c) \right) \operatorname{Im}(f_{pp'}) \right] \right. \\ & \left. \exp[-(|\beta_p| + |\beta_{p'}|)t_c] \right. \\ & \left. + \operatorname{Re}(f_{pp'}) (|\beta_p| + |\beta_{p'}|) + \operatorname{Im}(f_{pp'}) \Delta\alpha_{pp'} \right\} \quad . \quad (4.84) \end{aligned}$$

Dabei kennzeichnet τ_d den von den diagonalen Fourierkomponenten f_{pp} herrührenden Lebensdaueranteil, τ_{nd} entsprechend den von den nichtdiagonalen Fourierkomponenten $f_{pp'}$.

Falls $\beta_p \neq 0$ ist, kann für die obere Integrationsgrenze der Grenzwert $t_c \rightarrow \infty$ gebildet werden und die Lebensdauer vereinfacht sich zu

$$\hbar^{-1}\tau(\infty) = \sum_p \frac{f_{pp}}{2|\beta_p|} + 2 \sum_{p < p'} \frac{\operatorname{Re}(f_{pp'}) (|\beta_p| + |\beta_{p'}|) + \operatorname{Im}(f_{pp'}) (\Delta\alpha_{pp'})}{(|\beta_p| + |\beta_{p'}|)^2 + (\Delta\alpha_{pp'})^2} \quad . \quad (4.85)$$

Der Vorteil dieser Ratendefinition, die in dieser Arbeit als *Reservoirmethode* bezeichnet wird, liegt folglich darin, daß keine explizite „Ratenformel“ wie z.B. die in vielen Bereichen gültige

¹³Die Zahl der diagonalen Moden ist durch die Zahl der Pole der Greenschen Funktion gegeben. Dies hängt von der Reservoir-Ankopplung ab. Für die spezielle Reservoirkopplung $\Sigma = -i\gamma$ stimmt die Zahl der für die Dynamik relevanten Pole mit denen des effektiven Hamilton-Operators überein ($N_p = N_{\text{DBA}}$).

Fermische Goldenen Regel benützt werden muß. Damit kann die Transferrate im Gegensatz zu dem im Abschnitt 4.2 besprochenen effektiven Zwei-Niveau-Modell für beliebige Parameterszenarien berechnet werden.

Kapitel 5

Das Dimersystem mit Reservoirankopplung

Das Dimersystem (Donor-Akzeptor-System) ist das einfachste Modell mit Kopplung bei dem zwei Plätze/Orbitale über einen Transferparameter miteinander gekoppelt sind.

Anhand dieses Systems wird der Effekt der „idealen“ Reservoir-Ankopplung am Akzeptor auf das Zeit- und Transferverhalten im symmetrischen und asymmetrischen Dimerfall mit Hilfe der Greenschen Funktionen studiert (Abschnitt 5.2). Des weiteren wird eine (realistischere) Reservoirankopplung (Abschnitt 5.3), die auf einen energieabhängigen effektiven Hamilton-Operator führt, gewählt und die Auswirkungen auf die Transferrate berechnet. Schließlich wird die Güte der semiklassischen Näherung für die ideale Reservoirdämpfung durch Vergleich mit einer vollständig quantenmechanischen Simulation für das Dimer-Reservoir-System überprüft (Abschnitt 5.4).

5.1 Effektiver Hamiltonian und Greensche Funktion

Der Hamilton-Matrix (4.47) des Dimer-Reservoir-Systems ist gegeben durch

$$\mathbf{H} = \left(\begin{array}{cc|cccc} \varepsilon_d & V_{da} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ V_{ad} & \varepsilon_a & V_{ar_1} & V_{ar_2} & 0 & \dots \\ \hline 0 & V_{r_1a} & \varepsilon_{r_1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & V_{r_1a} & 0 & \varepsilon_{r_2} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{array} \right), \quad (5.1)$$

worin die Einteilchenenergien ε_d bzw. ε_a das Donor- bzw. Akzeptororbital charakterisieren, die über den Transferparameter V_{da} bzw. $V_{ad} = V_{da}^*$ direkt miteinander gekoppelt sind, und die Kopplungsparameter $V_{r_m a}$ bzw. $V_{ar_m} = V_{r_m a}^*$ die Reservoiranbindung des Akzeptororbitals beschreiben.

Die zu (5.1) gehörige effektive (energieabhängige) Hamilton-Matrix nimmt gemäß (4.51) die

Form

$$\mathbf{H}_{\text{Dimer}}^{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_d & V_{da} \\ V_{ad} & \varepsilon_a + \Sigma(z) \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

an, und die dazugehörige Matrix der Greenschen Funktion lautet nach Formel (3.24)

$$\mathbf{G}_{\text{Dimer}}^{\text{eff}}(z) = \begin{pmatrix} z - \varepsilon_d & -V_{da} \\ -V_{ad} & z - \varepsilon_a - \Sigma(z) \end{pmatrix}^{-1}, \quad (5.3)$$

wobei $\Sigma(z) = \sum_m \frac{|V_{arm}|^2}{z - \varepsilon_{rm}}$ die das Reservoirsystem charakterisierende Selbstenergie (Abschnitt 4.4.2) ist.

Die für die Donor-Akzeptor-Dynamik relevanten Matrixelemente können nach kurzer Rechnung¹ gemäß Formel (4.54) angegeben werden als

$$G_{dd}(z) = \frac{1}{z - \varepsilon_d - \frac{V_{ad}^2}{z - \varepsilon_a - \Sigma(z)}} \quad (5.12)$$

bzw.

$$G_{ad}(z) = \frac{V_{ad}}{(z - \varepsilon_d)[z - \varepsilon_a - \Sigma(z)] - |V_{ad}|^2}. \quad (5.13)$$

Für eine dynamische, d.h. zeitabhängige Betrachtung werden die Imaginärteile von G_{dd} und G_{ad} benötigt. Sie lauten nach Durchführung des Grenzübergangs $\eta \rightarrow 0$ für beliebige Reservoir-Ankopplung $\Sigma(E) = \Pi(E) - i\Gamma(E)$

$$\text{Im}[G_{dd}(E)] = |V_{ad}|^2 \frac{\Gamma(E)}{[E - \varepsilon_d - \Pi(E)]^2 + \Gamma^2(E)} [N(E)]^{-1} \quad (5.14)$$

¹Eine alternative Berechnung der Greenschen Funktionsmatrix bietet die „Bewegungsgleichung“ derselben

$$[z\hat{I} - \hat{H}] \hat{G}(z) = \hat{I}, \quad (5.4)$$

oder in Matrixschreibweise

$$\sum_k (z\delta_{jk} - H_{jk}) G_{kl}(z) = \delta_{jl}. \quad (5.5)$$

Damit erhält man folgende relevanten Gleichungen nach Anwendung auf (5.1)

$$(z - \varepsilon_d) G_{dd}(z) - V_{ad} G_{ad}(z) = 1 \quad (5.6)$$

$$(z - \varepsilon_{rm}) G_{rmd}(z) - V_{rma} G_{ad}(z) = 0 \quad (5.7)$$

$$(z - \varepsilon_a) G_{ad}(z) - \sum_{m \neq a} V_{rma}^* G_{rmd}(z) - V_{ad} G_{dd}(z) = 0 \quad (5.8)$$

$$(z - \varepsilon_a) - \sum_{m \neq a} V_{rma}^* G_{rma} - V_{da} G_{da} = 1 \quad (5.9)$$

$$(z - \varepsilon_{rm}) G_{rma}(z) - V_{rma} G_{aa}(z) = 0 \quad (5.10)$$

Gleichung (5.7) in (5.8) eingesetzt, ergibt

$$\left[(z - \varepsilon_a) - \sum_m \frac{|V_{rma}|^2}{z - \varepsilon_{rm}} \right] G_{ad}(z) - V_{ad} G_{dd}(z) = 0 \quad (5.11)$$

Setzt man Gl. (5.6) in Gl. (5.11), so erhält man das Matrixelement $G_{dd}(z)$; entsprechend durch Einsetzen von Gl. (5.9) in Gl. (5.10) das Matrixelement $G_{ad}(z)$.

$$\text{Im}[G_{ad}(E)] = -V_{ad} \frac{\Gamma(E)(E - \varepsilon_a)}{[E - \varepsilon_a - \Pi(E)]^2 + \Gamma^2(E)} [N(E)]^{-1} \quad (5.15)$$

mit der Abkürzung

$$N(E) = \left\{ E - \varepsilon_d - \frac{|V_{ad}|^2 [E - \varepsilon_a - \Pi(E)]}{[E - \varepsilon_a - \Pi(E)]^2 + \Gamma^2(E)} \right\}^2 + \left\{ \frac{|V_{ad}|^2 \Gamma(E)}{[E - \varepsilon_a - \Pi(E)]^2 + \Gamma^2(E)} \right\}^2 \quad (5.16)$$

für den in beiden Imaginärteilen auftretenden Nenner. Aus den Formeln für die Imaginärteile (5.14) und (5.15) wird ersichtlich, daß $\Pi(E)$ im allgemeinen in komplizierter Weise eine Verschiebung der Akzeptorenergie ε_a bewirkt bzw. $\Gamma(E)$ die Breite und Höhe der Resonanzstellen beeinflusst. Damit ist auch mit einem sehr komplexen dynamischen Verhalten des Dimer-Systems zu rechnen, weswegen zunächst der Fall der idealen Reservoirankopplung betrachtet wird.

5.2 Ideale Reservoirankopplung

Für die ideale Reservoirankopplung $\gamma = \frac{\pi v^2}{\Delta}$ (vgl. mit Gln. (4.64) und (4.65)) vereinfachen sich aufgrund der Beziehung $\Pi(E) = 0$ die Matrixelemente der Greenschen Funktion zu

$$G_{dd}(E) = \frac{1}{E - \varepsilon_d - \frac{T^2}{E - \varepsilon_a + i\gamma}} \quad (5.17)$$

$$G_{ad}(E) = \frac{T}{(E - \varepsilon_a + i\gamma)(E - \varepsilon_d) - T^2} \quad (5.18)$$

und folgende Ausdrücke resultieren für die Imaginärteile (5.14) und (5.15)

$$\text{Im}[G_{dd}(E)] = -\frac{T^2\gamma}{[(E - \varepsilon_d)(E - \varepsilon_a) - T^2]^2 + \gamma^2(E - \varepsilon_d)^2} \quad (5.19)$$

bzw.

$$\text{Im}[G_{ad}(E)] = -\frac{T(E - \varepsilon_d)\gamma}{[(E - \varepsilon_d)(E - \varepsilon_a) - T^2]^2 + \gamma^2(E - \varepsilon_d)^2} \quad (5.20)$$

wobei o.B.d.A für den Transferparameter eine reelle Wahl getroffen wurde: $V_{ad} = V_{da} =: T$. Die Akzeptorenergie ε_a wird, wie man den obigen Beziehungen entnehmen kann, nicht modifiziert, da der Realteil $\Pi(E)$ der Selbstenergie $\Sigma(E)$ für diese spezielle Reservoir-Ankopplung verschwindet.

Die vier konjugiert komplexen Pole (Abbildung 5.1) für die obigen Imaginärteile der Greenschen Funktion errechnen sich aus der Polgleichung $N(E) = 0$ zu²

$$E_{1/2} = \frac{1}{2}(\varepsilon_d + \varepsilon_a) + i\frac{1}{2}\gamma \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta B)^2 + (\Delta\varepsilon)^2 - i2\gamma\Delta\varepsilon} = \alpha_{1/2} + i\beta_{1/2} \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} E_{3/4} &= \frac{1}{2}(\varepsilon_d + \varepsilon_a) - i\frac{1}{2}\gamma \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta B)^2 + (\Delta\varepsilon)^2 + i2\gamma\Delta\varepsilon} = \alpha_{3/4} + i\beta_{3/4} \\ &= (E_{1/2})^* \end{aligned} \quad (5.22)$$

²Die Greensche Funktionen (5.18) besitzt als Resolvente des Hamilton-Operators nur zwei Pole. Durch die Imaginärteildbildung kommen zwei konjugiert komplexe Pole dazu.

mit den Abkürzungen $\Delta B := \sqrt{4T^2 - \gamma^2}$ und $\Delta\varepsilon_{da} := \varepsilon_d - \varepsilon_a$. Folgende Beziehungen gelten für die Real- α_p bzw. Imaginärteile β_p (siehe Anhang A): $\alpha_{1/2} = \alpha_{3/4}$ bzw. $\beta_{1/2} = -\beta_{3/4}$. Die Zeitentwicklung des Dimer-Systems ist für Pole 1. Ordnung i.a. gegeben durch den Ausdruck

$$P(t) = f_{11} e^{-2|\beta_1| \frac{t}{\hbar}} + f_{22} e^{-2|\beta_2| \frac{t}{\hbar}} \quad (5.23)$$

$$+ 2 \left[\operatorname{Re}(f_{12}) \cos\left(\Delta\alpha_{12} \frac{t}{\hbar}\right) + \operatorname{Im}(f_{12}) \sin\left(\Delta\alpha_{12} \frac{t}{\hbar}\right) \right] e^{-(|\beta_1| + |\beta_2|) \frac{t}{\hbar}} \quad (5.24)$$

und besitzt für die ideale Reservoir-Ankopplung zwei diagonale (reelle) Fourierkomponenten f_{11} und f_{22} sowie zwei (komplexe) nichtdiagonale Fourierkoeffizienten $f_{12}(= f_{21}^*)$.

Zunächst wird das symmetrische System betrachtet, d.h. Donor- und Akzeptororbital weisen dieselbe Energie auf ($\varepsilon_d = \varepsilon_a =: \varepsilon$ bzw. $\Delta\varepsilon_{da} = 0$). Anschließend wird diese Einschränkung aufgehoben und das asymmetrische Dimersystem ($\Delta\varepsilon_{da} \neq 0$) analysiert.

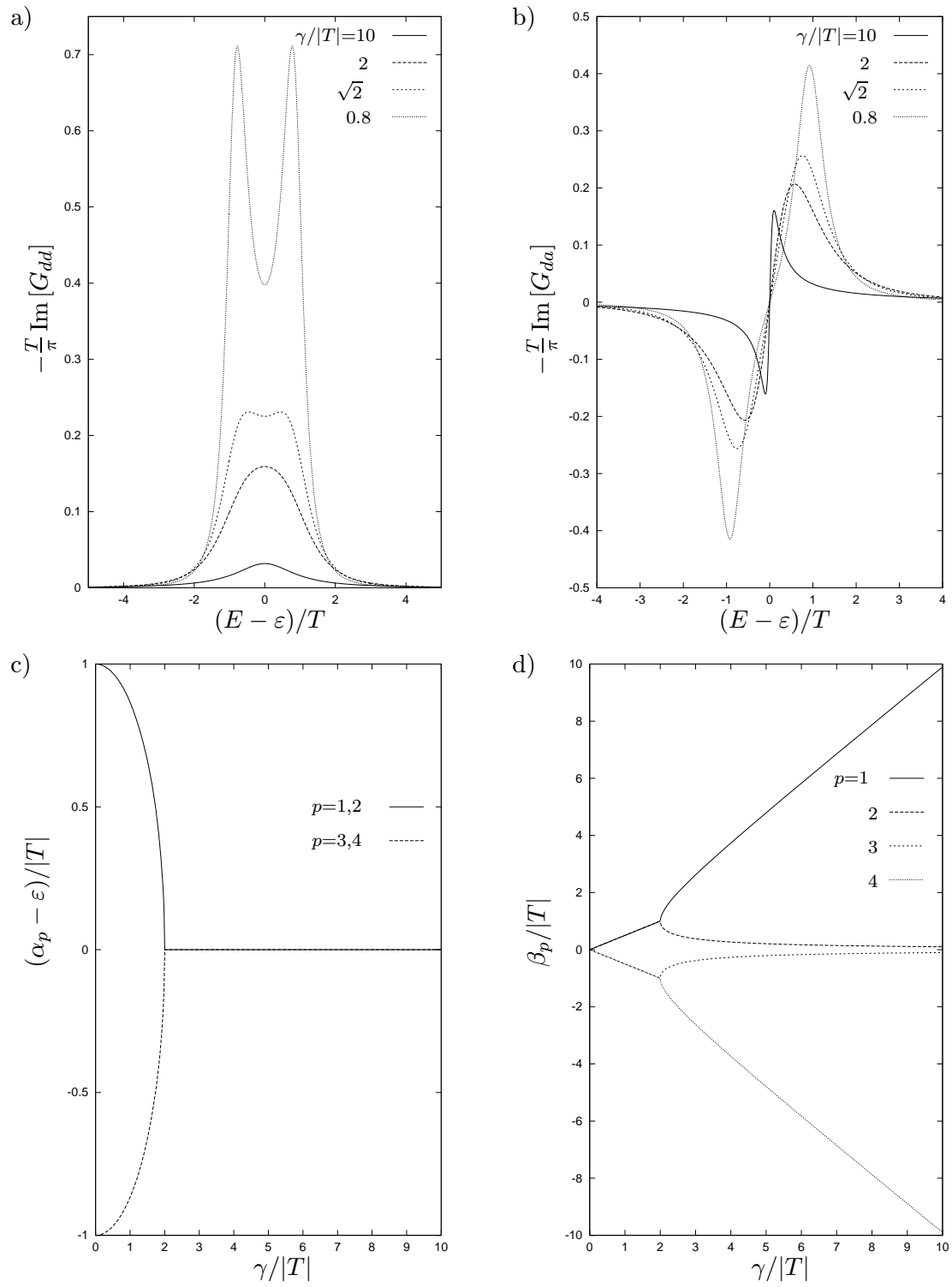
Symmetrisches System : $\Delta\varepsilon_{da} = 0$

In Abbildung 5.1 sind die Imaginärteile $\operatorname{Im}[G_{dd}](E)$ bzw. $\operatorname{Im}[G_{ad}](E)$ in Abhängigkeit von der Energie $(E - \varepsilon)/T$ veranschaulicht sowie die $\gamma/|T|$ -Abhängigkeit der komplexen Polen $E_{1/2} - \varepsilon = \pm \frac{1}{2}\Delta B + i \frac{1}{2}\gamma = E_{3/4}^*$, die punktsymmetrisch zum Ursprung der komplexen Zahlenebene liegen. Der Nenner von (5.19) bzw. von (5.20) kann für $\gamma/|T| \neq 0$ im Reellen nicht Null werden, d.h. es können keine lokalisierten Zustände wie bei Bandsystemen endlicher Breite außerhalb der Energiebänder existieren (siehe dazu Kapitel 9). Die physikalische Ursache liegt darin, daß sich die Reservoir-Energien von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken. Dies entspricht einem Energie„band“ mit der Bandbreite $2 \cdot \infty$.

Unter bestimmten Bedingungen können sich „scharfe“ Resonanzstrukturen (Peaks) in den Imaginärteilen von $G_{dd}(E)$ bzw. $G_{ad}(E)$ bilden [12]. Dies ist der Fall, wenn im Nenner von (5.19) bzw. (5.20) die Reservoirkopplung $\gamma \ll 2|T|$ („schwache“ Reservoirankopplung) ist, und man Resonanzstellen bei $(E_r - \varepsilon)/\gamma \approx \pm \frac{T}{\gamma} [1 - \frac{1}{8}(\frac{\gamma}{T})^2]$ erhält. Mit zunehmender Reservoirkopplung $\gamma/|T|$ rücken die beiden resonanzartigen Peaks zusammen und erfahren eine vom imaginären Energieanteil $-i\gamma$ herrührende Verbreiterung und gleichzeitiger Abnahme der Resonanzhöhe. Dieser Verlauf spiegelt sich im Verlauf der Imaginärteile $\beta_p/|T|$ wider. Entsprechendes gilt für die bezüglich $(E - \varepsilon)/T$ antisymmetrische Funktion $\operatorname{Im}[G_{ad}](E)$.

Für die Parameterkonstellation $\gamma = 2|T|$ liegt ein Pol zweiter Ordnung vor und für $\gamma \geq 2|T|$ verschwindet der Realteil $(\alpha_p - \varepsilon)/|T|$ vollständig. Dieses Verhalten wirkt sich auf die Zeitentwicklung und auf die Transferrate des Dimer-Systems aus, was im folgenden transparent wird.

Die Berechnung der Greenschen Funktion im Zeitraum mit Hilfe der Residuenmethode ist ausführlich im Anhang A aufgeführt, weshalb sogleich die Ergebnisse für die Besetzungswahrscheinlichkeiten am Donor und Akzeptor ($P_{dd}(t)$ bzw. $P_{ad}(t)$) sowie im DA-System ($P_{dd}(t)$) präsentiert werden. Die Lebensdauer τ und die Transferrate κ_R können dann durch einfache Integration gemäß Gl. (4.80) bzw. durch die Formeln (4.85) berechnet werden.

**Abbildung 5.1:**

a, b) $-\frac{T}{\pi} \text{Im}[G_{dd}]$ bzw. von $-\frac{T}{\pi} \text{Im}[G_{da}]$ in Abhängigkeit von $(E - \epsilon)/T$ für verschiedene $\gamma/|T|$.
c, d) Pole $E_p = \alpha_p + i\beta_p$ von $\text{Im}[G_{dd}](E)$ bzw. $\text{Im}[G_{da}](E)$ in Abhängigkeit von $\gamma/|T|$.

Für den symmetrischen Fall $\Delta\varepsilon_{da} = 0$ ist es sinnvoll, drei Fallunterscheidungen durchzuführen, und zwar für die Fälle $\gamma^2 - 4T^2 < 0$ (Fall A), $\gamma^2 - 4T^2 > 0$ (Fall B) und $\gamma^2 - 4T^2 = 0$ (Fall C).

Fall A: $\gamma^2 - 4T^2 < 0$ (schwache Dämpfung)

$$\begin{aligned} P_{dd}(t) &= |G_{dd}(t)|^2 & (5.25) \\ &= e^{-\gamma \frac{t}{\hbar}} \left[\cos^2 \left(\frac{1}{2} \sqrt{4T^2 - \gamma^2} \frac{t}{\hbar} \right) + \frac{\gamma^2}{4T^2 - \gamma^2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \sqrt{4T^2 - \gamma^2} \frac{t}{\hbar} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\gamma}{\sqrt{4T^2 - \gamma^2}} \sin \left(\sqrt{4T^2 - \gamma^2} \frac{t}{\hbar} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{ad}(t) &= |G_{ad}(t)|^2 & (5.26) \\ &= \frac{4T^2}{4T^2 - \gamma^2} \left[\sin^2 \left(\frac{1}{2} \sqrt{4T^2 - \gamma^2} \frac{t}{\hbar} \right) \right] e^{-\gamma \frac{t}{\hbar}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P(t) &= P_{dd}(t) + P_{ad}(t) & (5.27) \\ &= e^{-\gamma \frac{t}{\hbar}} \left[\cos^2 \left(\frac{1}{2} \sqrt{4T^2 - \gamma^2} \frac{t}{\hbar} \right) + \frac{4T^2 + \gamma^2}{4T^2 - \gamma^2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \sqrt{4T^2 - \gamma^2} \frac{t}{\hbar} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\gamma}{\sqrt{4T^2 - \gamma^2}} \sin \left(\sqrt{4T^2 - \gamma^2} \frac{t}{\hbar} \right) \right] \end{aligned}$$

Fall B: $\gamma^2 - 4T^2 > 0$ (starke Dämpfung)

$$\begin{aligned} P_{dd}(t) &= |G_{dd}(t)|^2 & (5.28) \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{\gamma^2 - 4T^2} \left[-4T^2 e^{-\gamma \frac{t}{\hbar}} + \left(\gamma^2 - 2T^2 + \gamma \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) e^{-\left(\gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) \frac{t}{\hbar}} \right. \\ &\quad \left. + \left(\gamma^2 - 2T^2 - \gamma \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) e^{-\left(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) \frac{t}{\hbar}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{ad}(t) &= |G_{ad}(t)|^2 & (5.29) \\ &= \frac{T^2}{\gamma^2 - 4T^2} \left[e^{-\left(\gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) \frac{t}{\hbar}} + e^{-\left(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) \frac{t}{\hbar}} - 2e^{-\gamma t} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P(t) &= \frac{1}{\gamma^2 - 4T^2} \left[-4T^2 e^{-\gamma \frac{t}{\hbar}} \right. & (5.30) \\ &\quad \left. + \frac{\gamma}{2} \left(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) e^{-\left(\gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) \frac{t}{\hbar}} + \frac{\gamma}{2} \left(\gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) e^{-\left(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) \frac{t}{\hbar}} \right] \end{aligned}$$

Fall C: $\gamma^2 - 4T^2 = 0$

$$P_{dd}(t) = |G_{dd}(t)|^2 = \left(1 + T \frac{t}{\hbar} \right)^2 e^{-2T \frac{t}{\hbar}} = \left(1 + \frac{\gamma t}{2\hbar} \right)^2 e^{-\gamma t} \quad (5.31)$$

$$P_{ad}(t) = T^2 \left(\frac{t}{\hbar} \right)^2 e^{-2T \frac{t}{\hbar}} = \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 \left(\frac{t}{\hbar} \right)^2 e^{-\gamma \frac{t}{\hbar}} \quad (5.32)$$

$$P(t) = \left[1 + \frac{1}{2} \gamma^2 \left(\frac{t}{\hbar} \right)^2 + \gamma \frac{t}{\hbar} \right] e^{-2|T| \frac{t}{\hbar}} \quad (5.33)$$

Die Lebensdauer τ bzw. die Transferrate κ_R für die drei verschiedenen Bereiche A,B und C können mittels einer einzigen Formel beschrieben werden

$$\hbar^{-1} \tau = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{2\gamma} \left(\frac{\gamma^2}{T^2} + 2 \right) \quad \text{bzw.} \quad \hbar \kappa_R = \frac{2\gamma T^2}{2T^2 + \gamma^2} \quad , \quad (5.34)$$

wobei man den speziellen Wert $\hbar^{-1} \tau = \frac{3}{4} \gamma = \frac{3}{2} |T|$ für die Lebensdauer im Fall C findet. Die Besetzungswahrscheinlichkeit am Donor $P_{dd}(t)$, am Akzeptor $P_{ad}(t)$ sowie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Donor-Akzeptor-System $P(t)$ sind in Abbildung 5.2 in Abhängigkeit von der skalierten Zeit $t|T|\hbar^{-1}$ für die Parameterwerte $\gamma/|T| = 0.2$ (schwache Kopplung), 10 (starke Kopplung) und $\sqrt{2}$ (optimale Kopplung) aufgetragen³. Die Transferrate κ_R ist in normalem und doppeltlogarithmischem Maßstab in Abbildung 5.3 dargestellt und weist drei charakteristische Bereiche schwacher, optimaler und starker $\gamma/|T|$ -Kopplung auf, die im folgenden genauer durchleuchtet werden.

Falls $\frac{\gamma}{|T|} < 1$ (Fall A) ist, liegt exponentiell abnehmendes Zeitverhalten mit oszillierender Komponente (Formeln (5.28)) der Donor/Akzeptor-Besetzung vor. Die Zeitabhängigkeit von $P_{dd}(t), P_{ad}(t)$ und $P(t)$ ist durch eine einzige Exponentialfunktion in diesem Bereich gegeben, d.h. der Zerfall wird durch den Reservoirparameter $\gamma/|T|$ charakterisiert⁴. Die Oszillationsfrequenz ist für $\frac{\gamma}{|T|} \ll 1$ proportional zu $|T|(1 - \frac{1}{8} \frac{\gamma^2}{T^2})$ und die Transferrate κ_R für genügend kleine $\frac{\gamma}{|T|}$ proportional zu γ , d.h. unabhängig vom Transfer T . Dies ist nicht verwunderlich, da bei schwachem Zerfall ins Reservoir, die Reservoirkopplung γ der ratenbestimmende Faktor ist. Anschaulich betrachtet wandert das anfangs am Donor präparierte Wellenpaket zum Akzeptor und verliert einem Teil seiner Besetzungswahrscheinlichkeit im DA-System⁵ an das am Akzeptor gekoppelte Reservoir. Die Anregung wandert solange zwischen Donor und Akzeptor hin und her, bis sie vollständig vom Reservoir aufgenommen wird. Während der Zeit, für die die Akzeptorbesetzung klein bzw. Null ist, kann praktische keine Wahrscheinlichkeitsamplitude in das Reservoir abfließen. Daher rühren die „Stufen“ der Zerfallskurve von $P(t)$ im Parameterbereich A her.

Oberhalb des kritischen Werts $\frac{\gamma}{|T|} = 2$ (Fall B und C) werden die Pole der Greenschen Funktion rein imaginär und die Zerfallskurven besitzen keine oszillatorischen Komponenten mehr. Bei der speziellen Parameterkonstellation $\frac{\gamma}{|T|} = 2$ (Fall C) entarten die Pole und sind von 2. Ordnung. Es treten demnach Zeitterme auf, die proportional zu $\frac{t}{\hbar}$ und $(\frac{t}{\hbar})^2$ sind. Diese werden von einer einzigen Exponentialfunktion mit der Zerfallskonstante $\gamma/|T|$ regiert

³Sämtliche Schaubilder in der vorliegenden Arbeit sind durch entsprechende Skalierung in dimensionslosen Einheiten aufgetragen, da das qualitative Verständnis im Vordergrund steht.

⁴Die Zerfallskonstante $\gamma/|T|$ bezieht sich auf die skalierte Auftragung $t|T|/\hbar$.

⁵Es sei nochmals betont, daß hier aufgrund der Modellierung nicht direkt die Energie dissipiert wird, sondern daß die Besetzungswahrscheinlichkeit des Donor-Akzeptor-Systems abnimmt, d.h. in das Reservoirsystem „übergeht“.

(5.31)-(5.33). Der Wertebereich C wird durch drei Exponentialkurven bestimmt, d.h. durch drei verschiedene Zerfallskonstanten $\gamma, \gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4T^2}, \gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4T^2}$. Für genügend große $\frac{\gamma}{|T|}$ wird die Lebensdauerkurve $P(t)$ im wesentlichen durch die Exponentialfunktion $e^{-\gamma \frac{t}{\hbar}}$ charakterisiert und entspricht der $P_{dd}(t)$ -Kurve, da sich am Akzeptor praktisch keine Wahrscheinlichkeitsamplitude mehr aufbauen kann. Für $\frac{\gamma}{2|T|} \gg 1$ gilt für die Akzeptorbesetzung $P_{ad}(t) \approx \frac{4T^2}{\gamma^2} \left(1 - 2e^{-\gamma \frac{t}{\hbar}}\right)$ und $\kappa_R \sim \frac{2T^2}{\gamma}$, d.h die Rate ist umgekehrt proportional zur Reservoirankopplung γ und proportional zu T^2 .

Der Maximalwert der Transferrate

$$\hbar\kappa_R^{\max} = \frac{1}{2}\sqrt{2}|T| \quad (5.35)$$

wird für $\gamma_{\max} = \sqrt{2}|T|$ angenommen und entspricht einem Donor-Akzeptor-Transfer der am schnellsten, d.h. optimal, verläuft. Die Zeitgesetze am Donor, Akzeptor sowie für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Donor-Akzeptor-System vereinfachen sich für diesen Fall zu

$$P_{dd}^{\max}(t) = e^{-\gamma \frac{t}{\hbar}} \left[1 + \sin^2\left(\gamma \frac{t}{\hbar}\right)\right] \quad (5.36)$$

$$P_{ad}^{\max}(t) = e^{-\gamma \frac{t}{\hbar}} \sin^2\left(\frac{\gamma}{2} \frac{t}{\hbar}\right) \quad (5.37)$$

$$P^{\max}(t) = e^{-\gamma \frac{t}{\hbar}} \left[2 - \cos\left(\gamma \frac{t}{\hbar}\right) + \sin\left(\gamma \frac{t}{\hbar}\right)\right] \quad , \quad (5.38)$$

was sich in Abbildung 5.2 widerspiegelt. Anschaulich kann man sich die Maximierung der Transferrate dadurch erklären, daß für diesen speziellen Wert von $\frac{\gamma}{|T|}$ gewissermaßen die „Zuflußrate“ vom Donor zum Akzeptor am besten mit der „Abflußrate“ vom Akzeptor in das Reservoir übereinstimmt. Für zu kleine Werte von $\frac{\gamma}{|T|}$ fließt keine Wahrscheinlichkeitsamplitude in das Reservoir ab, und für zu große Werte von $\frac{\gamma}{|T|}$ baut sich kaum eine Amplitude am Akzeptor auf, was Voraussetzung für den Zerfall der Anregung in das Reservoir ist.

Für die Raten aus der Maximumsmethode, Gl. (4.15), bzw. der effektiven Zwei-Niveau-Näherung, Gl. (4.41), findet man beim Dimersystem

$$\hbar\kappa_M = \hbar\kappa_{ad}^{\text{eff}} = \frac{2}{\pi}|T| \quad . \quad (5.39)$$

Dies ist dieselbe T -Abhängigkeit wie für die Transferrate κ_R^{\max} bei der Reservoir-Methode. Der Unterschied zwischen den beiden Vorfaktoren von $|T|$ beträgt dabei $\kappa_{ad}^{\text{eff}}/\kappa_R^{\max} = \sqrt{2}/\pi \approx 0.4$. In Abbildung (5.4) ist der Effekt endlicher Aufenthaltsdauer $\frac{|T|t_c}{\hbar}$ ($= 5, 10, 20, 30$) im Donor-Akzeptor-System auf die Ratenberechnung (Formel 4.81) der „idealen“ Wahl $t_c \rightarrow \infty$ gegenübergestellt⁶. Der optimale Transferfall $\gamma/|T| = \sqrt{2}$ zeigt keine merkliche Änderung für die verschiedenen $\frac{|T|t_c}{\hbar}$, da die DA-Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(t)$ (Abbildung 5.2) sehr schnell abklingt. Im Bereich schwacher und starker $\gamma/|T|$ -Kopplung treten Abweichungen bei verschiedener t_c -Wahl auf, da diese Bereiche eine langsam zerfallende Wahrscheinlichkeit $P(t)$ aufweisen. Der Unterschied in der Transferrate beträgt allerdings für die kritische Zeit $\frac{|T|t_c}{\hbar} = 30$ gegenüber $t_c \rightarrow \infty$ weniger als 10^{-2} .

⁶Die Standard-Wahl für die obere Integrationsgrenze ist immer $t_c = \infty$ in dieser Arbeit, falls nichts Gegenteiliges angegeben ist.

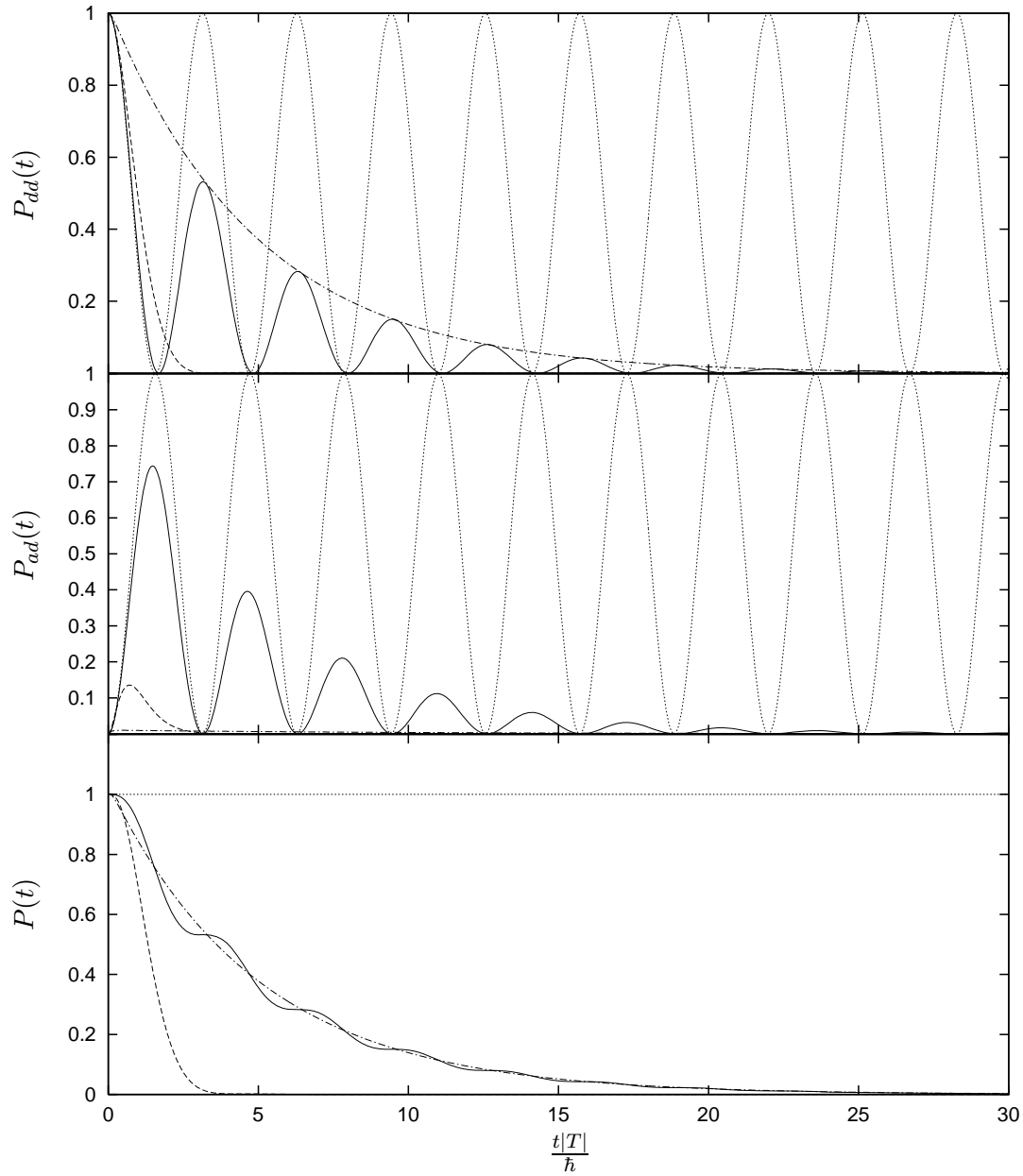
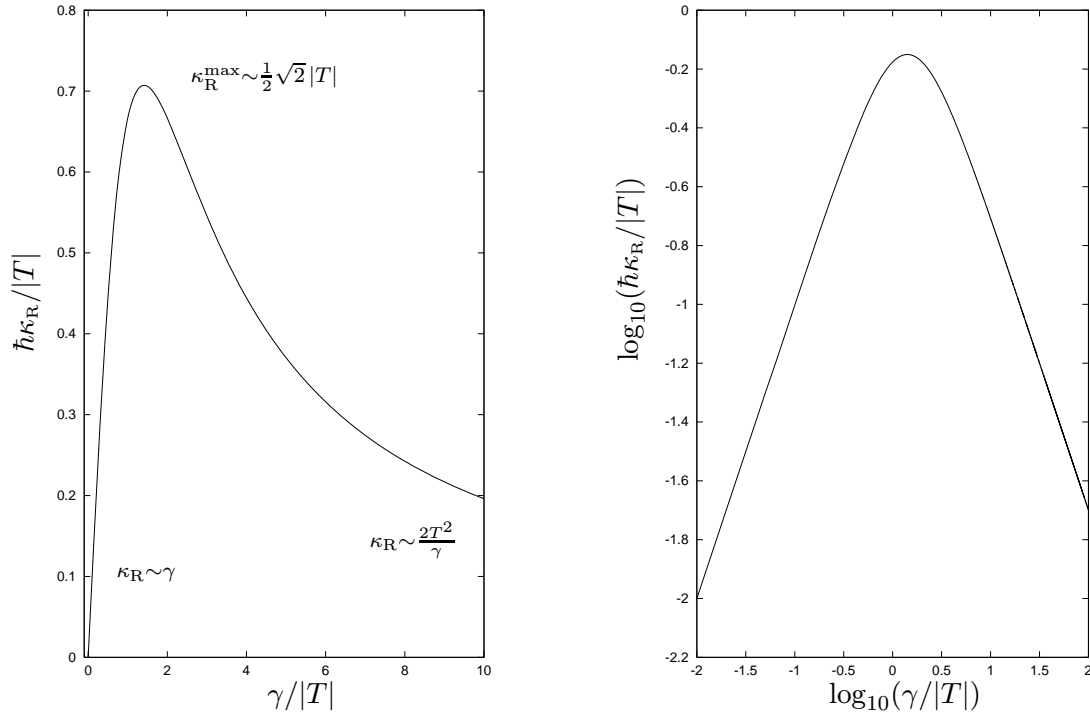


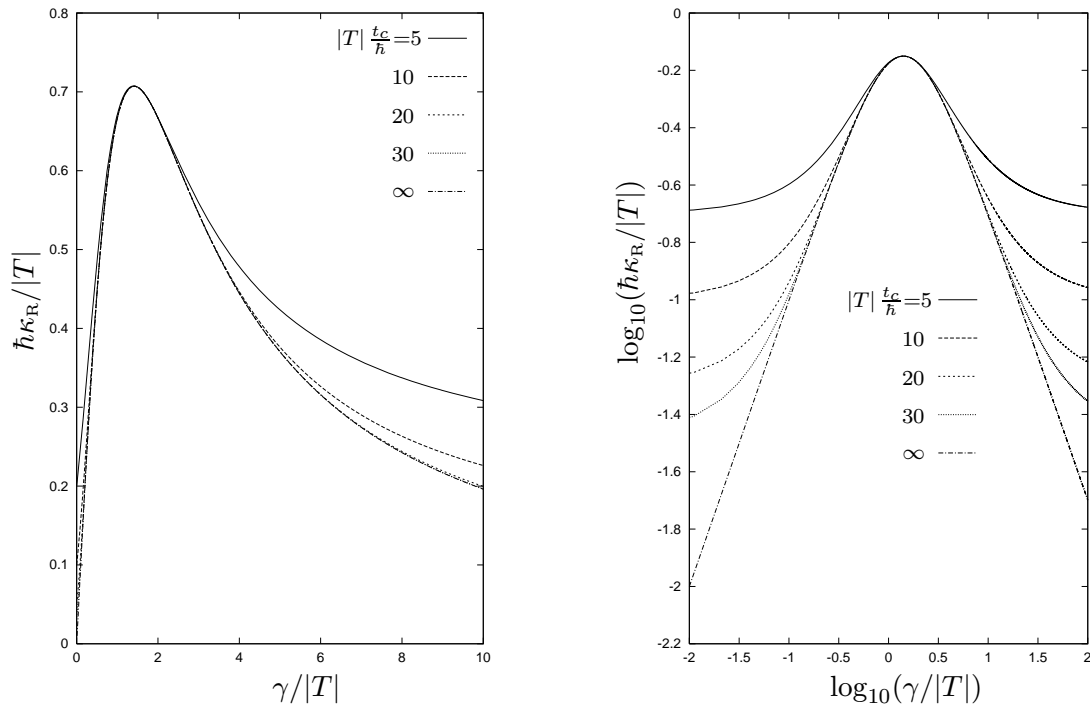
Abbildung 5.2:

Besetzungswahrscheinlichkeit $P_{dd}(t), P_{ad}(t)$ am Donor, Akzeptor bzw. Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(t)$ im DA-System für die symmetrische Parameterwahl ($\Delta\varepsilon_{da} = 0$).

Gepunktete Linie: $\gamma = 0$ (keine Dämpfung); durchgezogene Linie: $\gamma = 0.2T$ (Fall A); gestrichelte Linie: $\gamma = \sqrt{2}|T|$ (optimaler Fall); punktiert gestrichene Linie: $\gamma = 10|T|$ (Fall B).

**Abbildung 5.3:**

Transferrate $\kappa_R/|T|$ in Abhängigkeit von $\gamma/|T|$ für das symmetrisches Dimer-System ($\Delta\varepsilon_{da} = 0$) in normalem und doppelt-logarithmischem Maßstab aufgetragen.

**Abbildung 5.4:**

Transferrate $\kappa_R/|T|$ des symmetrisches Dimer-Systems ($\Delta\varepsilon_{da} = 0$) in Abhängigkeit von $\gamma/|T|$ in normalem und doppelt-logarithmischem Maßstab für verschiedene Integrationszeiten $\frac{|T|t_c}{\hbar}$.

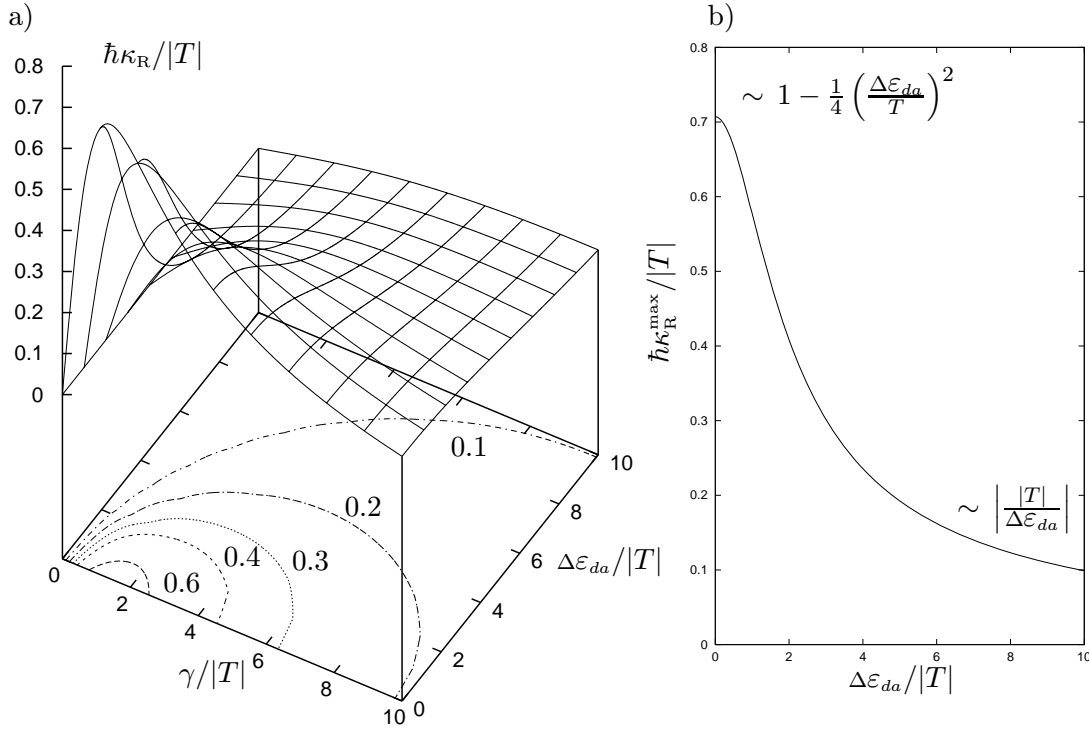
Asymmetrisches Dimer: $\Delta\varepsilon_{da} \neq 0$ 

Abbildung 5.5:

- a) Transferrate $\hbar\kappa_R/|T|$ in Abhängigkeit von $\frac{\Delta\varepsilon_{da}}{|T|}$ und $\frac{\gamma}{|T|}$ mit Konturlinien.
b) $\frac{\Delta\varepsilon_{da}}{|T|}$ -Abhängigkeit von $\hbar\kappa_R^{\max}/|T|$ für den optimalen $\frac{\gamma}{|T|}$ -Wert.

Hebt man die energetische Symmetrie für die Orbitalenergien auf ($\Delta\varepsilon_{da} \neq 0$), so sind die komplexen Eigenwerte aufgrund der Asymmetrie nicht mehr punktsymmetrisch bezüglich der imaginären Achse wie beim symmetrischen Dimer ($\Delta\varepsilon_{da} = 0$).

Die analytische Näherung der komplexen Eigenwerte (5.23) für den Fall, daß der Transfer T der effektiven Hamilton-Matrix (5.2) viel kleiner als $\Delta\varepsilon_{da} - i\gamma$ ist, kann nach einer Reihenentwicklung auf folgende Form gebracht werden

$$\begin{aligned}
E_{1/2} &= E_{3/4}^* \\
E_{3/4} &= \begin{cases} \frac{1}{2}(\varepsilon_d + \varepsilon_a) + \frac{1}{2}\Delta\varepsilon_{da} + \frac{T^2\Delta\varepsilon_{da}}{\Delta\varepsilon_{da}^2 + \gamma^2} - i\frac{\gamma T^2}{\Delta\varepsilon_{da}^2 + \gamma^2} \\ \frac{1}{2}(\varepsilon_d + \varepsilon_a) - \frac{1}{2}\Delta\varepsilon_{da} - \frac{T^2\Delta\varepsilon_{da}}{\Delta\varepsilon_{da}^2 + \gamma^2} - i\gamma\left(1 - \frac{T^2}{\Delta\varepsilon_{da}^2 + \gamma^2}\right) \end{cases}, \quad (5.40)
\end{aligned}$$

wobei Terme $\frac{T^2}{\Delta\varepsilon_{da}^2 \pm \gamma^2}$ bis 2. Ordnung Berücksichtigung fanden. Für den anderen naheliegenden Grenzfall $T \gg \Delta\varepsilon_{da} - i\gamma$ findet man in 1. Ordnung in T

$$E_{3/4} = \frac{1}{2}(\varepsilon_d + \varepsilon_a) - i\frac{1}{2}\gamma \pm T \quad (5.41)$$

$$E_{1/2} = E_{3/4}^* \quad (5.42)$$

Näch länglicher Rechnung läßt sich die Transferrate analytisch in Abhängigkeit von γ und

$\Delta\varepsilon_{da}$ (Abbildung 5.5a)) ausdrücken

$$\hbar \kappa_R = \frac{2\gamma T^2}{2T^2 + \gamma^2 + \Delta\varepsilon_{da}^2} . \quad (5.43)$$

Die maximale Rate (für einen festen $\Delta\varepsilon_{da}$ -Wert) wird für $\gamma = \sqrt{2T^2 + \Delta\varepsilon_{da}^2}$ erreicht (Abbildung 5.5b)) und beträgt

$$\hbar \kappa_R^{\max} = \frac{T^2}{\sqrt{2T^2 + \Delta\varepsilon_{da}^2}} . \quad (5.44)$$

Für kleine $\frac{\Delta\varepsilon_{da}}{T}$ -Werte wird die maximale Transferrate durch $\hbar \kappa_R^{\max} = \frac{|T|}{\sqrt{2}} \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta\varepsilon_{da}}{T} \right)^2 \right]$ gut beschrieben, für große $\frac{\Delta\varepsilon_{da}}{T}$ -Werte genügt sie der asymptotischen Näherung $\hbar \kappa = \frac{T^2}{|\Delta\varepsilon_{da}|}$. Die Asymmetrie $\Delta\varepsilon_{da} \neq 0$ führt, wie man intuitiv erwartet, immer zu einer Abnahme der Transferrate im Vergleich zum symmetrischen Fall $\Delta\varepsilon_{da} = 0$.

5.3 Energieabhängige Reservoir-Ankopplung

Die in Abschnitt 5.2 diskutierte ideale Reservoir-Kopplung, läßt sich in natürlicher Weise verallgemeinern, wie M. Wagner [131] gezeigt hat. Damit lassen sich realistischere Kopplungsszenarien zwischen DBA- und Reservoir-System generieren. Im allgemeinen ist nämlich die Kopplung des Akzeptor- an die Reservoir-Niveaus nicht konstant wie bei der idealen Reservoir-Kopplung γ , sondern sie ist vom energetischen Abstand zwischen dem Akzeptorniveau und den Reservoir-Niveaus abhängig.

Typische Kontakte von molekularen DBA-Systemen mit externen Reservoirsystemen kommen durch Molekül-Substrat-Wechselwirkungen zustande (Chemisorption⁷, Physisorption⁸) bei Ankopplung an Metallelektroden [125] oder durch Tunnelkontakte bei „Ankopplung“ an eine STM-Spitze [120] (Abschnitt 1.3). Dabei koppelt ein Akzeptor-Atom (-Molekül) lokal an ein Atom oder wenige Atome des Reservoirsystems. Dies bewirkt wiederum eine energieabhängige Ankopplung an sämtliche Reservoirzustände im k -Raum.

Um die Auswirkung dieses Effektes zu untersuchen, geht man von folgender allgemeiner Kopplungsfunktion zwischen dem Akzeptor-Niveau und den Reservoir-Niveaus aus

$$V_{ar_m} = W(\varepsilon_{r_m}) , \quad \varepsilon_{r_m} = m \cdot \Delta , \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm \infty \quad (5.45)$$

aus, die analytisch erweitert [131] wird

$$W(z) = \sum_r \frac{A_r}{z - S_r} , \quad S_{-r} = S_r^* , \quad A_{-r} = A_r^* . \quad (5.46)$$

Man erhält dann im Kontinuums-Grenzfall $v \gg \Delta$ und $\eta \rightarrow 0^+$ (analog zur idealen Reservoirkopplung, Abschnitt 4.4.2)

$$\Sigma(E) = \Pi(E) - i\Gamma(E) = \frac{\gamma a}{E + i a} \quad (5.47)$$

⁷leichte Kopplung über π -Elektronen oder ionische Bindung [28, 62, 115]

⁸durch Van der Waals-Kräfte vermittelt [62]

bzw.

$$\Pi(E) = a\gamma \frac{E}{a^2 + E^2}, \quad \Sigma(E) = \frac{\gamma a^2}{a^2 + E^2} \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{\pi v^2}{\Delta} \quad (5.48)$$

wobei die Wahl $r = \pm 1$, $S_1 = ia$, $A_1 = -\frac{i}{2}av^2$ und $a > 0$ getroffen wurde.

Die Selbstenergie $\Sigma(E)$, die im Gegensatz zur idealen Reservoirkopplung (Abschnitt 5.2) von der Energie E abhängig bleibt, wird von den Parametern γ (Kopplungsstärke) und a (spektrale energetische „Bandbreite“ des Reservoirs⁹) bestimmt. In Abbildung 5.6 ist die Selbstenergie $\Sigma(E)$ in Abhängigkeit vom Parameter $a/|T|$ dargestellt. Für kleine $a/|T|$ -Werte, d.h.

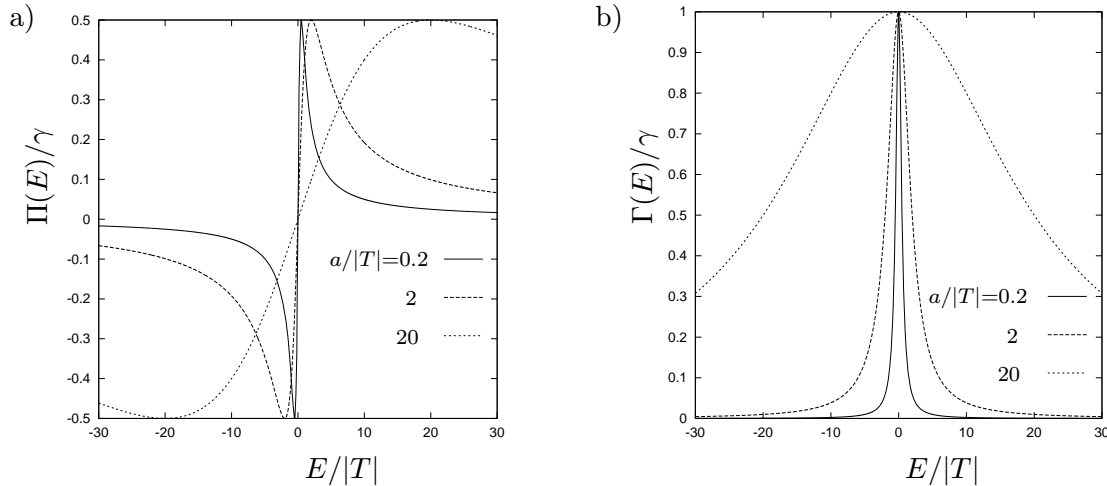


Abbildung 5.6:

Selbstenergie $\Sigma(E)$ des Reservoirs (5.48) in Abhängigkeit von $E/|T|$ für verschiedene Parameter $a/|T|$.

a) Realteil $\frac{\Pi(E)}{\gamma}$, b) Imaginärteil $\frac{\Gamma(E)}{\gamma}$.

$a/|T| \ll 1$, ist die Bandbreite ($2T$) des Dimersystems viel größer als die effektive Bandbreite des Reservoirsystems, wohingegen sich für $a/|T| \gg 1$ die Bandbreitenverhältnisse umkehren. Im Grenzfall $a/T \rightarrow \infty$ wird der ideale Kopplungsfall erreicht, d.h. das Akzeptorniveau koppelt an alle Reservoirzustände mit gleicher Stärke an.

Die Polgleichung von $G_{\text{Dimer}}^{\text{eff}}(E)$ ist gegeben durch ($\eta \rightarrow 0^+$)

$$0 = E - \varepsilon_d - \frac{T^2}{E - \varepsilon_a + \frac{\gamma a}{E + ia}} \quad (5.49)$$

und führt auf eine Gleichung 3. Grades¹⁰ in E , die in der komplexen Zahlenebene drei Lösungen besitzt (Anhang A). Die Pole $E_p = \alpha_p + i\beta_p$ (der unteren komplexen Halbebene) sind in

⁹Die Bandbreite des Reservoirs ist zwar streng genommen unendlich, wie im idealen Kopplungsfall, wird aber vom Parameter a auf einen „effektiven“ energetischen Bereich eingeschränkt. Die effektive Bandbreite des Reservoirs lässt sich beispielsweise durch Festlegung eines bestimmten $\Gamma(E)/\gamma$ -Wertes (z.B. 0.8), der nicht „unterschritten“ werden darf, definieren.

¹⁰Die Polgleichung von $\text{Im}[G_{\text{Dimer}}^{\text{eff}}(E)]$ führt entsprechend auf eine Gleichung 6. Grades mit konjugiert komplexen Polen.

Abbildung 5.7 für den Spezialfall $\varepsilon_d = \varepsilon_a = 0$ im Kopplungsfall $\gamma/|T| = \sqrt{2}$, der dem optimalen Kopplungsverhältnis bei der idealen Reservoirkopplung entspricht, veranschaulicht. Für den Grenzfall $a/|T| \rightarrow 0$ werden die Pole reell $\alpha_{1/2} = \pm T$ (reines Dimersystem), wohingegen für $a/|T| \neq 0$ ein zusätzlicher Pole $\alpha_3 - i\beta_3$ hinzukommt. Den Einfluß von $a/|T|$ auf die

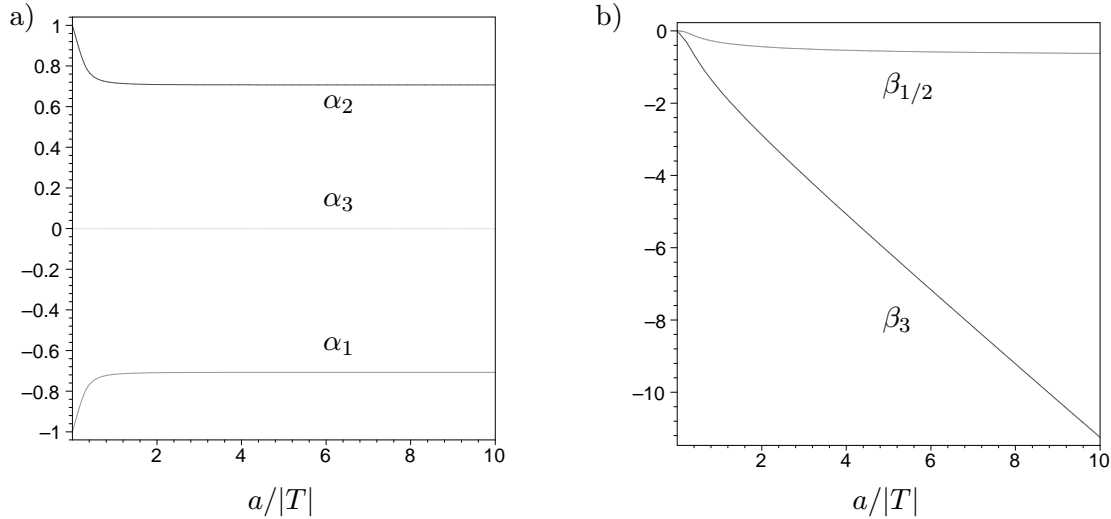


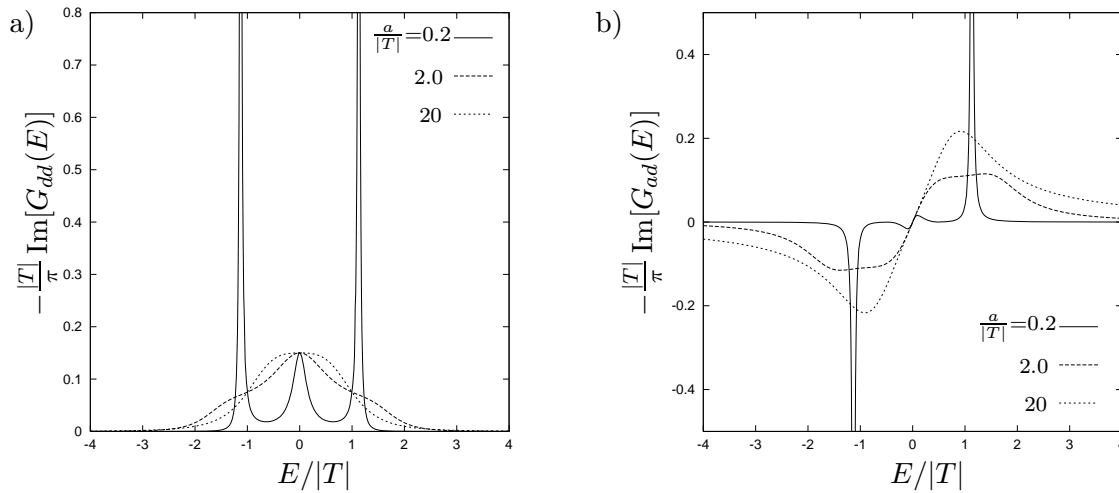
Abbildung 5.7:

$\alpha/|T|$ -Auftragung der Pole $E_p = \alpha_p + i\beta_p$, getrennt nach a) Real- α_p und b) Imaginärteil β_p , beim Dimersystem mit energieabhängiger Reservoirankopplung $\Sigma(E)$ im Falle von $\varepsilon_d = \varepsilon_a = 0$ und $\gamma/|T| = \sqrt{2}$.

dynamikrelevanten Imaginärteile $\text{Im}[G_{dd}(E)]$ bzw. $\text{Im}[G_{ad}(E)]$ im Kopplungsfall $\gamma/|T| = \sqrt{2}$ zeigt Abbildung 5.8a) und b). Für kleine Reservoirbandbreiten ($\frac{a}{|T|} = 0.2$) sind drei Resonanzpeaks deutlich zu erkennen, wobei die Höhe und Breite der Pole $E_{1/2}$ aufgrund der kleineren Imaginärteile $\beta_{1/2}$ höher bzw. schmaler ist als für den Pol E_3 . Mit anwachsender Bandbreite $a/|T|$ verbreitern die Peaks und nehmen an Höhe ab. Es resultiert bei großen $a/|T|$ -Werten für $\text{Im}[G_{dd}(E)]$ eine Verschmelzung der vormaligen Peaks bei $E/|T| \approx \alpha_{1/2}$ mit dem bei $E/|T| = \alpha_3 = 0$. Für $\text{Im}[G_{ad}(E)]$ verschwindet hingegen der (kleine) Peak bei $\alpha_3 = 0$ zugunsten der beiden bei $E/|T| \approx \alpha_{1/2}$. Auch hier wird im Grenzfall $a/|T| \rightarrow \infty$ der bekannte Kurvenverlauf der idealen Reservoirkopplung (bei optimalen $\gamma/|T|$ -Wert) erhalten (vergleiche Abbildungen 5.1a) und b)).

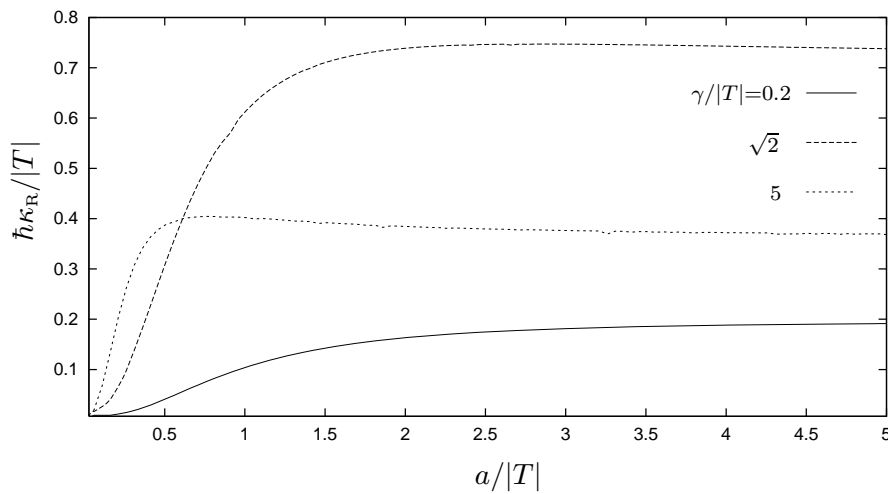
Der Effekt der effektiven Reservoir-Bandbreite $a/|T|$ hinsichtlich der Transferrate $\hbar\kappa_R/|T|$ ist demnach die Zahl der Fourierkomponenten $f_{pp'}$ von vier (ideale Reservoirankopplung) auf neun zu erhöhen. Letztendlich sind die Auswirkungen auf die Transferrate von Interesse, die in Abbildung¹¹ (5.9) in Abhängigkeit von der effektiven Reservoir-Breite $a/|T|$ für verschiedene $\gamma/|T|$ -Werte aus den Bereichen schwacher (0.2), optimaler ($\sqrt{2}$) und starker (5) idealer Reservoirankopplung, demonstriert sind. Die Transferrate wird von der Bandbreite $a/|T|$ des

¹¹Die Berechnung der Ratenkurve erfolgte dabei durch numerische E -Integration der Greenschen Funktionsmatrixelemente (QUADPACK-Routinen [47]) und anschließender t -Integration mit Hilfe der Simpsonschen Regel [80].

**Abbildung 5.8:**

Matrixelemente der Greenschen Funktion für die Kopplungsstärke $\gamma/|T| = \sqrt{2}$ und die effektiven Bandbreiten $a/|T| = 0.2, 2, 20$. a) $\text{Im}[G_{dd}(E)]$, b) $\text{Im}[G_{ad}(E)]$

Reservoirs nachhaltig bestimmt. Im Grenzfall $a/|T|$ sinkt die Transferrate $\hbar\kappa_R/|T|$ auf Null ab, da keine Wechselwirkung mehr zwischen Dimer- und Reservoirsystem stattfinden kann. Mit zunehmender $a/|T|$ -Wert wächst die Transferrate stark an bis sie für große $a/|T|$ gegen den κ_R -Wert der idealen Reservoir-Ankopplung strebt, da dann die Bandbreite des Reservoirs viel größer als die des Dimersystems ist und die „unendliche“ Bandbreite der idealen Reservoirs keine Rolle mehr spielt. Wann dieser Sättigungswert eintritt, hängt auch von der Ankopplungsstärke $\gamma/|T|$ ab, die den Wahrscheinlichkeits„abfluß“ aus dem Dimersystem regelt. Aus den Resultaten läßt sich ableiten, daß das Verhältnis Dimer- zu Reservoir-Bandbreite einen wesentlichen Einfluß auf den Transferprozeß in Bereichen ausübt, wo die Reservoir-Bandbreite kleiner oder in der Größenordnung der Dimer-Bandbreite ist.

**Abbildung 5.9:**

Transferrate $\hbar\kappa_R/|T|$ in Abhängigkeit von der Reservoir-Breite $a/|T|$ bei verschiedenen Kopplungsparameter $\gamma/|T|$

5.4 Quantenmechanische Behandlung des Reservoirs

Der in den vorhergehenden Abschnitten benützte Formalismus zur Dämpfung des Dimer-Systems beruht auf einem Kontinuumsübergang für die Reservoirzustände, d.h es wird unter der Forderung $v \gg \Delta$ von der Summation zur Integration über die Reservoirzustände übergegangen (siehe dazu Abschnitt 4.4.2).

Um die Güte dieser semiklassischen Näherung für das Reservoir zu überprüfen, wird in der folgenden Rechnung die Diskretheit der Reservoirzustände beibehalten. Dazu wird vom Hamilton-Operator (5.1) ausgegangen, in dem die Reservoir-Zustände als diskret nichtwechselwirkende quantenmechanische Einteilchenzustände auftreten.

Für die quantenmechanische Simulation des zeitabhängigen Transferprozesses beschränkt man sich aus praktischen Gründen auf eine endliche energetische Bandbreite des Reservoirs und diagonalisiert die Hamilton-Matrix (5.1) mit der Dimension $N_r + 2$, wobei N_r die Zahl der Zustände des Reservoirs bezeichnet. Die Berechnung der Zeitentwicklung für dieses System läßt sich numerisch am einfachsten bewerkstelligen durch Diagonalisierung des Hamilton-Operators (5.1) in der Basisdarstellung $\{|d\rangle, |r_1\rangle, |r_2\rangle, |r_{N_r}\rangle, \dots |a\rangle\}$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb des Dimer-Systems ist folglich durch den Ausdruck (vgl. Abschnitt 4.1)

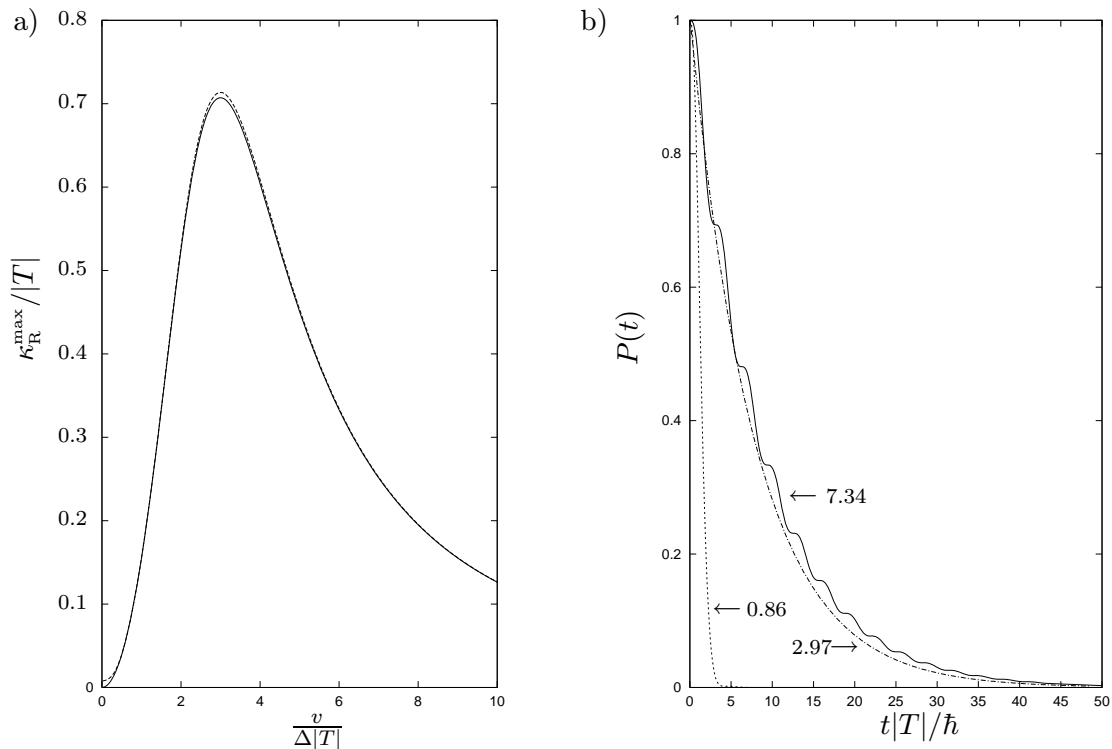
$$P_{\text{ad}}(t) = \sum_n^{N_r+2} \left(c_d^{(n)}\right)^2 \left[\left(c_d^{(n)}\right)^2 + \left(c_a^{(n)}\right)^2 \right] + 2 \sum_{n>n'}^{N_r+2} c_d^{(n)} c_d^{(n')} \left[c_d^{(n)} c_d^{(n')} + c_a^{(n)} c_a^{(n')} \right] \cos \left[(E_n - E_{n'}) \frac{t}{\hbar} \right] \quad (5.50)$$

bestimmt, die Summationen erstrecken sich dabei über sämtliche $N_r + 2$ Zustände des Gesamtsystems. E_n sind die reellen Eigenwerte des Dimer-Reservoir-Systems, $c_d^{(n)}$ bzw. $c_a^{(n)}$ bezeichnen die Entwicklungskoeffizienten am Donor- bzw. Akzeptororbital für diesen Eigenwert. Im Gegensatz zur Kontinuumsbehandlung des Reservoirs im vorigen Abschnitt treten in obiger Zeitentwicklung keine offensichtlichen Dämpfungsterme (wie z.B. $\sim e^{-\gamma t/\hbar}$) mehr auf. Da es sich nun aber um ein echtes diskretes System handelt, ist die Zeitskala der Reservoirfunktionalität beschränkt. Es existiert analog zur Poincaré-Periode in klassischen Systemen eine Rekurrenzzeit, nach der die Wahrscheinlichkeitsamplitude vom Reservoir-System wieder in das Dimersystem „zurückfließt“. Im Rahmen des Bixon-Jortner-Modells¹² läßt sich die Wiederkehrzeit, und damit die maximale Zeitspanne für eine Zeitentwicklung im obigen Sinne, exakt angeben. Die Rekurrenzzeit t_{rec} beträgt für dieses theoretische Modell [70]

$$t_{\text{rec}} = 2\pi \frac{\hbar}{\Delta} \quad , \quad (5.51)$$

d.h. die Irreversibilitätszeit des Reservoirs ist also umgekehrt proportional zum energetischen Abstand Δ benachbarter Reservoirzustände. Um eine Vorstellung von der Gültigkeit der semiklassischen Näherung für das Dimer-Reservoirsystem zu erhalten, wurde diese im Vergleich mit der quantenmechanisch berechneten Transferrate aufgetragen (Abbildung 5.10).

¹²Darunter versteht man die ideale Ankopplung (Abschnitt 5.2) eines einzelnen Niveaus an ein Quasikontinuum von Reservoirniveaus.

**Abbildung 5.10:**

a) Vergleich der Transferraten $\kappa_R^{\max}/|T|$ bei quantenmechanischer (gestrichelte Linie) und semiklassischer (durchgezogene Linie) Reservoir-Behandlung (mit $t_c = t_{\text{rec}}$)

b) Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(t)$ im Donor-Akzeptor-System bei verschiedenen $\frac{v}{\Delta}$ -Werten (0.86, 2.97, 7.34). für die quantenmechanische Reservoir-Ankopplung.

Parameterwahl: $\Delta\varepsilon_{da} = 0$, $T = 10^{-2}$, $\Delta = 5 \cdot 10^{-4}$, $N_r = 1000$ (für a) und b)).

Es wurde der Einfachheit halber die ideale Reservoir-Ankopplung (Abschnitt 5.2) betrachtet. Dabei wurde die (endliche) energetische Bandbreite B_r des Reservoirs viel größer als die des Dimersystems B_{da} ($B_r/B_{da} = 125$) sowie der energetische Abstand zwischen benachbarten Zuständen Δ viel geringer als der Transfer T innerhalb des Dimersystems gewählt. Die Transferraten wurden, abweichend von Abschnitt 5.2, in Abhängigkeit von $\frac{v}{\Delta|T|}$ aufgetragen, da sich die Selbstenergie 4.63 bei der quantenmechanischen Rechnung nicht mehr auf eine Zahl $\gamma = \frac{\pi v^2}{\Delta}$ wie beim semiklassischen Grenzfall reduzieren läßt, sondern von der Energie E und vom Niveauabstand Δ explizit abhängig bleibt (vgl. Gl. (4.63)). Die obere Integrationsgrenze (der Ratenberechnungsformel (4.81)) wurde für die quantenmechanische Vergleichsrechnung bis zu Rekurrenzzeit gewählt $t_c = t_{\text{rec}}$. Die beiden κ_R^{\max} -Kurven liegen übereinander, d.h. die semiklassische Grenzfall führt praktisch zu exakten Resultaten. Für sehr kleine bzw. für sehr große $\frac{v}{\Delta}$ -Werte können Abweichungen von der semiklassischen Behandlung in der Transferrate auftreten, die aber für die hier gewählten Parametersätze kaum sichtbar sind. Diese rühren daher, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(t)$ innerhalb des Dimersystems ungleich Null ist beim Erreichen der Rekurrenzzeit t_{rec} des Reservoirs (vgl. auch Abbildung 5.4 im Falle endlicher t_c bei der kontinuumstheoretischen Rechnung).

Zusammenfassung

Anhand des Dimersystem, dem einfachsten Prototyp eines Donor-Akzeptor-Systems, konnten die wesentlichen Charakteristika der Reservoirankopplung am Akzeptor demonstriert werden. Die Selbstenergie $\Sigma(E)$ des Reservoirs ist dabei i.a. energieabhängig und komplex. Sie kann aber im Falle der idealen Reservoir-Ankopplung (alle Reservoir-Niveaus koppeln mit gleicher Stärke an das Akzeptorniveau) auf die energieunabhängige Form $\Sigma = -i\gamma$ gebracht werden. Der Parameter γ charakterisiert in diesem Fall die Wechselwirkungsstärke des Akzeptorniveaus mit einem energetisch kontinuierlichen Reservoirsystem und kann z.B. mit der Akzeptor-Substrat-Wechselwirkung (Chemisorption oder Physisorption) oder mit der effektiven Akzeptor-Lösungsmittelkopplung [86] identifiziert werden.

Die Berechnung der Zeitentwicklung erfolgte für die semiklassische Reservoirbehandlung exakt mit der Methode der Greenschen Funktion, welche die Auswertung von Polen n.ter Ordnung bzw. energieabhängiger (effektiver) Hamilton-Operatoren in einfacher Weise erlaubt. Für die ideale Reservoir-Ankopplung am Akzeptor, die im Sinne einer semiklassischen Näherung einer Komplexifizierung der Orbital-Energie am Akzeptor entspricht, besitzt die Transferrate drei qualitativ verschiedene Verhaltensregime

- Schwacher Kopplungsbereich ($\frac{\gamma}{|T|} \ll 1$) : $\hbar \frac{\kappa_R}{|T|} \sim \frac{\gamma}{|T|}$
- Optimaler Kopplungsbereich ($\frac{\gamma}{|T|} = \sqrt{2}$) : $\hbar \frac{\kappa_R^{\max}}{|T|} = \frac{1}{2}\sqrt{2}$
- Starker Kopplungsbereich ($\frac{\gamma}{|T|} \gg 1$) : $\hbar \frac{\kappa_R}{|T|} \sim 2\frac{|T|}{\gamma}$

Bei Asymmetrie zwischen der Donor- und Akzeptorenergie, d.h. $\Delta\varepsilon_{da} \neq 0$, sinkt die Transfertrate ab und wird bei optimaler Reservoir-Ankopplung beschrieben durch den Ausdruck

$$\hbar \frac{\kappa_R^{\max}}{|T|} = \frac{1}{\sqrt{2 + (\Delta\varepsilon_{da}/|T|)^2}} .$$

Erweitert man die Reservoir-Eigenschaften durch Einführung einer (effektiven) Reservoir-Bandbreite a , so wird der effektive Hamilton-Operator energieabhängig. Die Transferrate wird dann in Bereichen, in denen die effektive Reservoir-Bandbreite in der Größenordnung oder kleiner als die Dimer-Bandbreite ist, nachhaltig vom Verhältnis $a/|T|$ bestimmt, wobei kleine $a/|T|$ -Werte einem fast nicht mit dem Reservoir wechselwirkenden Dimersystem entsprechen und große $a/|T|$ in den Fall idealer Reservoirkopplung einmünden.

Eine Vergleichsrechnung zwischen der semiklassischen Reservoir-Ankopplung und einer quantenmechanischen Reservoir-Behandlung zeigte gute Übereinstimmung und änderte weder qualitativ noch quantitativ die im semiklassischen Grenzfall erhaltenen Resultate. Die kontinuumstheoretische Behandlung des Reservoirs stellt demnach für die in dieser Arbeit aufgeworfenen Problemstellungen eine sehr gute physikalische Näherung dar, die die Auswertung beliebiger (energieabhängiger) Selbstenergiefunktionen des Reservoirs erlaubt und zudem analytische Ausdrücke für die Greensche Funktion ermöglicht sowie eine schnelle (numerische) Berechnung der Transferraten gewährleistet.

Kapitel 6

Ein archetypisches Donor-Brücke-Akzeptor-Modell

Anhand eines Vierniveau-Modells, welches alle relevanten Parameter eines Donor-Brücke-Akzeptor-Moleküls enthält, werden verschiedene Kopplungs- und Energiekonstellationen und ihre Auswirkungen auf den zeitabhängigen Transfer untersucht. Zur Beschreibung der Dynamik kommen die in Kapitel 4 vorgestellten theoretische Methoden zum Einsatz, deren Gültigkeit und Grenzen demonstriert werden.

6.1 Modell und Hamilton-Operator

Das in diesem Kapitel zu behandelnde prototypische Molekülsystem kann durch die „Strukturformel“ $D-B_1-B_2-A$ charakterisiert werden. Es stellt ein fundamentales Modell¹ für Donor-Brücke-Akzeptor-Moleküle dar und kann als Paradigma für kompliziertere Systeme angesehen werden. Die Hamilton-Matrix des DBBA-Modells kann für die Basis $\{|d\rangle, |b_1\rangle, |b_2\rangle, |a\rangle\}$ nach Abschnitt 4.4.1 angegeben werden als

$$\mathbf{H}_{\text{DBBA}}^{\text{eff}}(E) = \mathbf{H}_{\text{DBBA}} + |a\rangle \Sigma(E) \langle a| \quad (6.1)$$

mit

$$\mathbf{H}_{\text{DBBA}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & V_{d1} & V_{d2} & V_{da} \\ V_{1d} & \varepsilon_{b1} & V_{bb} & V_{1a} \\ V_{2d} & V_{bb} & \varepsilon_{b2} & V_{2a} \\ V_{ad} & V_{a1} & V_{a2} & \varepsilon_a \end{pmatrix}, \quad (6.2)$$

¹Das einfachste DBA-System wird durch $D-B-A$ beschrieben, wobei Donor, Brücke und Akzeptor jeweils aus einem Orbital $|d\rangle$, $|b\rangle$ bzw. $|a\rangle$ bestehen. Dieses Modell enthält allerdings nicht die wichtige Wechselwirkung V_{bb} zwischen den Brückenmonomeren.

die Wechselwirkungen jenseits Nächster-Nachbarn im Sinne der Extended-Hückel-Theorie² enthält. Die Kopplungsparameter werden o.B.d.A. reell gewählt ($V_{ij} = V_{ji}$) und neuen Bezeichnungen für die Transferparameter eingeführt

$$t_d := V_{1d} = V_{d1}, t_a := V_{2a} = V_{a2}, t_b := V_{bb}, \quad (6.3)$$

$$v_d := V_{d2} = V_{2d}, v_a := V_{1a} = V_{a1}, w := V_{da} = V_{ad} . \quad (6.4)$$

Es sind aufgrund der großen Vielfalt von DBA-Systemen unterschiedliche Energie- und Kopplungsszenarien denkbar (Kapitel 1) und deshalb werden im folgenden die Auswirkungen sämtlicher Parametersätze auf die Transferdynamik betrachtet.

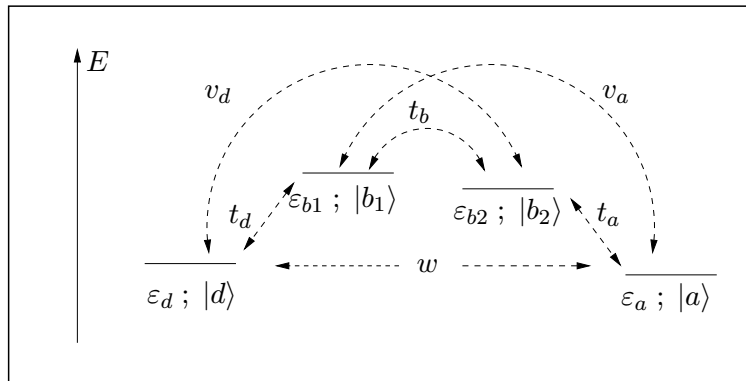


Abbildung 6.1:

DBBA-System mit den Parametern $(\varepsilon_d, \varepsilon_{b1}, \varepsilon_{b2}, \varepsilon_a, t_b, t_d, t_a, v_d, v_a, w)$ und den lokalen Basisfunktionen $|d\rangle, |b_1\rangle, |b_2\rangle, |a\rangle$.

6.2 Nächste-Nachbar(NN)-Wechselwirkung

Zunächst wird eine Einschränkung auf die NN-Wechselwirkung ($v_d = v_a = w = 0$) vorgenommen, um die grundsätzlichen Transferszenarien leichter analysieren zu können. Darüber hinaus wird von einer symmetrischen³ Parameterwahl ausgegangen

$$\varepsilon_d = \varepsilon_a =: \varepsilon, \quad t_d = t_a =: T, \quad \varepsilon_{b1} = \varepsilon_{b2} =: \varepsilon_b, \quad . \quad (6.5)$$

Die Hamilton-Matrix (6.2) zerfällt durch einen entsprechenden Ansatz der Eigenvektoren in eine irreduzible Darstellung ungerader und gerader Parität (Details siehe Anhang B). Die dazugehörigen Eigenwerte berechnen sich zu

$$E_{1/2}^{(u)} = \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_b + \varepsilon) - t_b \pm \sqrt{(\Delta\varepsilon_b - t_b)^2 + 4T^2} \right] \quad (6.6)$$

²In der Extended-Hückel-Theorie [37] werden die Überlappintegrale zwischen allen Atomorbitalen berücksichtigt. Die Diagonalelemente H_{ii} werden aus dem Ionisationspotential des Atoms bestimmt, die Nichtdiagonalelemente werden üblicherweise mit Hilfe der Wolfsberg-Helmholt-Näherung [134] $H_{ij} = K S_{ij} \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2}$ berechnet, wobei S_{ij} das Überlappintegral zwischen den Orbitalen $|i\rangle$ und $|j\rangle$ und K ein Anpaßparameter ist.

³bezüglich der Modellmitte

$$E_{3/4}^{(g)} = \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_b + \varepsilon) + t_b \pm \sqrt{(\Delta\varepsilon_b + t_b)^2 + 4T^2} \right], \quad (6.7)$$

wobei die Abkürzung $\Delta\varepsilon_b := \varepsilon_b - \varepsilon$ den Energieunterschied zwischen dem Donor(Akzeptor)-Orbital und den Brückenorbitalen beschreibt.

Die normierten Gesamtwellenfunktionen des DBBA-Systems nehmen die Form

$$|\psi_{1/2}^{(u)}\rangle = c_{1/2}^{(u)} \left[\frac{T}{E_{1/2}^{(u)} - \varepsilon} |da, u\rangle + |b_1 b_2, u\rangle \right], \quad (6.8)$$

$$|\psi_{3/4}^{(g)}\rangle = c_{3/4}^{(g)} \left[\frac{T}{E_{3/4}^{(g)} - \varepsilon} |da, g\rangle + |b_1 b_2, g\rangle \right] \quad (6.9)$$

an und die Entwicklungskoeffizienten lauten

$$c_{1/2}^{(u)} = \left[1 + \left(\frac{T}{E_{1/2}^{(u)} - \varepsilon} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad c_{3/4}^{(g)} = \left[1 + \left(\frac{T}{E_{3/4}^{(g)} - \varepsilon} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (6.10)$$

Um eine erste Vorstellung von der Auswirkung der obigen Parameter auf die Eigenwerte und Eigenvektoren des DBBA-Systems zu bekommen, werden zwei verschiedene Parameterwahlen und deren Grenzfälle⁴ betrachtet:

$$\text{A)} \quad \Delta\varepsilon_b = 0, \quad t_b \quad \text{und} \quad T \quad \text{beliebig} \quad (6.11)$$

$$\text{B)} \quad T = t_b, \quad \Delta\varepsilon_b \quad \text{beliebig} \quad (6.12)$$

O.b.d.A. wird die Energiedifferenz zwischen den Brückenorbitalen und Donor/Akzeptororbitalen $\Delta\varepsilon_b \geq 0$ gewählt und die Transferparameter t_b und T werden im Rahmen der Modellrechnungen als positive Größen angenommen⁵. Diese Vorzeichenwahl entspricht der von M.D. Newton [76] für den Elektronentransfer-Fall. Entsprechend könnte man in der Einteilchennäherung für den Lochtransfer-Fall die Transferparameter t_b, T und die Energiedifferenz $\Delta\varepsilon_b$ negativ wählen. Dies würde aber aufgrund der Elektron-Loch-Symmetrie zu denselben Ergebnissen für die zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsamplituden führen, weswegen die Diskussion im folgenden nur auf den Elektronentransfer-Fall beschränkt werden kann. Sämtliche Größen werden in den folgenden Betrachtungen auf den Transferparameter t_b bezogen und durch Tildenburg gekennzeichnet (z.B. $\tilde{T} = \frac{T}{t_b}$), da nur relative Verhältnisse zwischen den Kopplungsparameter dynamikbestimmend sind.

Im Fall A) sind die Energien aller beteiligten Orbitale gleich ($\Delta\varepsilon = 0$), und die Ankopplungsstärke \tilde{T} zwischen dem Donororbital $|d\rangle$ und dem Brückenorbital $|b_1\rangle$ bzw. zwischen dem Brückenorbital $|b_2\rangle$ und dem Akzeptororbital $|a\rangle$ unterschiedlich gewählt.

Im Fall von B) dagegen sind alle Transferparameter im DBBA-System identisch und die Energiedifferenz zwischen den Brückenorbitalen $|b_1\rangle$ bzw. $|b_2\rangle$ und den Donor- und Akzeptororbitalen $|d\rangle$ bzw. $|a\rangle$ wird variiert.

⁴Die analytische Formeln der Grenzfälle sind in Anhang B.2 aufgeführt.

⁵Die Vorzeichenwahl der Transferparameter bestimmt bei der symmetrischen Parameterwahl lediglich die Reihenfolge der Eigenwerte gerader und ungerader Parität.

Die Eigenwerte der beiden Fällen A) und B) sind in Abbildung 6.2 a),b) dargestellt, wobei zusätzlich die analytische Form der Wellenfunktionen in den Grenzfällen $\tilde{T} \rightarrow 0$ bzw. $\tilde{T} \rightarrow \infty$ sowie $\Delta\tilde{\varepsilon}_b \rightarrow \infty$ angegeben ist.

Für den Fall A) und schwacher Kopplung $\tilde{T} \ll 1$ von Donor- und Akzeptororbital an das Brückensystem sind die Eigenenergien E_i des Gesamtsystems in guter Näherung gegeben durch die ungestörten Energien des Donor-Akzeptor- bzw. des Brückensubsystems mit Korrekturtermen der Form $\pm t_b \tilde{T}^2$, die Wellenfunktionen werden dann entsprechend durch die ungestörten Basisvektoren (plus Beimischungen der Größenordnung \tilde{T} von Wellenfunktionen gleicher Parität) gebildet. Bei schwacher Kopplung des Donor/Akzeptororbitals an die Brückenorbitale, liegen also fast lokalisierte Wellenfunktionen für das Donor/Akzeptor-Subsystem einerseits bzw. für das Brückensubsystem andererseits vor, welche in je eine Wellenfunktion gerade bzw. ungerader Parität aufgespalten sind.

Mit zunehmender Kopplung $\tilde{T} \gg 1$ mischen die Wellenfunktionen, so daß im Limes $\tilde{T} \rightarrow \infty$ die Wellenfunktionen umgeschrieben werden können als

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [|da, g\rangle + |b_1 b_2, g\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} [|db_1, g\rangle + |b_2 a, g\rangle] \quad (6.13)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [|da, u\rangle + |b_1 b_2, u\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} [|db_1, u\rangle - |b_2 a, u\rangle] \quad (6.14)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [-|da, g\rangle + |b_1 b_2, g\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} [-|db_1, g\rangle + |b_2 a, g\rangle] \quad (6.15)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [-|da, u\rangle + |b_1 b_2, u\rangle] = -\frac{1}{\sqrt{2}} [|db_1, u\rangle + |b_2 a, u\rangle] \quad (6.16)$$

wobei neue Bezeichnungen eingeführt wurden: $|db_1, g/u\rangle := |d\rangle \pm |b_1\rangle$ und $|b_2 a, g/u\rangle := |b_2\rangle \pm |a\rangle$. Bei sehr starker Kopplung spalten das Donororbital $|d\rangle$ und das erste Brückenorbital $|b_1\rangle$ bzw. das Akzeptororbital $|a\rangle$ und das zweite Brückenorbital $|b_2\rangle$ in eine Wellenfunktion gerader und ungerader Parität auf.

Im Falle B.) entkoppeln die beiden Subsysteme DA und $B_1 B_2$ mit zunehmendem $|\Delta\tilde{\varepsilon}_b|$ -Wert immer stärker. Die Beimischungen zu den ungestörten Wellenfunktionen sind dabei für $|\Delta\tilde{\varepsilon}_b| \gg 1$ von der Größenordnung $|\Delta\tilde{\varepsilon}_b|^{-1}$.

Diese unterschiedlichen Lokalisierungsverhaltensweisen der Wellenfunktionen bewirken eine charakteristische Transferdynamik wie im folgenden Abschnitt noch gezeigt wird.

Die Dynamik des DBBA-Systems (ohne Dämpfung) ist unter der Anfangsbesetzung des Donororbitals gegeben durch die Wahrscheinlichkeitsamplituden (Gl. 4.11)

$$P_{kd}(t) = |\langle k | \Psi_d(t) \rangle|^2 \quad (6.17)$$

wobei $k = d, b_1, b_2$ oder a ist und

$$\langle k | \Psi(t) \rangle = \Gamma_{kd}^{(1,u)} e^{-iE_1^{(u)} t} + \Gamma_{kd}^{(2,u)} e^{-iE_2^{(u)} t} + \Gamma_{kd}^{(3,g)} e^{-iE_3^{(g)} t} + \Gamma_{kd}^{(4,g)} e^{-iE_4^{(g)} t} \quad (6.18)$$

Für die Übergangsresiduen gelten aufgrund der symmetrischen Parameterwahl (6.5)

$$\Gamma_{ad}^{(1/2,u)} = -\Gamma_{dd}^{(1/2,u)} = -\frac{1}{2} \left[T \frac{C_{1/2}^{(u)}}{E_{1/2}^{(u)} - \varepsilon} \right]^2 \quad (6.19)$$

$$= -\tilde{T}^2 \left\{ [(\Delta\tilde{\varepsilon}_b - 1)^2 + 4\tilde{T}^2] \pm (\Delta\tilde{\varepsilon}_b - 1) \sqrt{(\Delta\tilde{\varepsilon}_b - 1)^2 + 4\tilde{T}^2} \right\}^{-1} \quad (6.20)$$

$$\Gamma_{ad}^{(3/4,g)} = \Gamma_{ad}^{(1/2,g)} = \frac{1}{2} \left[T \frac{c_{3/4}^{(g)}}{E_{3/4}^{(g)} - \varepsilon} \right]^2 \quad (6.21)$$

$$= \tilde{T}^2 \left\{ [(\Delta\tilde{\varepsilon}_b + 1)^2 + 4\tilde{T}^2] \pm (\Delta\tilde{\varepsilon}_b + 1) \sqrt{(\Delta\tilde{\varepsilon}_b + 1)^2 + 4\tilde{T}^2} \right\}^{-1} \quad (6.22)$$

$$\Gamma_{b1d}^{(1/2,u)} = \frac{1}{2} \frac{(c_{1/2}^{(u)})^2 T}{E_{1/2}^{(u)} - \varepsilon} = \frac{\tilde{T} \left[\Delta\tilde{\varepsilon}_b - 1 \pm \sqrt{(\Delta\tilde{\varepsilon}_b - 1)^2 + 4\tilde{T}^2} \right]}{\left[\Delta\tilde{\varepsilon}_b - 1 \pm \sqrt{(\Delta\tilde{\varepsilon}_b - 1)^2 + 4\tilde{T}^2} \right]^2 + 4\tilde{T}^2} \quad (6.23)$$

$$\Gamma_{b1d}^{(3/4,g)} = \frac{1}{2} \frac{(c_{3/4}^{(g)})^2 T}{E_{3/4}^{(g)} - \varepsilon} = \frac{\tilde{T} \left[\Delta\tilde{\varepsilon}_b + 1 \pm \sqrt{(\Delta\tilde{\varepsilon}_b + 1)^2 + 4\tilde{T}^2} \right]}{\left[\Delta\tilde{\varepsilon}_b + 1 \pm \sqrt{(\Delta\tilde{\varepsilon}_b + 1)^2 + 4\tilde{T}^2} \right]^2 + 4\tilde{T}^2} \quad (6.24)$$

und die Wahrscheinlichkeitsamplituden (4.9) können, in Kosinusfunktionen ausgedrückt, auf folgende Form gebracht werden

$$\begin{aligned} P_{kd}(t) &= \left(\Gamma_{kd}^{(1,u)} \right)^2 + \left(\Gamma_{kd}^{(2,u)} \right)^2 + \left(\Gamma_{kd}^{(3,g)} \right)^2 + \left(\Gamma_{kd}^{(4,g)} \right)^2 \\ &+ 2 \Gamma_{kd}^{(1,u)} \Gamma_{kd}^{(2,u)} \cos \left[\left(E_1^{(u)} - E_2^{(u)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] + 2 \Gamma_{kd}^{(3,g)} \Gamma_{kd}^{(4,g)} \cos \left[\left(E_3^{(g)} - E_4^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] \\ &+ 2 \Gamma_{kd}^{(1,u)} \Gamma_{kd}^{(3,g)} \cos \left[\left(E_1^{(u)} - E_3^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] + 2 \Gamma_{kd}^{(1,u)} \Gamma_{kd}^{(4,g)} \cos \left[\left(E_1^{(u)} - E_4^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] \\ &+ 2 \Gamma_{kd}^{(2,u)} \Gamma_{kd}^{(3,g)} \cos \left[\left(E_2^{(u)} - E_3^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] + 2 \Gamma_{kd}^{(2,u)} \Gamma_{kd}^{(4,g)} \cos \left[\left(E_2^{(u)} - E_4^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] \end{aligned} \quad (6.25)$$

Die Dynamik des Systems wird demnach aus einer Summe von amplitudengewichteten kosinusförmigen Oszillationen bestimmt, die aus allen möglichen Differenzen der Energieeigenwerte (6.9) bestehen und auf eine Vielfalt von unterschiedlichen Szenarien für die Donor-Akzeptor-Dynamik führen. Als mögliche Kontrollparameter der Dynamik konnten mit Hilfe der vorliegenden analytischen Formeln für die Energieeigenwerte E_i ((6.6) und (B.8)) bzw. für die Übergangsresiduen Γ_i ((6.19)-(6.27)) die Parameter $|\Delta\tilde{\varepsilon}_b| = |\Delta\varepsilon_b| t_b^{-1}$ und $\tilde{T} = T t_b^{-1}$ identifiziert werden. D.h. die Dynamik wird nur vom Verhältnis der Transferparameter \tilde{T} von Donor- (bzw. Akzeptor-) zum benachbarten Brückenorbital bzw. von der Energiedifferenz $|\Delta\tilde{\varepsilon}_b|$ der Donor- (bzw. Akzeptor-) Orbitale zu den Brückenorbitalen bestimmt.

Für den wichtigen Spezialfall $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$, d.h. Donor-, Brücken- sowie Akzeptororbitale sind energetisch gleich, vereinfachen sich die Übergangsresiduen und es gelten zusätzlich die Beziehungen

$$\Gamma_{dd}^{(1/2,u)} = \Gamma_{dd}^{(4/3,g)} = -\Gamma_{ad}^{(1/2,u)} = \Gamma_{ad}^{(4/3,g)} \quad (6.26)$$

$$\Gamma_{b1d}^{(1/2,u)} = -\Gamma_{b1d}^{(4/3,g)} = -\Gamma_{b2d}^{(1/2,u)} = \Gamma_{b2d}^{(4/3,g)} \quad (6.27)$$

Die Transferdynamik kann dann mit Hilfe nur noch zweier Übergangsresiduen und zweier Energiedifferenzen ausgedrückt werden und reduziert sich in diesem Fall auf

$$P_{dd}(t) = 4 \left\{ \Gamma_{dd}^{(1,u)} \cos \left[\frac{1}{2} \left(E_1^{(u)} - E_4^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] + \Gamma_{dd}^{(2,u)} \cos \left[\frac{1}{2} \left(E_2^{(u)} - E_3^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] \right\}^2 \quad (6.28)$$

$$P_{b_1d}(t) = 4 \left\{ \Gamma_{b_1d}^{(1,u)} \sin \left[\frac{1}{2} \left(E_1^{(u)} - E_4^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] + \Gamma_{b_1d}^{(2,u)} \sin \left[\frac{1}{2} \left(E_2^{(u)} - E_3^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] \right\}^2 \quad (6.29)$$

$$P_{b_2d}(t) = 4 \left\{ \Gamma_{b_2d}^{(1,u)} \cos \left[\frac{1}{2} \left(E_1^{(u)} - E_4^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] + \Gamma_{b_2d}^{(2,u)} \cos \left[\frac{1}{2} \left(E_2^{(u)} - E_3^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] \right\}^2 \quad (6.30)$$

$$P_{ad}(t) = 4 \left\{ \Gamma_{ad}^{(1,u)} \sin \left[\frac{1}{2} \left(E_2^{(u)} - E_3^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] - \Gamma_{ad}^{(2,u)} \sin \left[\frac{1}{2} \left(E_1^{(u)} + E_4^{(g)} \right) \frac{t}{\hbar} \right] \right\}^2 \quad (6.31)$$

Die Frequenz der Oszillationen wird dabei nur von den Differenzen der „geraden“ und „ungeraden“ Energieeigenwerte bestimmt, die Amplitude und Frequenzen sind aufgrund von $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ nur noch vom Betragsverhältnis $|\tilde{T}|$ abhängig.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Brückensystem ist eine wichtige Größe für die Identifikation des Transferprozesses

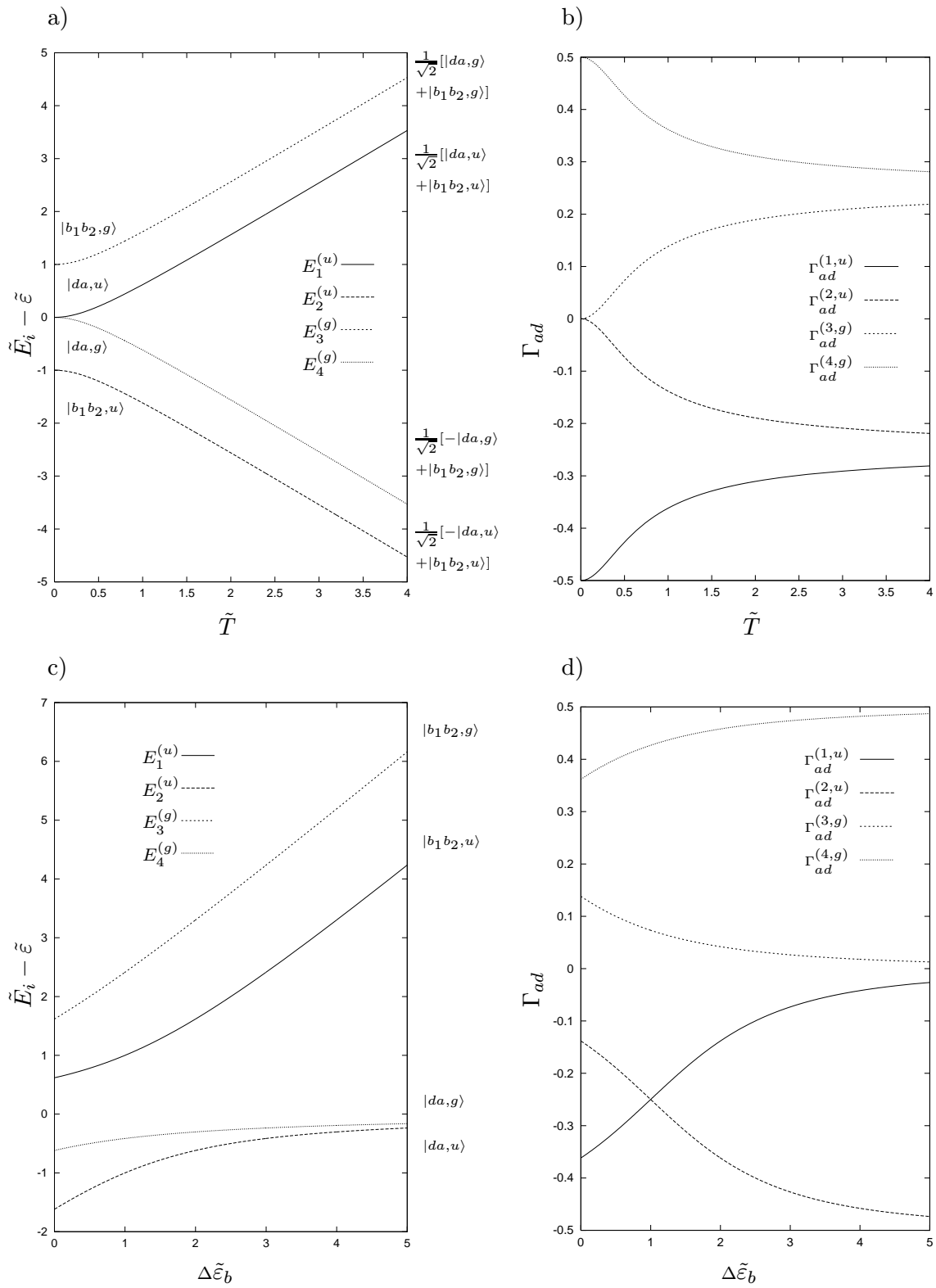
$$P_{bd}(t) := P_{b_1d}(t) + P_{b_2d}(t) = \frac{4\tilde{T}^2}{1 + \tilde{T}^2} \sin^2 \left(\sqrt{1 + 4\tilde{T}^2} t_b \frac{t}{\hbar} \right) \quad , \quad (6.32)$$

die durch eine einfache sinusförmige Oszillation gegeben ist.

Obwohl das System im Prinzip relativ einfach ist und nur die notwendigsten Parameter enthält, zeigt es eine ganze Reihe von verschiedenen dynamischen Verhaltensweisen. Mit Hilfe der Übergangsresiduen läßt sich die Dynamik des Systems gut verstehen, die zusammen mit der Zeitentwicklung am Donor-, Akzeptor sowie auf der Brücke in Abbildung 6.2 und 6.3 dargestellt sind.

Für die Parameterkonstellation $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ und $\tilde{T} = 1$ (Fall A) zerfällt der anfangs präparierte Donorzustand vollständig über die Brückenzustände und der Akzeptor erreicht seine (erste) maximale Population nach der Zeit $\frac{t_b}{\hbar} \approx 2.8$. Es handelt sich, wie man sagt, um einen *sequentiellen* Transfer, der vom Donororbital über die Brückenorbitale zum Akzeptororbital führt. Je kleiner \tilde{T} ist, desto schwächer koppeln das Donor- und Akzeptororbital an die Brückenorbitale an. Die Akzeptorbesetzung wird für $\tilde{T} \ll 1$ bestimmt durch eine schnell oszillierende sinusförmige Zeitfunktion (mit einer Frequenz proportional zu $t_b(1 + \tilde{T}^2)$ und einer mit \tilde{T}^2 verschwindenden Amplitude), die einer langsam oszillierenden sinusförmigen Zeitfunktion (mit einer zu \tilde{T}^2 proportionalen Frequenz und einer mit $(16 + \tilde{T}^2)$ wachsenden Amplitude) aufmoduliert ist. Es resultiert der in Abbildung 6.3c) gezeigte Verlauf für die Akzeptorbesetzung. Analoges gilt für die Donorbesetzung, die einen kosinusartigen Verlauf zeigt. Die Besetzung auf den Brückenorbitalen nimmt mit abnehmendem \tilde{T} gemäß $\frac{4\tilde{T}^2}{1 + 4\tilde{T}^2} \approx 4\tilde{T}^2$ ab und oszilliert mit der Frequenz $t_b\sqrt{1 + 4\tilde{T}^2} \approx t_b(1 + 2\tilde{T}^2)$. Physikalisch gesehen heißt dies, daß ein tunnelartiger Prozeß vom Donor- zum Akzeptororbital stattgefunden hat. Die Brückenorbitale werden dann, wie man sagt, virtuell besetzt. Dies gilt natürlich nur im Idealfall sehr kleiner Kopplung \tilde{T} . Die Tunneldynamik wird in diesem effektiven Zwei-Niveau-Regime von der Frequenz bestimmt, die durch die Aufspaltung der ungekoppelten (energetisch entarteten) Energien des Donor- und Akzeptororbitals herrührt ($E_1^{(u)} + E_4^{(g)}$).

Mit zunehmender Kopplungsstärke \tilde{T} oszilliert die Anfangsbesetzung zunächst zwischen dem Donororbital $|d\rangle$ und dem ersten Brückenorbital $|b_1\rangle$, wobei ein Teil der Amplitude das benachbarte Brückenorbital $|b_2\rangle$ aufnimmt und somit zum Akzeptor $|a\rangle$ gelangt. Es resultieren die stark oszillierenden Besetzungswahrscheinlichkeiten aus Abbildung (6.3) (Bild oben).

**Abbildung 6.2:**

Eigenwerte $\tilde{E}_i - \tilde{\varepsilon}$ und dazugehörige Übergangsresiduen Γ_{ad} .

a), b) Abhängigkeit von \tilde{T} mit $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$; c), d) Abhängigkeit von $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ mit $\tilde{T} = 1$

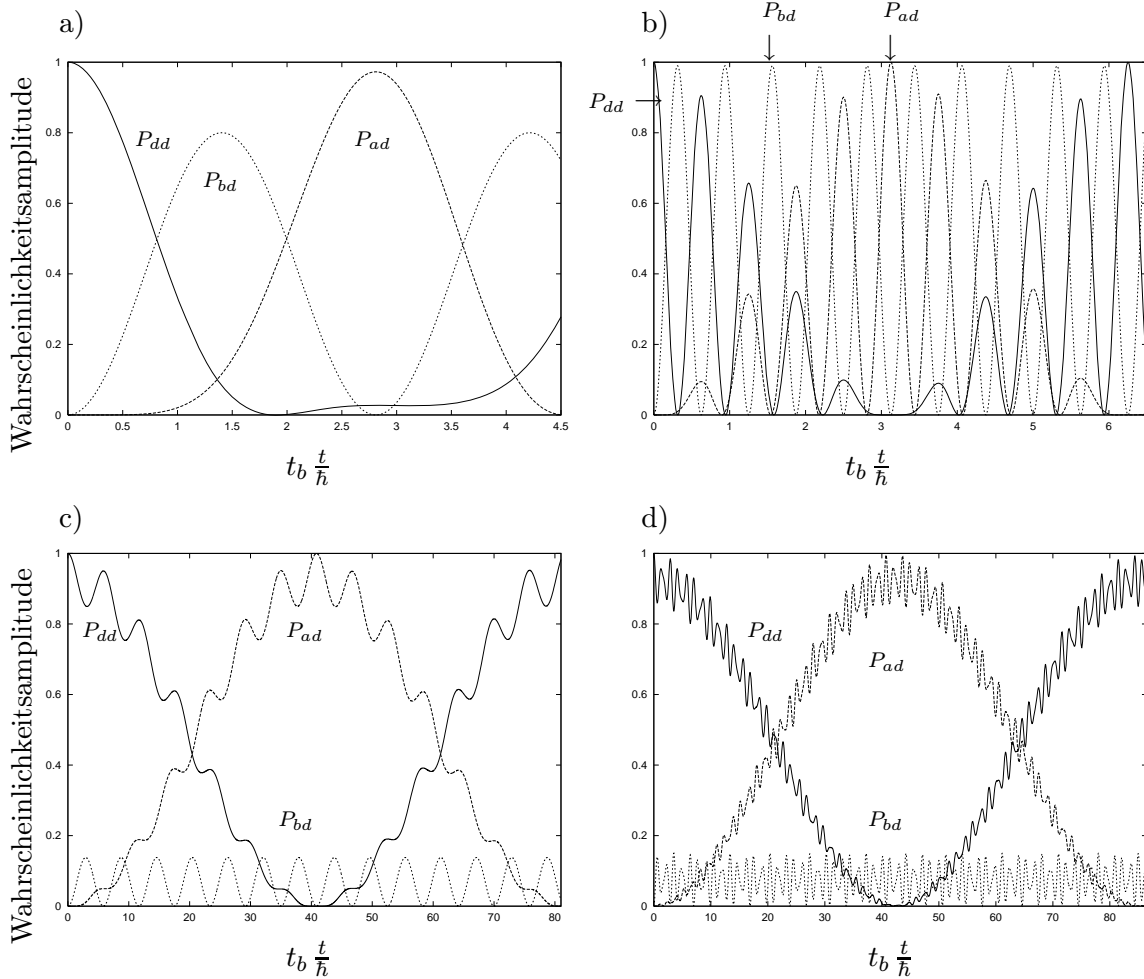


Abbildung 6.3:

Besetzungswahrscheinlichkeit am Donor $P_{dd}(t)$, auf der Brücke $P_{bd}(t)$ und am Akzeptor $P_{ad}(t)$;

a) $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 0$ und $\tilde{T} = 1$, b) $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 0$ und $\tilde{T} = 5$, c) $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 0$ und $\tilde{T} = 0.2$, d) $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 5$ und $\tilde{T} = 1.0$

Bei großen Orbitaldifferenzen $\Delta\tilde{\epsilon}_b$ wird die Dynamik ebenfalls wie beim Fall schwacher Kopplung ($\Delta\tilde{\epsilon}_b = 0$ und $\tilde{T} \ll 1$) durch den Tunneleffekt bestimmt (Abbildung 6.3d)). Die Donor-/Akzeptor-Energien liegen in diesem Fall aber weit „außerhalb“ von den Brückenenergien, so daß die Kopplung \tilde{T} nicht notwendigerweise klein sein muß. Der Mechanismus wird in diesem Fall auch als „Superaustausch“ bezeichnet.

6.3 Elektronische Kopplung

Die elektronische Kopplung ist eine wichtige physikalische Größe zur Beschreibung von Elektronentransferprozessen. Anhand des DBBA-Systems wird die Gültigkeitsbereich der Zwei-Niveau-Näherung sichtbar gemacht und der Effekt der iterativen Bestimmung der Tunnelenergie E_t auf die elektronische Kopplung, wie sie in Abschnitt 4.3 vorgestellt wurde, untersucht. Die effektive Hamilton-Matrix (Gln. (4.32) bzw. (4.33)) kann für das symmetrische DBBA-

System in NN-Näherung auf die Form

$$\mathbf{H}_{\text{DA}}^{\text{eff}}(E_t) = \frac{1}{t_b} \frac{\tilde{T}^2}{(\Delta\tilde{\varepsilon}_b)^2 - 1} \begin{pmatrix} -\Delta\tilde{\varepsilon}_b & 1 \\ 1 & -\Delta\tilde{\varepsilon}_b \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \Delta\tilde{\varepsilon}_b = (\varepsilon_b - E_t)/t_b \quad (6.33)$$

gebracht werden, wobei E_t die Tunnelenergie bezeichnet, bei dem der Transferprozeß stattfindet. Aufgrund der zeitabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeiten am Akzeptor aus Abschnitt 6.2 wurde festgestellt, daß das System Zwei-Niveau-Verhalten zeigt, wenn

- (a) $\Delta\tilde{\varepsilon}_b \gg 2$ und $\tilde{T} \approx 1$ bzw. $\tilde{T} < 1$ (nichtresonanter Parameterbereich), oder
- (b) $\Delta\tilde{\varepsilon}_b \leq 2$ und $\tilde{T} \ll 1$ (sequentieller, ggf. resonanter, Parameterbereich),

Für den Bereich (a) ergibt sich im wesentlichen eine $\Delta\tilde{\varepsilon}_b^{-2}$ -Abhängigkeit der elektronischen Kopplung $H_{\text{ad}}^{\text{eff}}(E_t)/t_b$, der Parameterbereich (b) wird für genügend kleine \tilde{T} durch eine quadratische Abhängigkeit von $H_{\text{ad}}^{\text{eff}}(E_t)/t_b \sim \tilde{T}^2$ bestimmt, wobei sich die Tunnelenergie E_t energetisch nicht in der Nähe der Brückeneigenwerte befinden darf (Resonanz!).

In Abbildung 6.4 ist die Besetzung am Akzeptor exakt und im Vergleich dazu für die effektive Zwei-Niveau-Näherung mit einer Tunnelenergie in 0.ter Näherung $E_t^{(0)}$ bzw. einer iterativ optimierten Tunnelenergie E_t^{opt} im nichtresonanten Parameterbereich ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 5, \tilde{T} = 1$) dargestellt, wobei Konvergenz bereits nach 6 Iterationschritten für eine vorgegebene Schranke von 10^{-10} zwischen benachbarten Iterationschritten erreicht wurde. Die optimierte Kurve zeigt

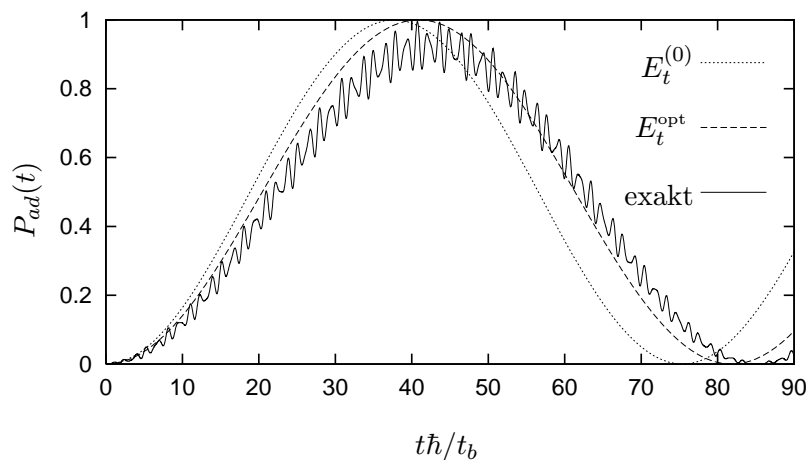


Abbildung 6.4:

Exakte versus effektive Zeitentwicklung am Akzeptor für das Parameterregime $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 5$ und $\tilde{T} = 1$. Tunnelenergie $E_t^{(0)} = 0$ (0.ter Ordnung) bzw. $E_t^{\text{opt}} \approx -0.1997$ (optimale Tunnelenergie).

einen relativ guten Deckungsgrad mit der exakten Zeitentwicklung, insbesondere hinsichtlich der Lage des ersten Akzeptormaximums. Dagegen ist die Kurve 0.ter Ordnung nach links verschoben, was zu größeren effektiven Kopplungswerten $H_{\text{ad}}^{\text{eff}}$ führt. Dies rührt daher, daß die „ungestörten“ Donor/Akzeptorenergien bei Ankopplung an das Brückensystem verändert werden (Abschnitt 6.2) und damit der Wert der Tunnelenergie E_t .

6.4 Transferrate

In vorhergehenden Abschnitten 6.2 bzw. 6.3 wurde die Dynamik des DBBA-Modells mit Hilfe einer simplen Zeitentwicklung für das abgeschlossene System (ohne Reservoirankopplung) bzw. der elektronischen Kopplung in ausgewählten Parameterbereichen studiert.

In diesem Abschnitt soll nun die Transferdynamik bei beliebiger Parameterkonstellation untersucht werden. Dazu wird vom effektiven Hamilton-Operator (6.1) des DBBA-Systems ausgegangen, wobei die Reservoirankopplung am Akzeptor ideal, d.h. energieunabhängig, gewählt wird: $\Sigma(E) = -i\gamma$ (Abschnitt 4.4.2). Dieser effektive Hamilton-Operator weist aufgrund der einseitigen Reservoirankopplung am Akzeptor allerdings keine nichttriviale Symmetrie mehr auf, sodaß dessen Säkulargleichung auf eine komplexe Gleichung 4. Grades in E führt, die zwar analytisch gelöst werden kann, aber zu länglichen und nicht aussagekräftigen Lösungsformeln für die komplexen Eigenwerte führt. Deshalb wird auf eine explizite Angabe der Lösungen an dieser Stelle verzichtet.

Die Zeitentwicklung im DBBA-System ist nach Gl. (4.78) gegeben durch den Ausdruck

$$P(t) = \sum_{p=1}^4 f_{pp} e^{-2|\beta_p| \frac{t}{\hbar}} + 2 \sum_{\substack{p,p'=1 \\ p' > p}}^4 \left[\operatorname{Re}(f_{pp'}) \cos\left(\Delta\alpha_{pp'} \frac{t}{\hbar}\right) + \operatorname{Im}(f_{pp'}) \sin\left(\Delta\alpha_{pp'} \frac{t}{\hbar}\right) \right] e^{-(|\beta_p| + |\beta_{p'}|) \frac{t}{\hbar}}. \quad (6.34)$$

Die Dynamik des DBA-Systems wird demzufolge bestimmt von vier diagonalen Moden, deren Wirkung exponentiell mit der Zeit abnimmt, und von sechs nichtdiagonalen Moden, die von gemischten sinus/kosinusförmigen und exponentiellen Zeittermen abhängen.

Im folgenden wird die Transferdynamik unter verschiedenen Parametersituationen betrachtet. Zunächst wird das vollsymmetrische System, das durch die Parameterwahl $\varepsilon_d = \varepsilon_a = \varepsilon_b$ sowie $t_d = t_a = t_b$ gekennzeichnet ist, untersucht. Anschließend werden diese Parametersymmetrien sukzessive aufgehoben: symmetrisches ($\varepsilon_d = \varepsilon_a$, $t_d = t_a$) und asymmetrisches ($\varepsilon_d \neq \varepsilon_a$ bzw. $t_d \neq t_a$) System. Schließlich wird das Wechselspiel von direkter und indirekter Donor-Akzeptor-Wechselwirkung sowie das Zusammenspiel sämtlicher Parameter studiert.

6.4.1 Vollsymmetrisches System

Das vollsymmetrische System in NN-Näherung ist durch die Parameterwahl $\varepsilon_d = \varepsilon_a = \varepsilon_b := \varepsilon$ sowie $t_d = t_a = t_b := T$ (alle übrigen Parameter von (6.2) sind Null gesetzt) gekennzeichnet. Die Säkulardeterminante von $H_{\text{DBBA}}^{\text{eff}}(E)$ bzw. die Polgleichung der dazugehörigen Greenschen Funktion kann für diesen Fall angegeben werden als

$$0 = \left[E^2 - (T + 2\varepsilon)E - T^2 + \varepsilon(\varepsilon + T) \right] \left[E^2 + (T - 2\varepsilon)E - T^2 + \varepsilon(\varepsilon - T) \right] + i\gamma(E - \varepsilon) \left(E^2 - 2\varepsilon E + \varepsilon^2 - 2T^2 \right). \quad (6.35)$$

Mit $E = \alpha + i\beta$ sowie $\varepsilon = 0$ (o.B.d.A.) führt dies auf das gekoppelte Gleichungssystem für α bzw. β

$$0 = \alpha^4 - 6\alpha^2\beta^2 + \beta^4 - 3\gamma\alpha^2\beta + \gamma\beta^3 - 3T^2\alpha^2 + 3T^2\beta^2 + 2T^2\gamma\beta + T^4 \quad (6.36)$$

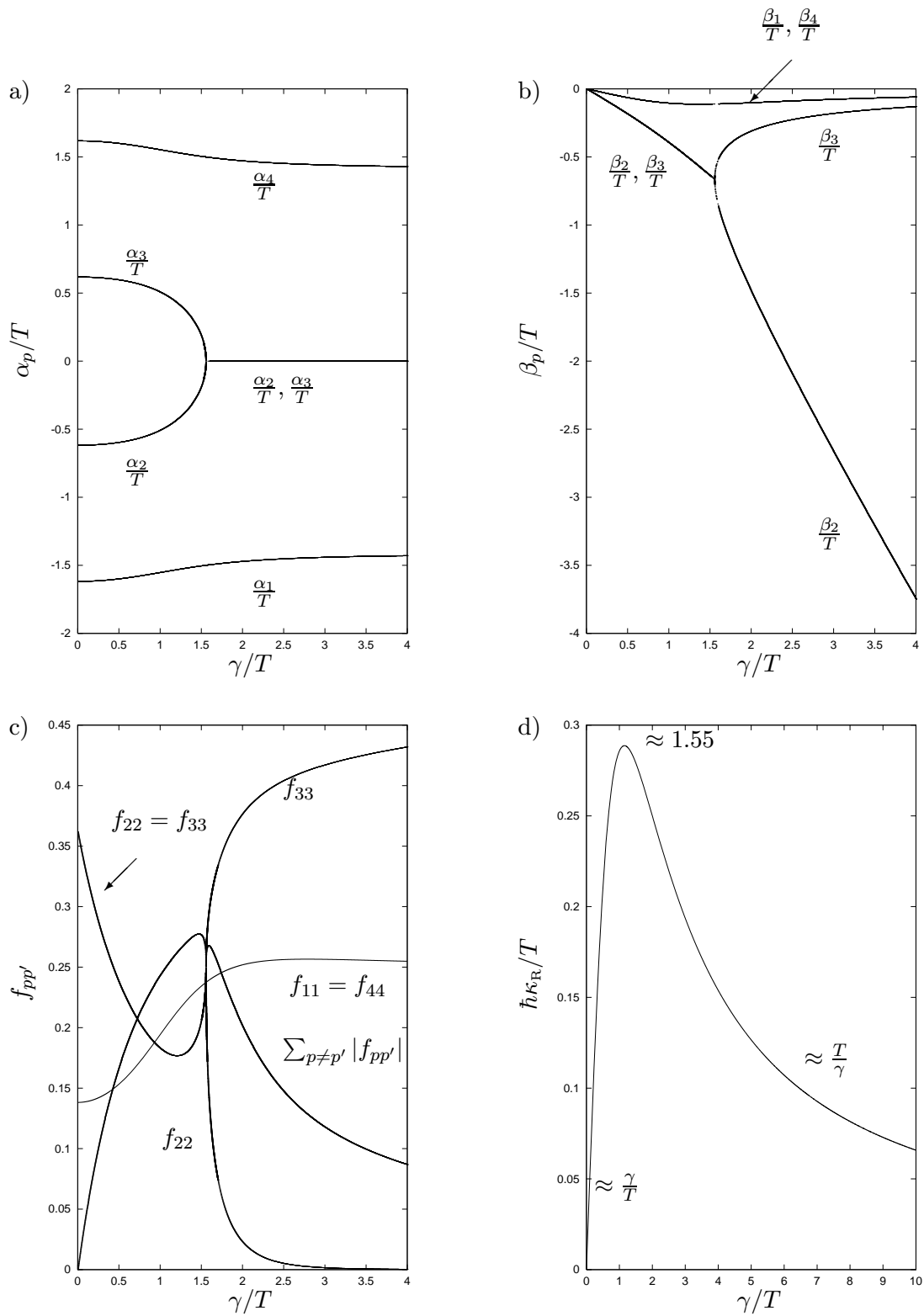
$$0 = \left(\alpha^2 \gamma + 4 \alpha^2 \beta - 6 T^2 \beta - 4 \beta^3 - 3 \gamma \beta^2 - 2 T^2 \gamma \right) \alpha \quad (6.37)$$

Um sich ein Bild von der ablaufenden Dynamik machen zu können, sind die in die Lebensdauerformel Gl. (4.82) eingehenden Größen (Real- bzw. Imaginärteil der Eigenwerte/Pole $E_p = \alpha_p + i \beta_p$, ($p = 1, 2, 3, 4$) von $\mathbf{H}_{\text{DBBA}}^{\text{eff}}$ sowie die diagonalen und nichtdiagonalen Fourierkoeffizienten $f_{pp'}$) in Abbildung 6.5a)-c) in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke γ/T aufgetragen.

Der Realteil α_p der Pole ist, wie man dem Gleichungssystem (6.36) bzw. (6.37) entnehmen kann, zur γ/T -Achse ($\alpha_1 = -\alpha_4$ bzw. $\alpha_2 = -\alpha_3$) symmetrisch. Für sehr kleine γ/T -Werte liegt eine relativ schwache Abhängigkeit der Pole vor, die mit zunehmender Kopplungsstärke zu einer Energieentartung der beiden Pole E_2 und E_3 für $\gamma/T \approx 1.55$ führt. Beim symmetrischen Dimersystem trat zum Vergleich die Entartung für den Wert $\gamma/T = 2$ auf. Für sehr große Kopplungsstärken tendieren die Realteile $\alpha_{1/4}/T \rightarrow \pm\sqrt{2}$ bzw. $\alpha_{2/3}/T \rightarrow 0$ und die Imaginärteile $\beta_{1,3,4}/T \rightarrow 0$ und $\beta_2/T \rightarrow \gamma/T$. Die Fourierkomponenten $f_{pp'}$ zeigen ebenfalls ein relativ komplexes γ/T -Verhalten: Für kleine γ/T -Werte haben nur die diagonalen Fourierkomponenten merkliches Gewicht, im Bereich um $\gamma/T \approx 1.55$ tragen sämtliche diagonalen und nichtdiagonalen Moden zur Dynamik bei. Bei sehr großen Kopplungsstärken gehen die meisten Fourierkomponenten mehr oder weniger stark gegen Null, nur die beiden diagonalen Moden $f_{11} = f_{44}$ haben einen endlichen Wert, der im Grenzfall $\gamma/T \rightarrow \infty$ gegen $\frac{1}{4}$ wandert. Für kleine γ/T resultiert das aus dem Dimer-System bekannte asymptotische Transferverhalten $\hbar\kappa_{\text{R}}/T \approx \gamma/T$ (Abbildung 6.5d)). Große γ/T -Werte werden durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(t) \approx 2f_{11} \exp(-|\beta_1|t/\hbar) + f_{33} \exp(-|\beta_3|t/\hbar)$ gut beschrieben und führen auf das Grenzverhalten $\hbar\kappa_{\text{R}}/T \sim (\frac{\gamma}{T})^{-1}$ für die Transferrate.

6.4.2 Symmetrisches System

Verringert man die vollsymmetrische Parameterkonstellation und läßt nun auch, im Sinne von typischen DBA-Systemen, verschiedene Donor/Akzeptor-Brücke-Kopplungen $\tilde{T} = T/t_b \neq 1$ zu bzw. energetische Differenzen in den Donor/Akzeptor-Orbitalen einerseits und den Brückenorbitalen andererseits, d.h. $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = (\varepsilon_b - \varepsilon)/t_b$, so erhält man für die $\tilde{\gamma}$ -Abhängigkeit qualitativ analoges Verhalten wie beim vollsymmetrischen Fall des vorhergehenden Abschnitts 6.4.1, wobei nun $\Delta\tilde{\varepsilon}_b > 0$ eine Verringerung und $\tilde{T} \neq 1$ eine Verminderung oder Erhöhung der Transferrate $\hbar\tilde{\kappa}_{\text{R}}$ bewirken können (Abbildung 6.6). Der Bereich optimaler Transferrate $\hbar\tilde{\kappa}_{\text{R}}^{\text{max}}$ ist in Abbildung 6.7 in Abhängigkeit von den beiden Parametern $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ und \tilde{T} veranschaulicht. Für kleine Kopplungen \tilde{T} ($\tilde{T} = 0.2$, Abbildung 6.7a)) kommt es zu Resonanzen zwischen dem DA-Subsystem und dem Brückensystem, die eine Erhöhung der Transferrate $\tilde{\kappa}_{\text{R}}^{\text{max}}$ nach sich ziehen. Zur Demonstration dieses Effektes sind die Realteile $\tilde{\alpha}_p - \tilde{\varepsilon}$ der komplexen Eigenwerte für zwei verschiedene Parameterkonstellation ($\tilde{T} = 0.2$ und $\tilde{T} = 1.0$) in Abhängigkeit von $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ abgebildet. Im Falle der kleineren Kopplung $\tilde{T} = 0.2$ und $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ sind die Realteile im wesentlichen aufgespalten in die des Brückensubsystems, d.h. $\tilde{\alpha}_{b1/2} \approx \pm 1$ und des DA-Systems, d.h. $\tilde{\alpha}_{d/a} \approx \pm 0$. Mit zunehmendem $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Werten nähern sich die Realteile $\tilde{\alpha}_p - \tilde{\varepsilon}$ der beiden Subsysteme an, was zu einer Resonanzüberhöhung in der Transferrate bei $\Delta\tilde{\varepsilon}_b \approx 1$ führt.

**Abbildung 6.5:**

a),b) Real- und Imaginärteil α_p bzw. β_p von E_p , c) diagonale und nichtdiagonale Fourierkomponenten $f_{pp'}$, d) Transferrate $\hbar\kappa_R/T$ in Abhängigkeit von γ/T für die vollsymmetrische Parameterwahl.

Für größere Kopplungen $\tilde{T} \approx 1.0$ hingegen kann man für den Energiebereich $|\Delta\tilde{\varepsilon}_b| \lesssim 1$, wie dies aus den Ausführungen in Abschnitt 6.2 deutlich wurde, die Eigenzustände nicht mehr nach Donor/Akzeptor- bzw. Brückenzuständen klassifizieren. Es liegt dann ein sequentieller Transfer vor, ohne daß Resonanzeffekte entstehen können. Tendenziell resultiert bei ansteigenden $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Werten ein Abfall der Transferrate $\tilde{\kappa}_R^{\max}$, unabhängig von der Größe von \tilde{T} (Abbildung 6.7a)). Dagegen findet man mit wachsenden Kopplungsstärken \tilde{T} (bei festem $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$) eine zunächst mit \tilde{T}^2 (für kleine \tilde{T} ; vergleiche Abschnitt 6.3) steigende Transferrate, die über einen quasi linear steigende Zone gegen einen konstanten Wert (für große \tilde{T} -Werte) strebt ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ in Abbildung 6.7b)). Das Sättigungsverhalten beim DBBA-Reservoir-System läßt sich durch Analyse des abgeschlossenen DBBA-Modells aus Abschnitt 6.2 verstehen. Für große \tilde{T} -Werte wird der energetische Abstand zwischen den Eigenwerten gerader und ungerader Parität $E_{1/2}^{(u)}$ und $E_{3/4}^{(g)}$ immer geringer, die durch das asymptotische Verhalten $\tilde{E}_{1/2}^{(u)} - \tilde{\varepsilon} = \frac{1}{2} \pm \tilde{T}$ bzw. $\tilde{E}_{3/4}^{(g)} - \tilde{\varepsilon} = -\frac{1}{2} \pm \tilde{T}$ beschrieben werden. Bei genügend großen \tilde{T} -Werten wird quasi energetische Koinzidenz erreicht und der (tunnelartige) Transfer strebt demnach gegen einen konstanten Wert.

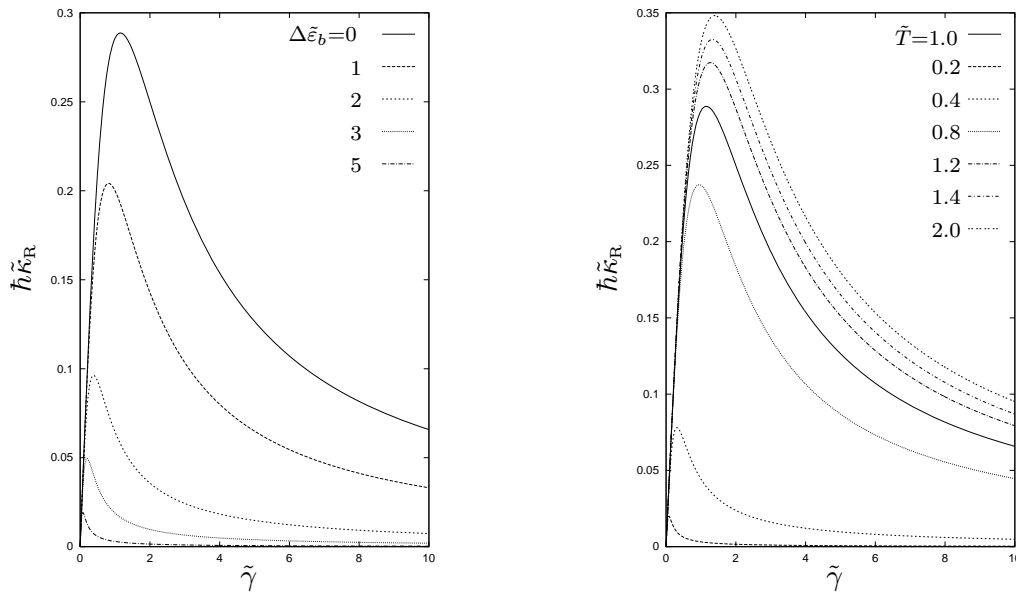


Abbildung 6.6:

Transferrate $\hbar\tilde{\kappa}_R$ in Abhängigkeit von $\tilde{\gamma}$ für unterschiedliche $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Werte (bei festem $\tilde{T} = 1$) bzw. für unterschiedliche Kopplungen \tilde{T} (bei festem $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$).

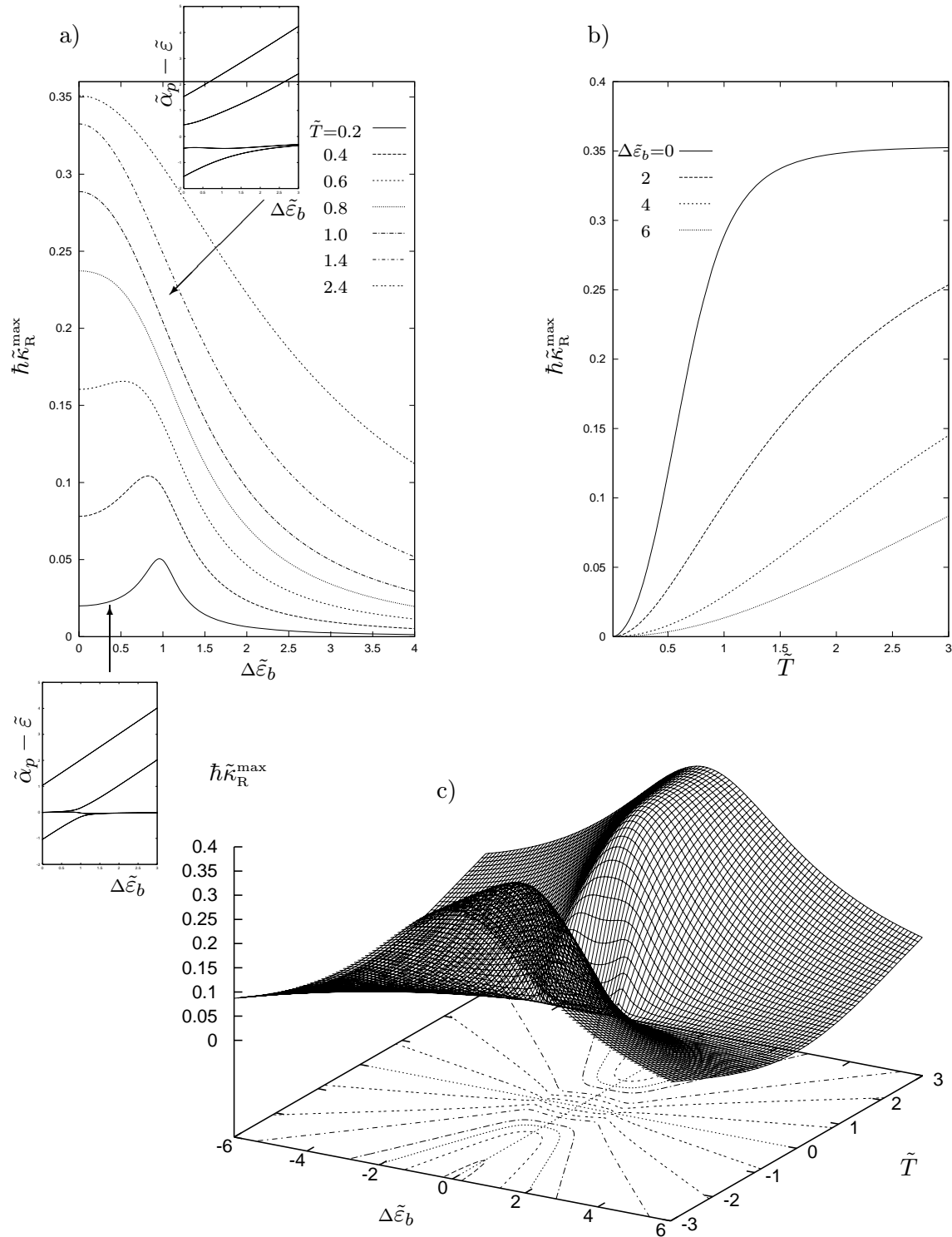


Abbildung 6.7:

Optimale Transferrate $\tilde{\hbar}\tilde{\kappa}_R^{\max}$ für diverse Parameterkonstellationen.

a) $\Delta\tilde{\epsilon}_b$ -Abhängigkeit für verschiedene \tilde{T} -Werte. b) \tilde{T} -Abhängigkeit für verschiedene $\Delta\tilde{\epsilon}_b$ -Werte. Die Realteile $\tilde{\alpha}_p - \tilde{\epsilon}$ von E_p sind in den kleinen Bildern in Abhängigkeit von $\Delta\tilde{\epsilon}_b$ für die Transferparameter $\tilde{T} = 0.2$ bzw. $\tilde{T} = 1.0$ eingezeichnet. c) Kontur-Plot von $\tilde{\hbar}\tilde{\kappa}_R^{\max}$ in Abhängigkeit von $\Delta\tilde{\epsilon}_b$ und \tilde{T} .

6.4.3 Asymmetrien

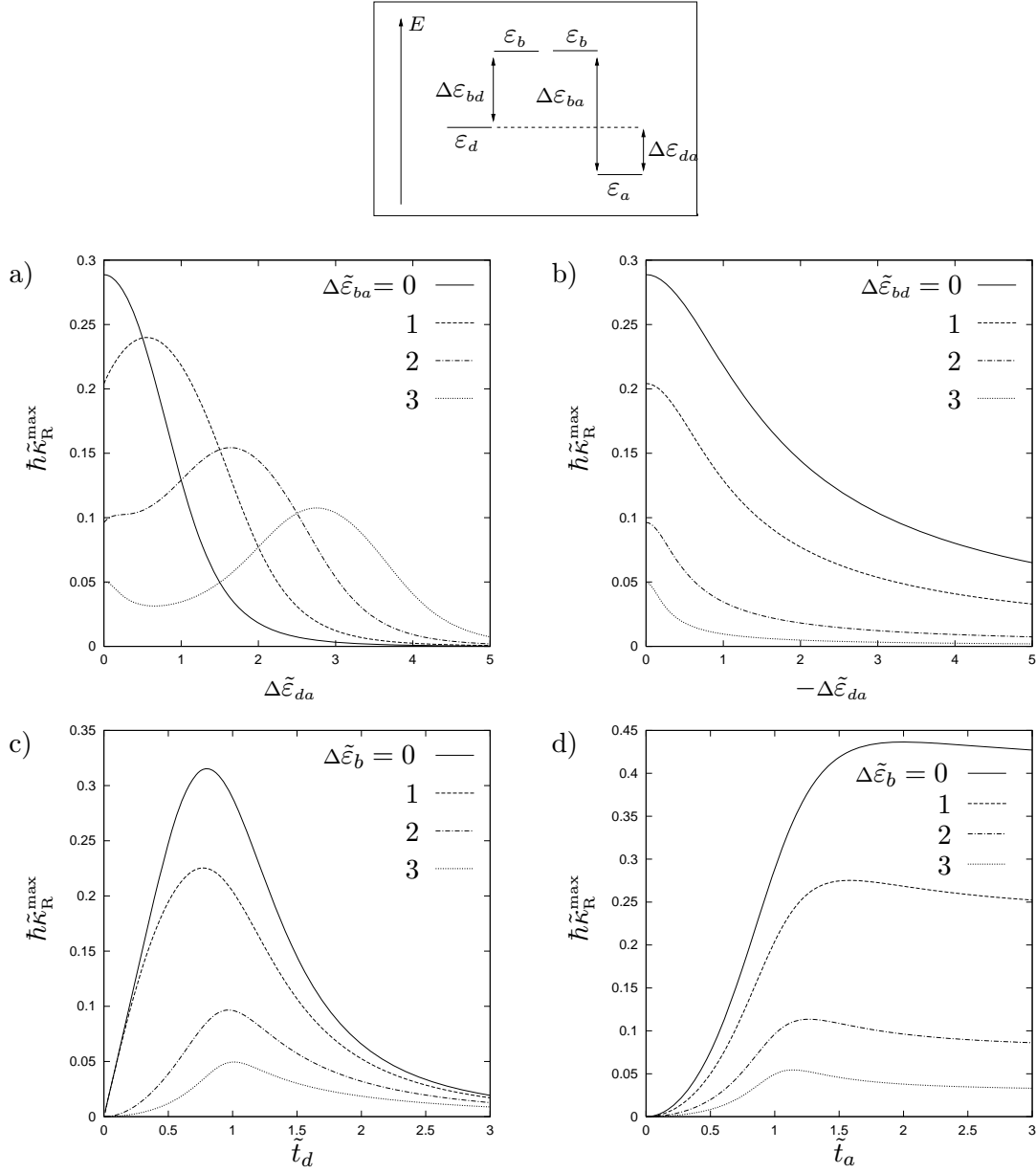
Im SFB 329 wurde vorwiegend mit asymmetrischen chemischen Donor/Akzeptor-Spezies (z.B. Anthracen/Porphyrin oder Anthracen/Pyridinium; siehe Abschnitt 1.2) experimentiert, um überhaupt den Donor optisch adressieren zu können und um einen effektiven, vom Donor zum Akzeptor gerichteten, Ladungs/Energietransfer zu gewährleisten.

Demzufolge sind die Orbitalenergien am Donor und Akzeptor sowie die Kopplungen zu den (benachbarten) Brückenorbitalen im allgemeinen unterschiedlich. Die Untersuchung dieser Asymmetrie-Effekte anhand des DBBA-Modells erfolgt in diesem Abschnitt.

In Abbildung 6.8 a)-d) sind die Asymmetrien bezüglich Donor- und Akzeptor-Parameter ($\Delta\tilde{\varepsilon}_{da}$ bzw. \tilde{t}_d und \tilde{t}_a) im Hinblick auf die maximale Transferrate $\hbar\tilde{\kappa}_R^{\max}$ veranschaulicht. Aus den Schaubildern läßt sich ablesen, daß die Asymmetrie-Effekte erheblichen Einfluß auf die Donor-Akzeptor-Dynamik haben können, wobei die relative Lage der Brückenenergien ($\Delta\tilde{\varepsilon}_{bd}$ bzw. $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba}$) von Bedeutung ist. Es existiert dabei jeweils eine Parameterkonstellation ($\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba}, \Delta\tilde{\varepsilon}_{bd}, \Delta\tilde{\varepsilon}_{da}, \tilde{t}_d, \tilde{t}_a$), für die die Transferrate $\hbar\tilde{\kappa}_R^{\max}$ einen maximalen Wert annimmt, wobei diese nicht mit dem symmetrischen Parametersatz übereinstimmen muß.

In Abbildung 6.8a) nimmt die Transferrate einen maximalen Wert an, wenn sich das Donor-Orbital energetisch in der Nähe der Brückenorbitalen ($\Delta\tilde{\varepsilon}_{bd} \approx \Delta\tilde{\varepsilon}_{da}$) befindet. Dagegen nimmt die Transferrate in Abbildung 6.8b) mit zunehmenden $\Delta\tilde{\varepsilon}_{da}$ -Werten ab, da das Donor/Akzeptor-Subsystem vom Brückensubsystem energetisch wegwandert. Dieser Fall entspricht qualitativ dem Asymmetrieeffekt beim Dimersystem in Abschnitt 5.2.

Bei der Kopplungsasymmetrie in tritt ebenfalls ein interessantes Transferverhalten auf. Für kleine \tilde{t}_d -Werte steigt die Transferrate $\hbar\tilde{\kappa}_R^{\max}$ linear ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ bzw. 1) bzw. quadratisch ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 2$ bzw. 3) an und erreicht bei einem bestimmten \tilde{t}_d -Wert ein Maximum (Abbildung 6.8 c)). Mit weiter ansteigenden \tilde{t}_d -Werte liegen die Übergangswahrscheinlichkeiten vom Donor- zum Brückenorbital $|b_1\rangle$ und zwischen den beiden Brückenorbitalen $|b_1\rangle$ und $|b_2\rangle$ zuweit auseinander, so daß dieser Energie-Mismatch die Transferrate $\hbar\tilde{\kappa}_R^{\max}$ wieder stark absinken läßt. Bei der \tilde{t}_a -Asymmetrie steigt die Transferrate ebenfalls bis zu einem maximalen Wert an. Weiteren Zunahme von \tilde{t}_a resultiert hier, wie in Abschnitt 6.4.2, in einen Sättigungswert (Abbildung 6.8d)).

**Abbildung 6.8:**

Transferraten beim asymmetrischen DBBA-System für unterschiedliche Brückenenergiekonstellationen $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba} [= \frac{1}{t_b}(\varepsilon_b - \varepsilon_a)]$ bzw. $\Delta\tilde{\varepsilon}_{bd} [= \frac{1}{t_b}(\varepsilon_b - \varepsilon_d)]$

a),b) Donor-Akzeptor-Asymmetrie $\Delta\tilde{\varepsilon}_{da} [= \frac{1}{t_b}(\varepsilon_d - \varepsilon_a)]$ bei verschiedenen $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba}$ - bzw. $\Delta\tilde{\varepsilon}_{bd}$ -Werten. (mit $\tilde{t}_d = \tilde{t}_a = 1$).

c),d) Kopplungs-Asymmetrie \tilde{t}_d (mit $\tilde{t}_a=1$) bzw. \tilde{t}_a (mit $\tilde{t}_d=1$) bei verschiedenen Werten von $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba} = \Delta\tilde{\varepsilon}_{bd} = \Delta\tilde{\varepsilon}_b$.

6.5 Direkte versus indirekte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung

Transferprozesse können direkt (Through-Space-Wechselwirkungen) zwischen dem Donor- und dem Akzeptor-Orbital und/oder indirekt (Through-Bond-Wechselwirkungen) über besetzte und/oder unbesetzte Orbitale des Brückenmoleküls stattfinden (Kapitel 4). Letzterer Transfermechanismus hängt stark von der relativen Orientierung der Orbitale und vom Abstand sowie von den am Transferprozeß beteiligten Orbitaltypen des Donor- und Akzeptormoleküls ab. Typischerweise sind in Elektronentransferprozessen die Through-Space-Wechselwirkungen für Abstände kleiner 5 Å wirksam, wohingegen Through-Bond-Wechselwirkungen für langreichweitigen Elektronentransfer bis zu 25 Å [49] verantwortlich sind⁶.

Die gegenseitige Beeinflussung dieser beiden Wechselwirkungen ist in Abbildung für das resonante ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$) und nichtresonante ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 4$) Parameterregime in Abhängigkeit vom direkten Donor-Akzeptor-Transfer $\tilde{w} := \frac{w}{t_b}$ dargestellt, wobei für die übrigen Kopplungsparameter gilt $\tilde{t}_d = \tilde{t}_a = 1$ und $\tilde{v}_d = \tilde{v}_a = 0$. Im resonanten Parameterregime ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$) dominiert für klei-

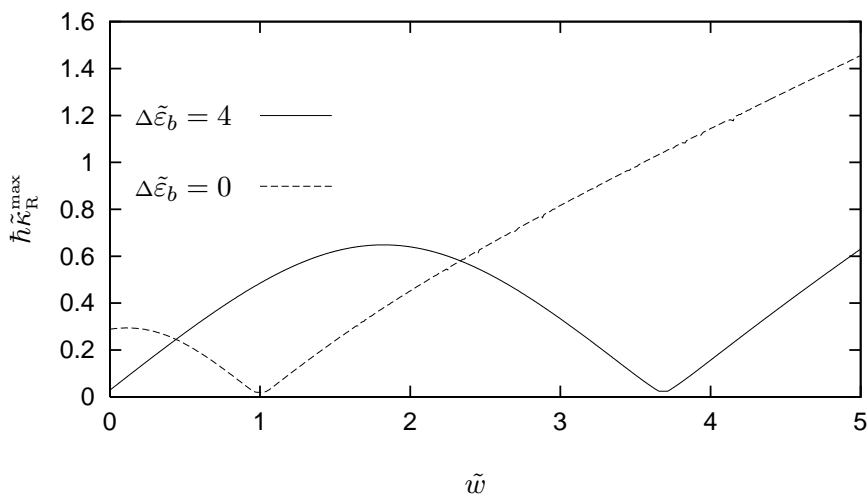


Abbildung 6.9:

Direkte versus indirekte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung im resonanten ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$) und nichtresonanten ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 4$) Parameterregime mit den Kopplungsparametern $\tilde{t}_d = \tilde{t}_a = 1$ und der kritische Zeit $\frac{t_b t_c}{\hbar} = 500$.

ne \tilde{w} -Werte der indirekte Transfer über die Brückenorbitale. Mit zunehmender \tilde{w} -Kopplung nimmt die Transferrate ab aufgrund von Interferenzeffekten zwischen dem direkten und indirekten Donor-Akzeptor-Transfer, die sich destruktiv auf die Transferrate auswirken (Minimum bei $\tilde{w} = 1$. Detaillierte Erklärung⁷ aufgrund des Eigenwert-/Fourierspektrums erfolgt in Kapitel 7 anhand des DBBBA-Modells und ist analog dazu.). Große \tilde{w} -Wechselwirkungen

⁶Bei Energietransfersystemen fungieren der Dexter- [11] bzw. der Förster-Transfer [23] als direkte Transfermechanismen.

⁷Für den Parameterwert $\tilde{w} = 1$ besitzt das isolierte DBBBA-System, d.h. $\Sigma(E) = 0$ zwei entartete Eigenwertpaare. Dies verursacht bei Ankopplung an ein Reservoir am Akzeptor $\Sigma(E) \neq 0$ (komplexe) Eigenwerte, die einen verschwindenden Imaginärteil haben. Es resultiert eine größere Verweildauer im DBBBA-System und somit eine kleinere Transferrate an dieser Stelle.

(d.h. $\tilde{w} \gg 1$) begünstigen hingegen einen direkten Transfer zwischen Donor und Akzeptor. Die Transferrate ist in diesem Bereich durch die Dimer-Transferrate (aus Abschnitt 5.2) gegeben $\hbar\tilde{\kappa}_R^{\max} \sim \tilde{w}$.

Bei der Parameterwahl $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 4$ und $\tilde{w} = 0$ befindet sich das System im nichtresonanten Tunnelregime (Abschnitt 6.2). Bereits für kleine \tilde{w} -Werte steigt die Transferrate linear mit \tilde{w} an, was auf ein konstruktives Zusammenwirken von direktem und indirektem Donor-Akzeptor-Transfer zurückgeführt werden kann. Die Transferrate wird in diesem Bereich vornehmlich durch den direkten Transferparameter \tilde{w} bestimmt, zumal hier die maximale Transferrate des symmetrischen DBBA-Systems ohne \tilde{w} -Wechselwirkung (Abbildung 6.7b)) viel kleiner als die mit \tilde{w} -Wechselwirkung und $\tilde{t}_d = \tilde{t}_a = 0$ (Abbildung 5.3) ist. Bei $\tilde{w} \approx 1.82$ nimmt die Transferrate dann den maximalen Wert ≈ 0.65 an, während dagegen beim reinen \tilde{w} -Wechselwirkung die Transferrate $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ betragen würde. Wird die \tilde{w} -Kopplung weiter vergrößert, so wird der Transferprozeß nachhaltig von destruktiven Interferenzeffekten zwischen dem direkten und dem indirekten Transferkanal beeinflusst. Die Transferrate nimmt wiederum ab (minimaler Wert bei $\tilde{w} \approx 3.71$). Bei noch größeren \tilde{w} -Werten steigt die Transferraten proportional zu \tilde{w} an und wird nur noch vom direkten Transfermechanismus bestimmt. Der indirekte Transferprozeß spielt dann keine Rolle mehr.

6.6 Zusätzliche Wechselwirkungen

Inwieweit das Wechselspiel sämtlicher Parameter des DBBA-Modells (Abbildung 6.1) die Transferrate beeinflussen, soll in diesem Abschnitt geklärt werden. Dazu ist die Transferrate in Abhängigkeit von $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$, d.h. dem energetischen Abstand zwischen den Donor/Akzeptor- und den Brückenorbitalen, in Abbildung 6.10 für zwei verschiedene Parametersätze dargestellt. Abbildung 6.10a) zeigt die Sensitivität der Transferrate im Hinblick auf das Zusammenspiel der Kopplungsparameter \tilde{T} , \tilde{v} und \tilde{w} des symmetrischen Systems ($\tilde{v} := \tilde{v}_d = \tilde{v}_a$). Die Parameterwahl entspricht dem resonanten Transferregime bei schwacher Kopplung des Donor/Akzeptor- und Brückensystems. In NN-Näherung (Parametrisierung i)) tritt bei $\Delta\tilde{\varepsilon}_b \approx 1$ eine resonante Überhöhung auf (Tunnelenergie befindet sich in der Nähe eines Brückeneigenwerts), wie dies in Abschnitt 6.2 bereits diskutiert wurde. Schaltet man die NNN-Wechselwirkung \tilde{v} zwischen Donor/Akzeptor und Brückenorbitalen dazu (Parametersatz ii)), so wird der Resonanzeffekt bei $\Delta\tilde{\varepsilon}_b \approx 1$ aufgrund von destruktiven Interferenzen unterdrückt und die Transferrate nimmt ein (lokales) Minimum ein. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der direkten Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptororbital erfährt letztere Kurve noch eine Verschiebung, und zusätzliche Interferenzeffekte generieren ein weiteres Minimum bei $\Delta\tilde{\varepsilon}_b \approx 2.8$ (Parameterwerte iii)).

In Abbildung 6.10b) wird von einer aus einer NBO-Analyse⁸ erhaltenen Parameterisierung für Diethynyl-Alkanen ausgegangen, bei denen das Donor/Akzeptor-Orbital π -artig ist und die Brücke aus σ -Orbitalen gebildet wird [105]. Die Parameterwerte beziehen sich dabei auf den Lochtransfer-Fall. Der Effekt unterschiedlichen Vorzeichens von v , der von einer trans- oder

⁸Siehe dazu Kapitel 2 und 7.

cis-Konfiguration bei den Alkanen herrühren kann [45], ist im Hinblick auf die Transferrate dargestellt. Die Transferrate zeigt das typische Resonanzen in der Nähe der Brückeneigenwerte, wobei das Vorzeichen von v nur eine Spiegelung bezüglich der energetischen Bandmitte der Brücke bewirkt.

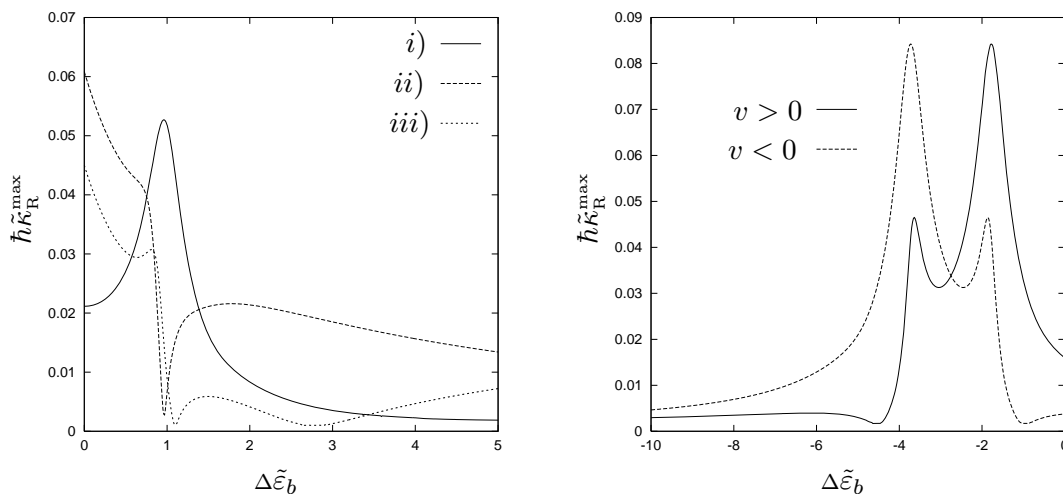


Abbildung 6.10:

$\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Abhängigkeit der Transferrate $\hbar\tilde{\kappa}_R^{\max}$ im Wechselspiel sämtlicher Kopplungsparameter des DBBA-Modells.

- a) i) $\tilde{T} = 0.2, \tilde{v} = \tilde{w} = 0$, ii) $\tilde{T} = 0.2, \tilde{v} = 0.3, \tilde{w} = 0$, iii) $\tilde{T} = 0.2, \tilde{v} = 0.3, \tilde{w} = 0.03$ und $\frac{t_b t_c}{\hbar} = 600$
 b) $\varepsilon_b = -21$ eV, $\varepsilon = -11$ eV, $t_b = -4.0$ eV, $\tilde{T} = 0.25$, $\tilde{v} = \pm 0.075$, $\tilde{w} = 0.0$ und $\frac{t_b t_c}{\hbar} = 600$

Resümee

Anhand des DBBA-Modells wurden die Auswirkungen einer Vielzahl physikalisch sinnvoller Parameterszenarien im Rahmen eines (extended-)hückelartigen Hamilton-Operators auf die Transferrate aufgezeigt.

Praktische DBA-Systeme bestehen aus einer Kombination oder reinen π - oder σ -artigen Verbindungen (Abschnitt 1.2). Dies führt auf gänzlich unterschiedliche Kopplungsparameter \tilde{T} und Energiekonstellationen $|\Delta\tilde{\varepsilon}_b|$. Die eingangs erwähnten DBA-Moleküle, auf der Basis von Polyenen und Oligothiophenen (Brücke) und den Endgruppen Anthracen bzw. Porphyrin, sind π -artige Systeme. Diese weisen zwar kleine $|\Delta\tilde{\varepsilon}_b|$ -Werte auf, besitzen aber aufgrund von sterischen Wechselwirkungen zwischen den Endgruppen und dem Brückenmolekül nur kleine Kopplungen \tilde{T} . Diese Systeme liegen typischerweise im resonant-sequentiellen Bereich [27, 35]. Kombinierte π - σ -Systeme führen hingegen typischerweise zu großen $|\Delta\tilde{\varepsilon}_b|$ -Werten (z.B. Bisnorbonyl-Bicyclo-Hexan-Brückenmolekül mit dem Donor-Molekül Naphthalin und dem Akzeptor-Molekül Anthracen [100]).

Die Untersuchungen wurden für sämtliche Parameterkonstellationen durchgeführt, um alle (möglichen) Systemklassen zu beschreiben.

Beim symmetrischen NN-Fall (Abschnitt 6.2) konnten mittels einer simplen Zeitentwicklung

des abgeschlossenen Systems drei qualitativ verschiedene Besetzungsvarianten am Akzeptor gefunden werden. Die Brückenbesetzung kann zur Charakterisierung des Transfertypus herangezogen werden. Als Kontrollparameter der Dynamik wurden die Größen $|\Delta\tilde{\epsilon}_b| = \left| \frac{\Delta\epsilon_b}{t_b} \right|$ sowie $\tilde{T} = \left| \frac{T}{t_b} \right|$ identifiziert. Demnach lassen sich vier verschiedene Kopplungs- und Energievarianten zwischen Donor/Akzeptor- und Brückensystem unterscheiden

- $|\Delta\tilde{\epsilon}_b| \approx 0$ und $|\tilde{T}| = 1$:
Schneller sequentieller Transferprozeß vom Donor- zum Akzeptororbital, der völlig über die Brückenorbitale verläuft.
- $|\Delta\tilde{\epsilon}_b| \gg 2$ und $|\tilde{T}| \approx 1$:
Die Dynamik kann durch ein effektives Donor-Akzeptor-System (Abschnitt 6.3) beschrieben werden. Auf der Brücke baut sich praktisch keine Besetzung mehr auf, d.h. das Elektron/die Anregung tunnelt vom Donor zum Akzeptor, die Brückenorbitale werden „virtuell“ besetzt. Das System befindet sich im Superaustausch- oder Tunnel-Regime.
- $|\Delta\tilde{\epsilon}_b| \leq 2$ und $|\tilde{T}| \ll 1$:
Aufgrund der schwachen Kopplung zwischen dem Donor/Akzeptor- und dem Brücken-Subsystem findet der Transfer entweder tunnelartig über die Brückenorbitale (langsam) oder bei Koinzidenz mit Brückeneigenwerte findet ein resonanzartiger (schneller) Transfer statt.
- $|\Delta\tilde{\epsilon}_b| \leq 2$ und $|\tilde{T}| \gg 1$:
Bei starker Ankopplung ist die Transferdynamik durch starke Oszillation zwischen Donor- und benachbartem Brückenorbital bzw. zwischen Akzeptor- und benachbartem Brückenorbital gegeben.

Asymmetrien bezüglich der symmetrischen Parameterwahl (6.5) führen zu einem nichtmonotonen Verhalten in der Transferrate, d.h. zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Transferrate für einen optimalen Parametersatz.

Beim Zusammenspiel von direkten und indirekten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ($\tilde{w} = \frac{w}{t_b}$) wird der Transferprozeß für kleine \tilde{w} im resonanten Regime vom indirekten Transfer über die Brücke bestimmt, im nichtresonanten Regime von direkten Donor-Akzeptor-Transfer. Für große \tilde{w} -Werte resultiert erwartungsgemäß die Dimer-Dynamik.

Berücksichtigt man alle Wechselwirkungen innerhalb des DBBA-Modells, was einer Extended-Hückel-Parametrisierung entspricht, so kann dies deutliche Abweichungen vom reinen NN-Fall bewirken. Man findet Bereiche, in denen die Transferrate minimal wird. Der Grund liegt in energetischen Entartungen im Eigenwertspektrum des (ungekoppelten) DBBA-Modells, auf welche im nächsten Kapitel 7 detaillierter eingegangen wird.

Kapitel 7

Die Übernächste-Nachbar(NNN)- Wechselwirkung

Dieses Kapitel befaßt sich mit der NNN-Wechselwirkung¹ innerhalb des Brückensystems. Die Auswirkungen der NNN-Wechselwirkung im Zusammenspiel mit der NN-Wechselwirkung werden anhand eines einfachen Modells demonstriert, das als Prototyp für die Substanzklasse der Alkane geeignet ist.

7.1 Motivation der NNN-Wechselwirkung

Die Substanzklassen der Polyene und Alkane sind Beispiele von kettenartigen Brückenmolekülen, die eine zickzackförmige geometrische Struktur aufweisen (siehe auch Abbildung (1.2)) und bei denen aufgrund der geringen Abstände (Abbildung 7.1) Orbitalwechselwirkungen zwischen „übernächsten Nachbarn“ nicht zu vernachlässigen sind. Die Größe dieser Wechselwirkung hängt vom betrachteten Orbitaltyp ab (π -, σ -Orbitale). In den folgenden Modell-

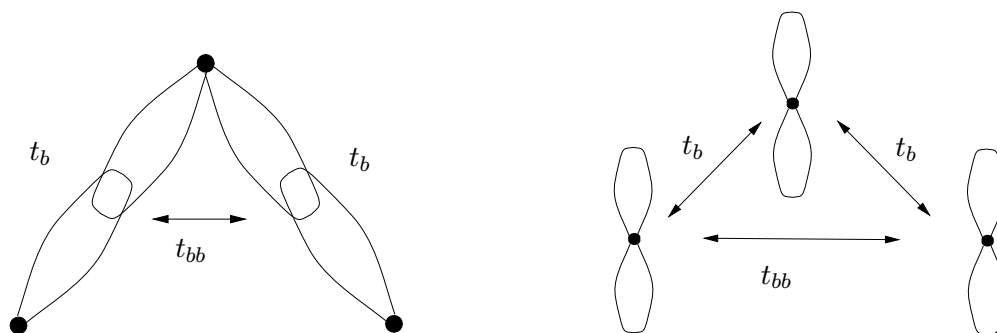


Abbildung 7.1:

NNN-Wechselwirkung versus NN-Wechselwirkung anhand von a) σ - und b) π -Orbitalen schematisch veranschaulicht.

¹NNN : Next Nearest Neighbour

rechnungen wird die through-space-Wechselwirkungen t_{bb} , die zum übernächsten Nachbarorbital² reicht, genauer untersucht. Mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen Überlappintegral und Entfernung kann bei den π -Orbitalen ein Wert von $\frac{t_{bb}}{t_b} \approx 0.2$ für die NNN-Wechselwirkung abgeschätzt werden [121]. Für die σ -Bindungen ist die Abschätzung schwieriger, da sie aus sp^3 -Hybridorbitalen aufgebaut sind, und man für eine genaue Berechnung Wechselwirkungen zu den dieses Hybridorbital aufbauenden s, p_x, p_y, p_z -Orbitalen berücksichtigen müßte. M.A. Ratner schätzt einen Wert, der bei $\frac{t_{bb}}{t_b} \approx 0.65$ für die dominierende NNN-Wechselwirkung bei σ -Orbitalen liegt [83]. M.J. Shepard et al. ermitteln einen Wert von $\frac{t_{bb}}{t_b} \approx -0.2$ bei einem Trans-Alkan-Molekül [105]. Das Verhältnis von $\frac{t_{bb}}{t_b}$ ist hier negativ und als Wert eines Hamilton-Operators anzusehen, der mit Hilfe von lokalisierten NB-Orbitalen³ aus der Hartree-Fock-Matrix abgeleitet wurde. Je nach Orbitaltyp, Abstand und Abschätzungslevel kann das Verhältnis $\left| \frac{t_{bb}}{t_b} \right|$ schwanken, ist aber typischerweise, der Anschauung entsprechend, betragsmäßig kleiner als 1.

Das Wechselspiel zwischen der NN- und NNN-Wechselwirkung, d.h. zwischen through-bond- und through-space Effekten, auf die Zeitentwicklung wird am Modellsystem D-B₁-B₂-B₃-A studiert, bei dem das erste Brückenorbital $|b_1\rangle$ mit dem nächsten Brückenorbital $|b_2\rangle$ mittels des Parameters t_b und mit dem übernächsten Brückenorbital $|b_3\rangle$ mittels des Parameters t_{bb} gekoppelt (Abbildung 7.2) ist.

Die kettenlängenabhängigen Auswirkungen der NNN-Wechselwirkung auf die Dynamik wird in Kapitel 8 detailliert untersucht.

7.2 Abgeschlossenes DBBBA-System

Die Hamilton-Matrix des DBBBA-Systems hat in der Orbitalbasis $\{|d\rangle, |b_1\rangle, |b_2\rangle, |b_3\rangle, |a\rangle\}$ für die symmetrische Parameterwahl $\varepsilon_d = \varepsilon_a =: \varepsilon$ und $t_d = t_a =: T$ folgendes Aussehen (Abbildung 7.2)

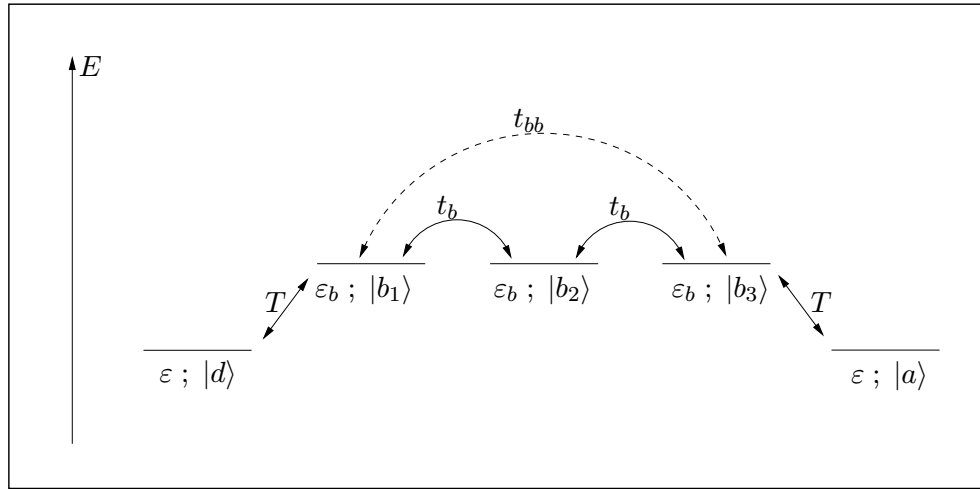
$$\mathbf{H}_{\text{DBBBA}} = \begin{pmatrix} \varepsilon & T & 0 & 0 & 0 \\ T & \varepsilon_b & t_b & t_{bb} & 0 \\ 0 & t_b & \varepsilon_b & t_b & 0 \\ 0 & t_{bb} & t_b & \varepsilon_b & T \\ 0 & 0 & 0 & T & \varepsilon \end{pmatrix}. \quad (7.1)$$

Durch Anwendung der symmetrieangepaßten Basis-Wellenfunktionen mit gerader (g) und ungerader (u) Parität

$$|da, g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|d\rangle + |a\rangle), \quad |b_1 b_3, g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|b_1\rangle + |b_3\rangle), \quad |b_2, g\rangle = |b_2\rangle \quad (7.2)$$

²Genaugenommen müßten auch Wechselwirkungen zu Orbitalen, die weiter entfernt gelegen sind als die übernächsten Nachbarn, berücksichtigt werden. Dem ist allerdings entgegen zu halten, daß diese Wechselwirkungen mit zunehmender Entfernung abfallen (exponentielle Abhängigkeit des Überlappintegrals vom Abstand).

³NBO: natural bond orbitals. Dieser Orbitaltypus wird durch Transformation der delokalisierten SCF-Molekülorbitale in einen Satz von orthonormalen Bindungsorbitalen erhalten. Die Kopplungselemente sind dann die Nebendiagonalelemente der Fock-Matrix [84, 85].

**Abbildung 7.2:**

DBBBA-System für die symmetrische Parameterwahl ($\varepsilon_d = \varepsilon_a =: \varepsilon$ und $t_d = t_a =: T$).

$$|da, u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|d\rangle - |a\rangle), \quad |b_1 b_3, u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|b_1\rangle - |b_3\rangle) \quad (7.3)$$

zerfällt (7.1) in zwei blockdiagonale Unterräume (ungerader und gerader Parität)

$$\mathbf{H}^{(u)} = \begin{pmatrix} \varepsilon & T \\ T & \varepsilon_b - t_{bb} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}^{(g)} = \begin{pmatrix} \varepsilon & T & 0 \\ T & \varepsilon_b + t_{bb} & \sqrt{2}t_b \\ 0 & \sqrt{2}t_b & \varepsilon_b \end{pmatrix}. \quad (7.4)$$

Die Hamilton-Matrix $\mathbf{H}^{(u)}$ des „ungeraden“ Unterraums repräsentiert ein effektives Zwei-Niveau-System, das nicht mehr vom NN-Parameter t_b abhängt, die Hamilton-Matrix $\mathbf{H}^{(g)}$ des „geraden“ entspricht einem effektiven Trimer-System mit offenen Randbedingungen (tri-diagonale Gestalt). Die Eigenwerte ungerader Parität sind gegeben durch

$$E_{1/2}^{(u)} = \frac{\varepsilon + \varepsilon_b - t_{bb}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon - \varepsilon_b + t_{bb})^2 + 4T^2}. \quad (7.5)$$

und die Energieeigenwerte gerader Parität genügen der Säkulargleichung

$$(\varepsilon - E)(\varepsilon_b - E)(\varepsilon_b + t_{bb} - E) - 2t_b^2(\varepsilon - E) - T^2(\varepsilon_b - E) = 0. \quad (7.6)$$

und können durch die Cardanische Formel in analytisch geschlossener Form dargestellt werden [8]. Für den Spezialfall $\varepsilon = \varepsilon_b$ nehmen sie die einfache Gestalt

$$E_3^{(g)} = \varepsilon, \quad E_{4/5}^{(g)} = \varepsilon + \frac{t_{bb}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{t_{bb}^2 + 8t_b^2 + 4T^2}, \quad (7.7)$$

an. Der Einfluß des zusätzlichen Parameters t_{bb} hängt vom gewählten Parameterregime ab. Er führt im allgemeinen zu einer Verschiebung der Eigenwerte (außer für den Eigenwert $E_3^{(g)}$ im Falle von $\Delta\varepsilon_b = 0$). Für ein bestimmten Parameterwert \tilde{t}_{bb} tritt bei beliebig gewähltem Parametersatz immer eine *zufällige*⁴ Entartung zwischen den Eigenwerten $\tilde{E}_2^{(u)}$ und $\tilde{E}_5^{(g)}$

⁴Zufällige Entartung wird nicht von der Symmetrie des Systems gefordert.

($\tilde{t}_{bb} \in (0, 1)$) bzw. zwischen $\tilde{E}_1^{(u)}$ und $\tilde{E}_3^{(g)}$ ($\tilde{t}_{bb} \in (-1, 0)$) auf⁵. In Abbildung ist der \tilde{t}_{bb} -Wert, bei dem diese zufällige Entartung zwischen den genannten Eigenwerten in Erscheinung tritt, in Abhängigkeit von \tilde{T} für ausgewählte $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Werte dargestellt. Für die Wahl $\Delta\tilde{\varepsilon}_b \geq 0$ (Elektronentransfer) beobachtet man, daß mit zunehmenden $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Werten schon bei sehr kleinen positiven \tilde{t}_{bb} -Werten der zufällige Entartungsfall resultiert, wohingegen für negative \tilde{t}_{bb} -Werte dieser erst bei größeren Werten von \tilde{t}_{bb} zustandekommt. Umgekehrt verhält es sich für die Lochtransferkonstellation $\Delta\tilde{\varepsilon}_b < 0$. Für den Spezialfall $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ kann diese Abhängigkeit analytisch angegeben werden

$$\tilde{t}_{bb}^2 = (\tilde{T}^2 + 1)^{-1} \quad , \quad (7.8)$$

und liegt für negative und positive Werte von t_{bb} aus Symmetriegründen betragsmäßig bei demselben Wert. Die normierten Gesamtwellenfunktionen sind gegeben durch

	$ da, g\rangle$	$ b_1 b_3, g\rangle$	$ b_2, g\rangle$	$ da, u\rangle$	$ b_1 b_3, u\rangle$	$[N^{(u/g)}]^{-\frac{1}{2}}$
$ \psi_{1/2}^{(u)}\rangle$	0	0	0	$-\frac{\tilde{T}}{\tilde{\varepsilon} - \tilde{E}_{1/2}^{(u)}}$	1	$1 + \frac{\tilde{T}^2}{(\tilde{\varepsilon} - \tilde{E}_{1/2}^{(u)})^2}$
$ \psi_i^{(g)}\rangle$ ($\tilde{E}_i^{(g)} \neq \tilde{\varepsilon}, \tilde{\varepsilon}_b$)	1	$-\frac{\tilde{\varepsilon} - \tilde{E}_i^{(g)}}{\tilde{T}}$	$\frac{\sqrt{2}}{\tilde{T}} \frac{\tilde{\varepsilon} - \tilde{E}_i^{(g)}}{\tilde{\varepsilon}_b - \tilde{E}_i^{(g)}}$	0	0	$1 + \tilde{T}^{-2} \left(\tilde{\varepsilon} - \tilde{E}_i^{(g)} \right)^2$ $+ 2\tilde{T}^{-2} \left(\frac{\tilde{\varepsilon} - \tilde{E}_i^{(g)}}{\tilde{\varepsilon}_b - \tilde{E}_i^{(g)}} \right)^2$
$ \psi_i^{(g)}\rangle$ ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$)	1	0	$-\frac{\tilde{T}}{\sqrt{2}}$	0	0	$1 + \frac{1}{2} \tilde{T}^2$

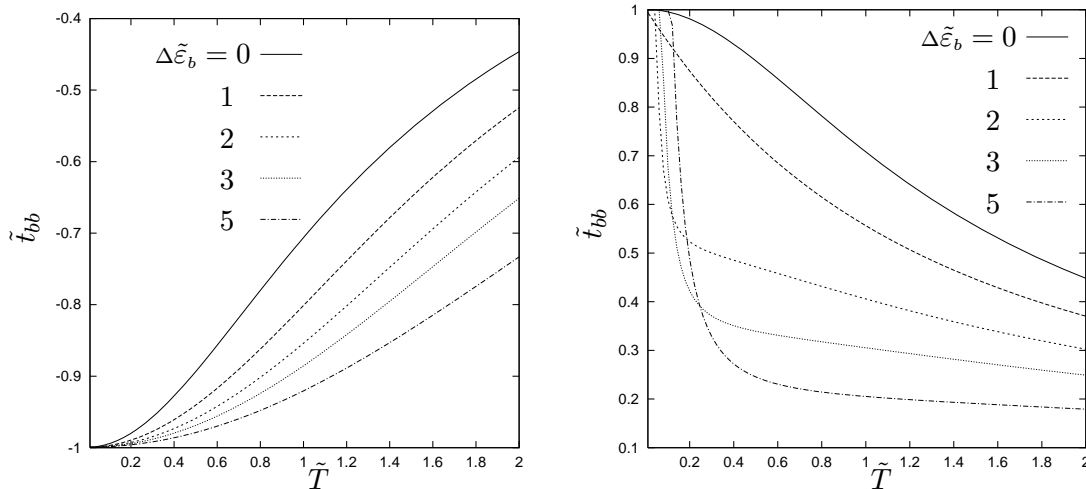


Abbildung 7.3:

\tilde{t}_{bb} -Werte in Abhängigkeit von \tilde{T} für verschiedene $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$, bei denen zwei Eigenwerte zufällig entartet sind. a) $\tilde{t}_{bb} < 0$, b) $\tilde{t}_{bb} > 0$.

⁵Die tridiagonalen Strukturen der Hamilton-Matrizen (7.4) gewährleisten, daß die zur derselben Darstellung gehörenden Eigenwerte nicht entartet sein können.

Der Donor-Akzeptor-Transferprozeß wird durch den zeitlichen Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle a | \Psi_d(t) \rangle &= \Gamma_{ad}^{(1,u)} e^{-iE_1^{(u)}t} + \Gamma_{ad}^{(2,u)} e^{-iE_2^{(u)}t} + \Gamma_{ad}^{(3,g)} e^{-iE_3^{(g)}t} \\ &\quad + \Gamma_{ad}^{(4,g)} e^{-iE_4^{(g)}t} + \Gamma_{ad}^{(5,g)} e^{-iE_5^{(g)}t} \end{aligned} \quad (7.9)$$

beschrieben und von den Eigenwerten $E_{1/2}^{(u)}, E_{3/4/5}^{(g)}$ und den Übergangsresiduen

$$\Gamma_{ad}^{(1/2,u)} = - \left[\left(\frac{\tilde{\varepsilon} - \tilde{E}_{1/2}^{(u)}}{\tilde{T}} \right)^2 + 1 \right]^{-1} \quad (7.10)$$

$$\Gamma_{ad}^{(i,g)} = \left[1 + \left(\frac{\tilde{\varepsilon} - \tilde{E}_i^{(g)}}{\tilde{T}} \right)^2 + 2\tilde{T}^{-2} \left(\frac{\tilde{\varepsilon} - \tilde{E}_i^{(g)}}{\tilde{\varepsilon}_b - \tilde{E}_i^{(g)}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (7.11)$$

geprägt. Der Transferprozeß wird demnach durch zehn kosinusförmige Moden unterschiedlicher Frequenz beschrieben und kann ein kompliziertes zeitabhängiges Donor-Akzeptor-Transferverhalten verursachen.

Besonders drastische Effekte treten im Zwei-Niveau-Parameterregime auf. Um dies zu veranschaulichen, wurden die Parameter zu $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 5$ und $\tilde{T} = 1$ gewählt. In Abbildung (7.4) sind die Energieeigenwerte $\tilde{E}_i - \tilde{\varepsilon}$ und die dazugehörigen Übergangsresiduen Γ_i über den NNN-Parameter \tilde{t}_{bb} aufgetragen. Die Eigenwerte $\tilde{E}_1^{(u)}$ und $\tilde{E}_3^{(g)}$ liegen dicht beieinander und entarten bei $\tilde{t}_{bb} \approx 0.19$. Die Übergangsresiduen zu diesen beiden Eigenwerte betragen ca. 0.5 bzw. -0.5 und bestimmen demnach die Zeitentwicklung vom Donor zum Akzeptor. (Abbildung 7.5). Das Quadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude kann in diesem Regime näherungsweise

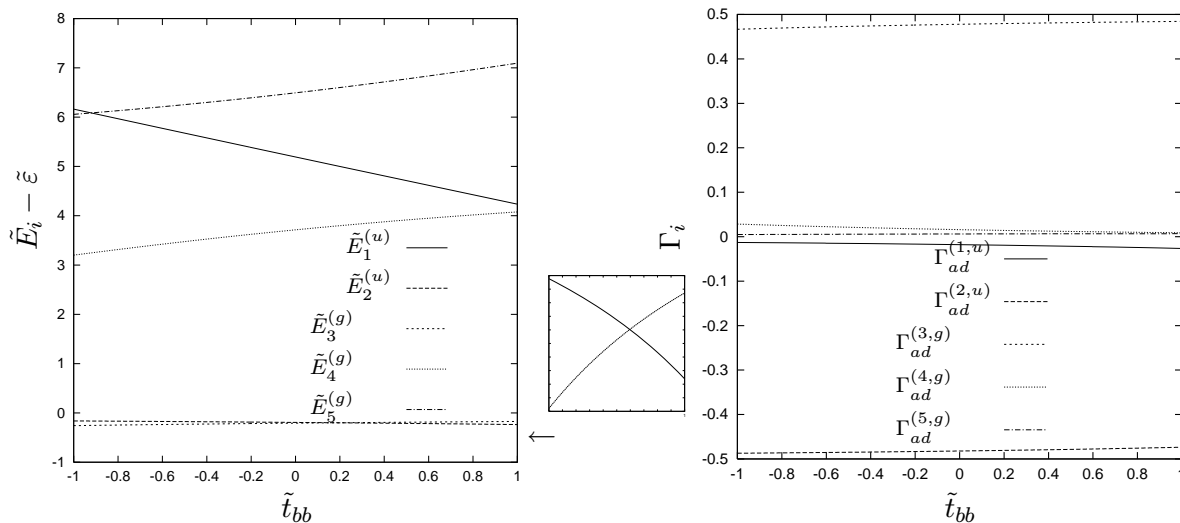


Abbildung 7.4:

Energieeigenwerte $\tilde{E}_i - \tilde{\varepsilon}$ und Übergangsresiduen Γ_i in Abhängigkeit von \tilde{t}_{bb} für $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 5$ und $\tilde{T} = 1$. Kleines Schaubild: $\tilde{E}_2^{(u)}$ und $\tilde{E}_5^{(g)}$, für die bei $\tilde{t}_{bb} \approx 0.19$ Entartung eintritt, vergrößert dargestellt.

durch

$$P_{ad}(t) \approx 4 \left(\Gamma_{ad}^{(2,u)} \right) \sin^2 \left[\frac{1}{2} \left(\tilde{E}_2^{(u)} - \tilde{E}_5^{(g)} \right) t_b \frac{t}{\hbar} \right] \quad (7.12)$$

beschrieben werden. Falls nun die Differenz der beiden im Zwei-Niveau-Regime relevanten Eigenwerte $\tilde{E}_2^{(u)} - \tilde{E}_5^{(g)}$ klein wird, so wird die sinusförmige Mode groß und die Donor-Akzeptor-Transferzeit t_{\max} wächst entsprechend Beziehung (4.15) an, was in Abbildung (7.5) demonstriert wird. Im Falle einer exakten Übereinstimmung der beiden Eigenwerte (bei $\tilde{t}_{bb} \approx 0.19$) kommt praktisch kein Transfer zwischen Donor und Akzeptor zustande⁶, da destruktive Interferenz auftritt.

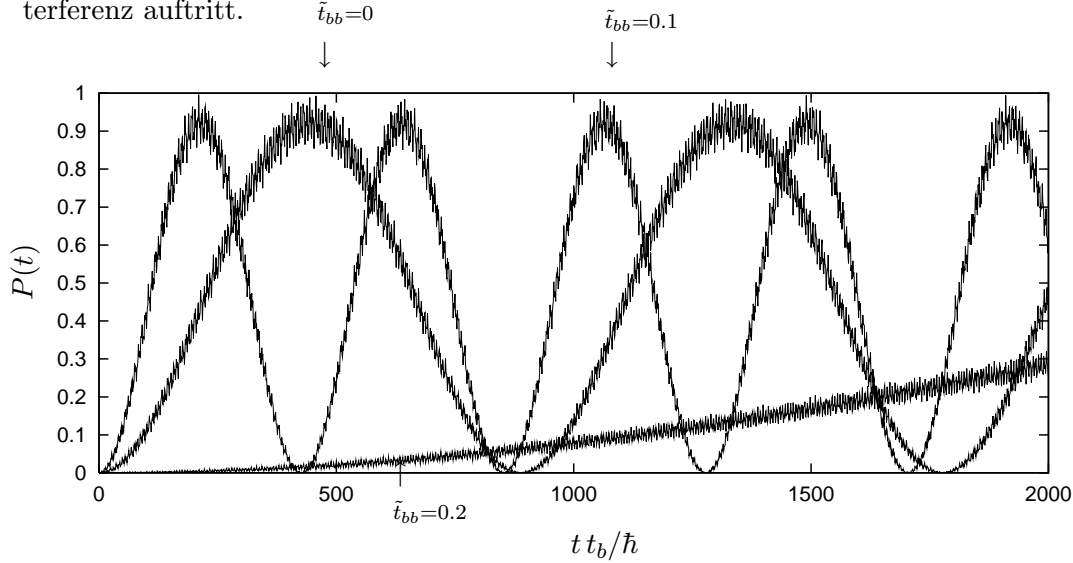


Abbildung 7.5:

Zeitentwicklung des DBBBA-Systems. Parameter: $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 5$, $\tilde{T} = 1$ sowie $\tilde{t}_{bb} = 0, 0.1$ und 0.2 .

7.3 Elektronische Kopplung

Die Greensche Funktion des Brücken-Hamiltonoperators ist in Matrix-Darstellung gegeben durch

$$\mathbf{G}_{\mathbf{B}}(E_t) = (\mathbf{E}\mathbf{I} - \mathbf{H}_{\mathbf{B}})^{-1} = - \begin{pmatrix} \Delta\varepsilon_b & t_b & t_{bb} \\ t_b & \Delta\varepsilon_b & t_b \\ t_{bb} & t_b & \Delta\varepsilon_b \end{pmatrix}^{-1}, \quad (7.13)$$

mit $\Delta\varepsilon_b = \varepsilon_b - E_t$. Die Tunnelenergie E_t wird in 0.ter Näherung gleich der Donor/Akzeptor-Energie ε gesetzt. Invertiert man die Greensche Funktion, so ergibt sich für das Donor- und Akzeptor-Niveau koppelnde Matrixelement der Greenschen Funktion folgender Ausdruck

$$G_{ad}(E_t) = - \frac{t_b^2 - \Delta\varepsilon_b t_{bb}}{(\Delta\varepsilon_b)^3 + 2t_b^2 t_{bb} - \Delta\varepsilon_b (2t_b^2 + t_{bb}^2)} \quad (7.14)$$

Die effektive elektronische Kopplung für den Hamilton-Operator (7.1) wird dann gemäß (4.33) durch den Ausdruck

$$H_{ad}^{\text{eff}}(E_t) = T^2 G_{ad}(E_t) \quad (7.15)$$

beschrieben und wird singular, falls die Tunnelenergie E_t mit einem der Energieeigenwerte

⁶Das Basissystem bleibt auch beim Auftreten zweier entarteter Eigenwerte mit gerader bzw. ungerader Parität orthogonal, sodaß die Formel (7.9) ihre Gültigkeit behält.

des Brückensystems $E_1 = \varepsilon_b - t_{bb}$ bzw. $E_{2/3} = \varepsilon_b - \frac{1}{2} \left(-t_{bb} \pm \sqrt{t_{bb}^2 + 8t_b^2} \right)$ (Abbildung 7.6a) zusammenfällt, und ist für verschiedene $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Konstellationen in Abbildung 7.6b) aufgetragen. Die darin auftretenden Peaks sind Bereiche, in denen die elektronische Kopplung um mehrere Zehnerpotenzen abnimmt. Falls die Parameter $\Delta\varepsilon_b, t_b, t_{bb}$ die Gleichung

$$t_b^2 - \Delta\varepsilon_b t_{bb} = 0 \quad \text{bzw. für } \Delta\varepsilon_b \neq 0 : \quad \frac{2t_{bb}}{t_b} = \frac{2t_b}{\Delta\varepsilon_b} \quad (7.16)$$

erfüllen, wird die elektronische Kopplung identisch Null⁷ und entspricht destruktivem Interferenzverhalten des Donor-Akzeptor-Transferprozesses (vgl. vorhergehenden Abschnitt). Aus Gl. (7.16) entnimmt man, daß dies dann der Fall ist, wenn \tilde{t}_{bb} und $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = (\varepsilon_b - \varepsilon)/t_b$ dasselbe Vorzeichen besitzen, d.h. für $\Delta\tilde{\varepsilon}_b > 0$ (Elektronentransferfall) und $\tilde{t}_{bb} > 0$ bzw. für $\Delta\tilde{\varepsilon}_b < 0$ (Lochtransferfall) $\tilde{t}_{bb} < 0$.

Desweiteren läßt sich aus der Bedingungsgleichung (7.16) abschätzen, daß für $x := \frac{\Delta\tilde{\varepsilon}_b}{2} > 1$ die NNN-Wechselwirkung $t_{bb} < 2t_b$ sein muß, damit die elektronische Kopplung verschwinden kann. Der Parameter x charakterisiert dabei, ob die Tunnelenergie E_t außerhalb der Brückenzustände⁸ liegt ($x > 0$) oder innerhalb ($x < 0$) (Siehe dazu auch Abschnitt 8.2.2.). Je größer x ist, desto kleinere \tilde{t}_{bb} -Werte sind ausreichend, damit eine Quasi-Auslöschung der Transferdynamik von Donor zu Akzeptor zustande kommt. Liegt hingegen die Tunnelenergie E_t innerhalb des Brückensubsystems, sind dazu Werte $\tilde{t}_{bb} > \frac{1}{2}$ notwendig.

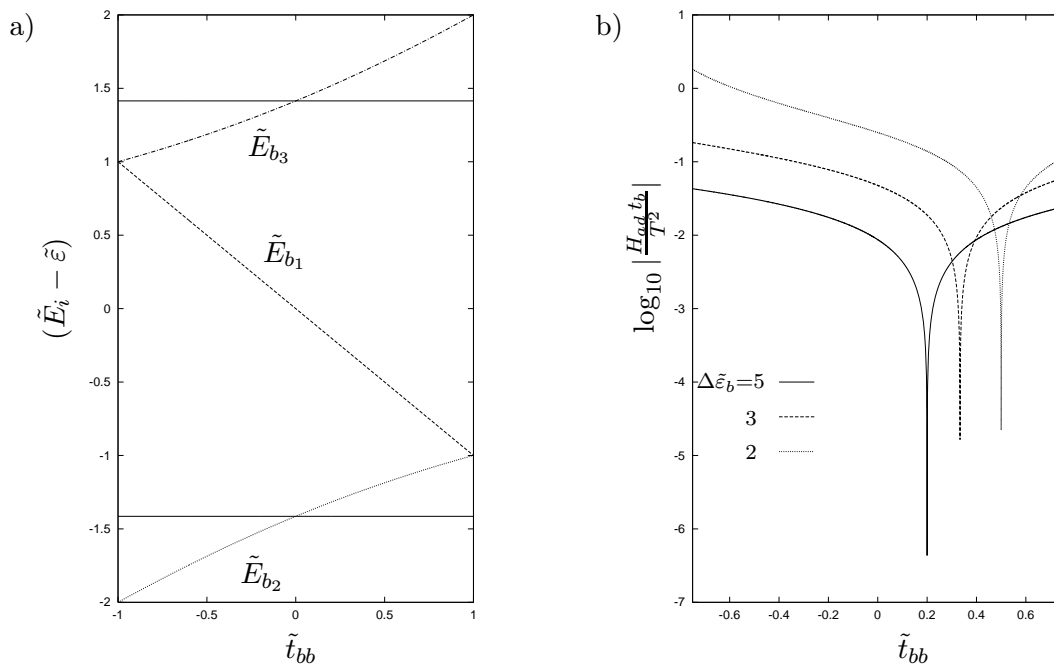


Abbildung 7.6:

- a) Eigenwerte des Brückensystems mit $N_b = 3$ (durchgezogene Linie: Eigenwerte für $\tilde{t}_{bb} = 0$).
b) Elektronische Kopplung $\left| \frac{H_{qd} t_b}{T^2} \right|$ in Abhängigkeit von \tilde{t}_{bb} in einfachem logarithmischem Maßstab.

⁷Insofern der Nenner von (7.14) nicht gleichzeitig Null wird, was äußerst selten der Fall sein sollte. In diesem Fall sei auf die allgemeine Methode mittels Reservoirankopplung verwiesen (Abschnitt 7.4).

⁸Damit ist das „Brückenband“ gemeint, welches sich im Falle von $\tilde{t}_{bb} = 0$ ergeben würde.

7.4 Transferrate

In den Abschnitten 7.2 und 7.3 wurde der Transferprozeß mit Hilfe einer Zeitentwicklung bzw. im effektiven Zwei-Niveau-Parameterbereich analysiert. In diesem Abschnitt werden insbesondere die Parameterbereiche studiert, die nicht mehr durch eine Zwei-Niveau-Näherung beschrieben werden können. Dazu wird die Methode der Reservoirankopplung herangezogen. Der effektive Hamilton-Operator schreibt sich für das DBBBA-System

$$\hat{H}_{\text{DBBBA}}^{\text{eff}}(E) = \hat{H}_{\text{DBBBA}} + |a\rangle \Sigma(E) \langle a| \quad (7.17)$$

mit der Matrixdarstellung (7.1) für \hat{H}_{DBBBA} und der Wahl $\Sigma(E) = -i\gamma$ (energieunabhängige ideale Kopplung). In den Abbildungen 7.7 und 7.8 sind die $\tilde{\gamma}$ - bzw. \tilde{t}_{bb} -Abhängigkeit der Transferrate $\hbar\tilde{\kappa}_{\text{R}}$ bzw. $\hbar\tilde{\kappa}_{\text{R}}^{\text{max}}$ dargestellt. Bei der $\tilde{\gamma}$ -Abhängigkeit von $\hbar\tilde{\kappa}_{\text{R}}$ (Abbildung 7.7) findet man die vom Dimer-System (Kapitel 5) bzw. DBBA-System (Kapitel 6) bekannte $\tilde{\gamma}$ -Abhängigkeit von $\tilde{\kappa}_{\text{R}}$, insbesondere für kleine und große Kopplungen ($\tilde{\kappa}_{\text{R}} \sim \tilde{\gamma}$ für $\tilde{\gamma} \ll 1$ bzw. $\tilde{\kappa}_{\text{R}} \sim \tilde{\gamma}^{-1}$ für $\tilde{\gamma} \gg 1$). Bei der Parameterkonstellation $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ liegen Donor- und Akzeptororbital energetisch innerhalb des Brückensystems und das DBBA-System wird von einer Fünf-Niveau-Dynamik regiert, für $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 5$ liegen sie außerhalb des Brückensystems und die Dynamik kann durch ein (effektives) Zwei-Niveau-System beschrieben werden (Abschnitte 7.2 und 7.3). Schaltet man nun die NNN-Wechselwirkung \tilde{t}_{bb} innerhalb des Brückensystems ein, so

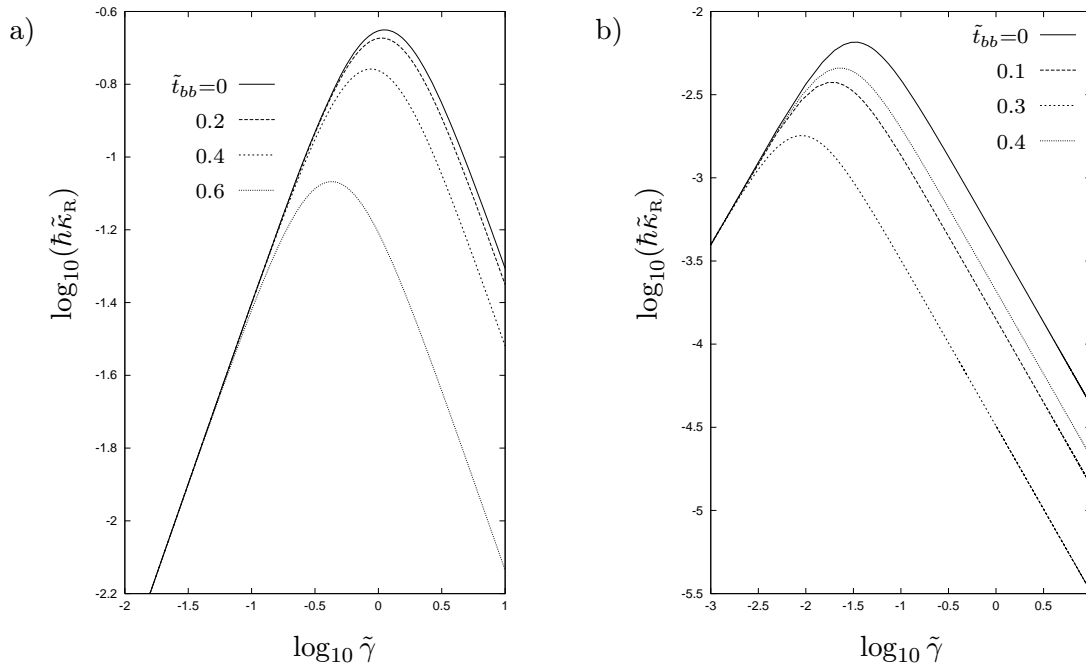
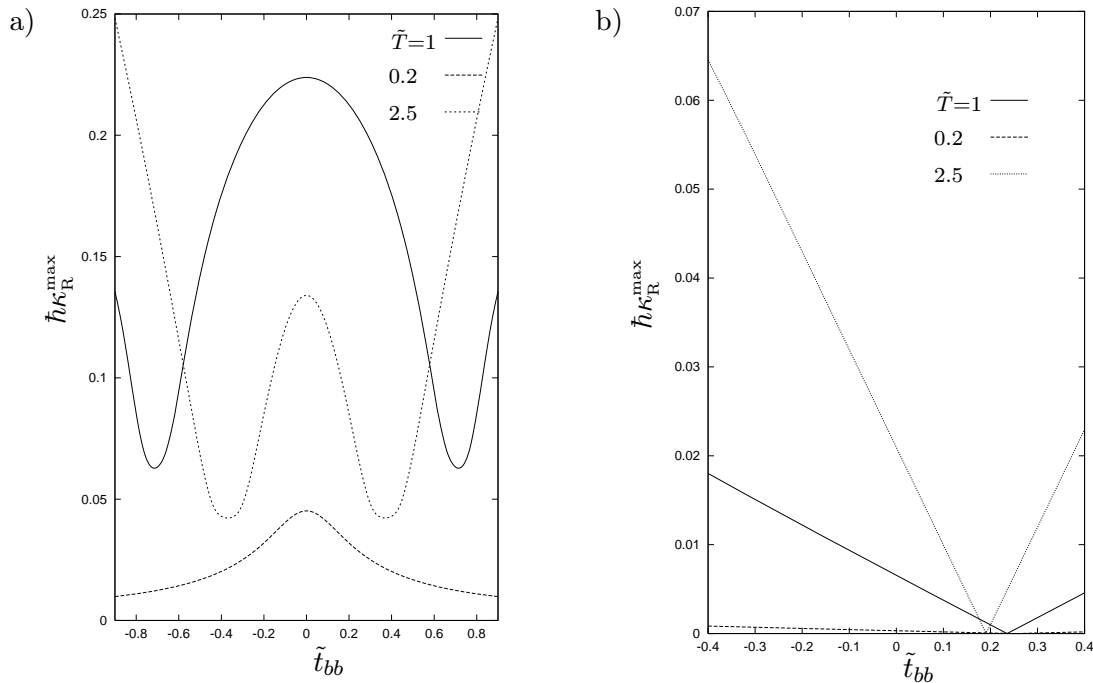


Abbildung 7.7:

$\tilde{\gamma}$ -Abhängigkeit von $\tilde{\kappa}_{\text{R}}$ für a) $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ bzw. b) $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 4$ sowie $\tilde{T} = 1$ und verschiedene \tilde{t}_{bb} -Werte in doppelt-logarithmischer Auftragung.

nimmt die Transferrate $\hbar\tilde{\kappa}_{\text{R}}$ ab. Dies rührt daher, daß nun ein zusätzlichen „Pfad“ vorhanden ist, den das Elektron (die Anregungsenergie) „einschlagen“ kann.

**Abbildung 7.8:**

\tilde{t}_{bb} -Abhängigkeit von $\tilde{\kappa}_R^{\max}$ für a) $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ sowie b) $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 4$ und verschiedene Kopplungswerte \tilde{T} .

Eine Auftragung von $\tilde{\kappa}_R^{\max}$ in Abhängigkeit von \tilde{t}_{bb} (Abbildung 7.9) erlaubt einen besseren Einblick in die Auswirkung des NNN-Wechselwirkungsparameters \tilde{t}_{bb} , wobei sämtliche verschiedene Parameterbereiche abgedeckt wurden. (Starke/mittlere/schwache Kopplung: $\tilde{T} = 2.5; 1; 0.2$ sowie effektives Zwei-Niveau- ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 4$) und Fünf-Niveau-System ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$)). Im Zwei-Niveau-Bereich (Abbildung 7.8b)) resultiert analog zur Methode der effektiven Kopplung aus dem vorhergehenden Abschnitt, (fast) vollständige Aufhebung des Transferprozesses, falls die Bedingung (7.16) erfüllt ist. In den Bereichen, in denen mehr als zwei Moden zur Dynamik beitragen ($\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$), besitzt die Transferrate ebenfalls minimale Bereiche. Vergleicht man die \tilde{t}_{bb} -Werte, bei denen diese Minima auftreten, mit denen aus Abschnitt 7.2, so können diese mit den Parameterwerten, in denen das abgeschlossene DBBA-System (zufällige) Entartungen zwischen geraden und ungeraden Eigenwerten aufweist, identifiziert werden. In Abbildung 7.9 wird der Parameterfall $\tilde{T} = 1$ und $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ etwas detaillierter betrachtet. Dazu sind die Real/Imaginärteile $\tilde{\alpha}_p$ bzw. $\tilde{\beta}_p$ sowie die dazugehörigen diagonalen Fourierkomponenten f_{pp} in Abhängigkeit von $\tilde{\gamma}$ abgebildet, die sich für die optimale Rate $\tilde{\kappa}_R^{\max}$ ergeben⁹. Entscheidend für das Verhalten der Transferrate ist der Verlauf der Imaginärteile $\tilde{\beta}_p$ und der diagonalen Fourierkomponenten f_{pp} . Im Bereich um $\tilde{t}_{bb} = \frac{\sqrt{2}}{2}$ bilden die aufgetragenen Größen Minima oder Maxima aus, wobei sich hinsichtlich der Transferdynamik das Verschwinden des Imaginärteils $\tilde{\beta}_2$ nachhaltig auswirkt. Für diese Parameterkonstellation weist das DBBBA-System, unabhängig von der Wahl von $\tilde{\gamma}$, immer einen reellen Eigenwert mit $\tilde{E}_p = -\sqrt{2}$ auf, die anderen vier Eigenwerte sind im allgemeinen komplex, aber nicht ent-

⁹Die nichtdiagonale Fourierkomponenten tragen in diesem Parameterbereich kaum zur Dynamik merklich bei und werden bei der nachfolgenden Betrachtung nicht berücksichtigt.

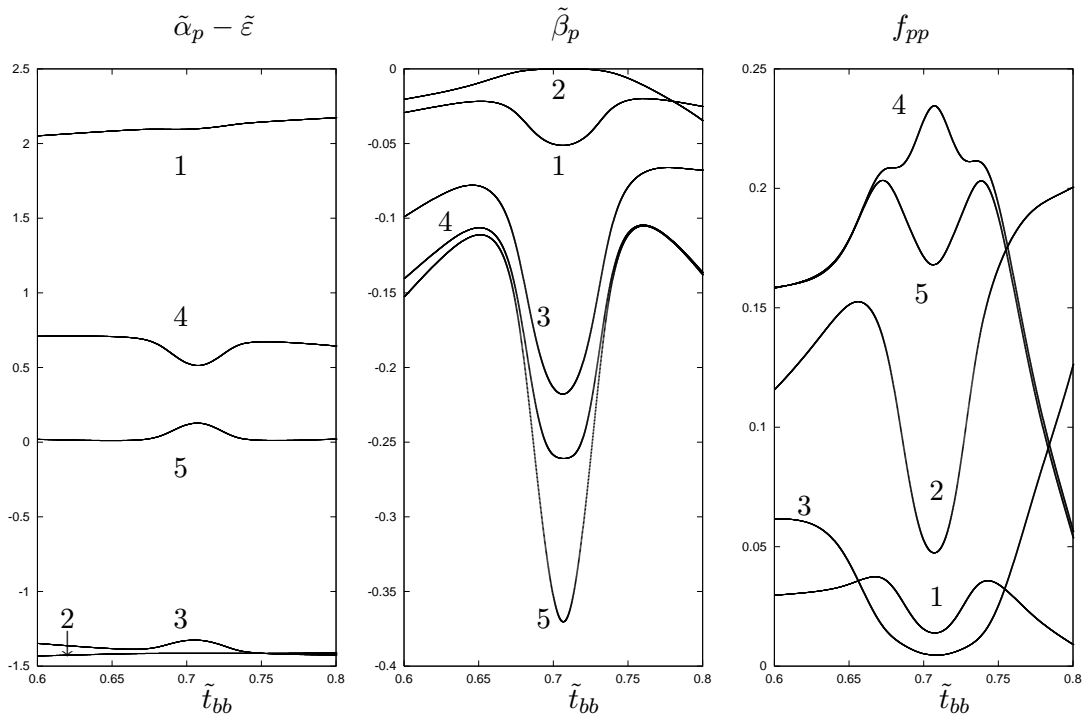


Abbildung 7.9:

\tilde{t}_{bb} -Abhängigkeit von $\tilde{\alpha}_p - \tilde{\epsilon}$, $\tilde{\beta}_p$ und f_{pp} im optimalen Transferratenbereich $\hbar\tilde{\kappa}_R^{\max}$ für die Parameterkonstellation $\tilde{T} = 1$, $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 0$.

artet. Die resultierende Verhalten von $P(t)$ wird demnach für große Zeiten von den Größen \tilde{E}_2 und f_{22} geprägt, da die übrigen Fourierkomponenten im Vergleich dazu schnell abklingen. Aufgrund der Formel (4.84) strebt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in solch einem Fall gegen einen konstanten Wert ungleich Null. Deshalb wurde bei der Transferratenberechnung eine endliche Zeit t_c berücksichtigt¹⁰.

Analog läuft die Erklärung für die beiden anderen Parameterfälle $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 0$ und $\tilde{T} = 0.2$ bzw. $\tilde{T} = 2.5$, wobei die Minima für letzteren Fall außerhalb des dargestellten Bereichs liegen.

Resultate

- Die NNN-Wechselwirkung kann im Zusammenspiel mit der NN-Wechselwirkung zu einer Verstärkung oder einer Abschwächung des Transferprozesses führen.
- Im effektiven Zwei-Niveau-Regime kann die NNN-Wechselwirkung die vollständige Auslöschung des Donor-Akzeptor-Transferprozesses nach sich ziehen (*Antiresonanz*). Wird die Dynamik von mehr als zwei Energieeigenwerten regiert, so wird die Transferrate bei denjenigen Parametersätzen minimal, für die das abgeschlossene DBBBA-System eine zufällige Entartung aufweisen würde. Im Rahmen der Reservoir-Methode rühren sie von kleinen oder verschwindenden Imaginärteilen der komplexen Eigenwerte her, die große Zerfallskonstanten der dazugehörigen Fourierkomponenten verursachen.

¹⁰Die kritische Zeit t_c wurde aus der Zeitentwicklung $P(t)$ gewonnen, bei dem die Änderung von $P(t)$ unter einem sehr kleinen vorgegebenen Wert (10^{-4}) blieb.

Kapitel 8

Kettenlängenabhängigkeit der Transferdynamik

Beim Design von Funktionseinheiten auf molekularer Längenskala ist von Interesse, wie die Transferraten von der Kettenlänge der Brücke unter Berücksichtigung der internen topologischen Struktur der Brückenmonomeren beeinflusst werden.

Die Abstandsabhängigkeit der elektronischen Kopplung und der Transfertrate wird in der Einbandnäherung für eine lineare bzw. zickzackartige Brücke in allen wesentlichen Parameterbereichen im Hinblick auf das Zusammenspiel der NN- mit der NNN-Wechselwirkung untersucht (Abschnitt 8.2 bzw. 8.3). Die Einbandbetrachtung ist dabei als Prototyp sowohl für den Elektronen- als auch den Lochtransfer im Rahmen einer Einteilchennäherung anzusehen.

8.1 Experimentelle Messungen und theoretische Berechnungen zur elektronischen Kopplung

In den Abbildungen 8.1 a)-c) ist die Abhängigkeit der elektronischen Kopplung H_{ad}^{eff} vom Donor-Akzeptor-Abstand R_{DA} bzw. von der Anzahl der Monomereinheiten des Brückenmoleküls für einige synthetische sowie natürlich vorkommende (Super)moleküle graphisch veranschaulicht.

Die Daten sind in Abbildung 8.1 a) aus kinetischen und spektroskopischen Daten gewonnen und genügen in guter Näherung einem exponentiellem Ansatz $V = H_{ad}^{\text{eff}} = a \exp(-\beta R_{DA})$ [46], wobei der Parameter β systemspezifisch ist und Werte von 0.27 bis 0.70 annimmt. Die elektronische Kopplung V variiert demnach in einem Bereich, der mehrere Zehnerpotenzen umfaßt. Dies läßt die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von molekularen Systemen bezüglich Transferprozessen erahnen. In Abbildung 8.1b) weicht die experimentell ermittelte elektronische Kopplung für die peptidartigen Polyproline-Brücken, die mit unterschiedlichen Donor/Akzeptor-Metallen substituiert wurden, vom Exponentialgesetz ab. Zwischen den Prolinen mit $n = 0 - 3$ und denen mit $n > 4$ tritt ein deutlicher Unterschied auf. Dieser könnte daher rühren, daß im ersteren Bereich der Transferprozeß vornehmlich durch

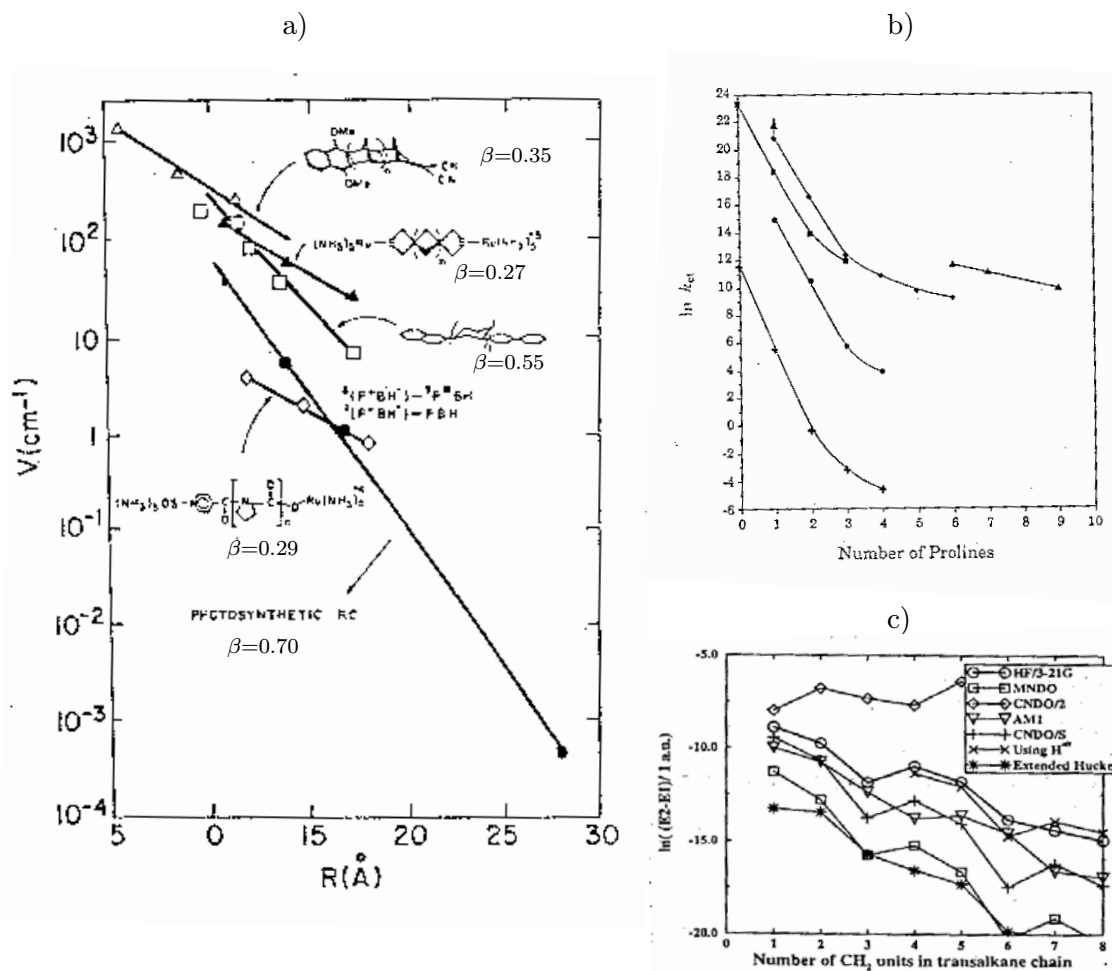


Abbildung 8.1:

Experimentelle und theoretische Literaturergebnisse zur elektronischen Kopplung

- Verschiedene künstliche und natürliche Brücken (aus [46] und darin enthaltenen Quellen).
- Polyproline mit verschiedenen metallartigen Donor/Akzeptormolekülen (aus [44]).
- Ethylen – C_nH_{2n+1} – Ethylen (aus [52]).

through-space-Wechselwirkungen verursacht wird, wohingegen im letzteren Bereich through-bond-Wechselwirkungen die Transferdynamik [44] bestimmen. Abbildung 8.1c) zeigt die elektronische Kopplung für das Modell-System Ethylen – C_nH_{2n+1} – Ethylen, die mittels verschiedener quantenchemischer Verfahren, die vom Hückel- bis zum Ab-Initio-Level reichen, bestimmt wurde und weist ein abfallendes aber nicht exponentielles Verhalten auf [52], was auf quantenmechanische Interferenzeffekte innerhalb des Brückensystems schließen lässt.

8.2 NN- versus NNN-Wechselwirkung — Einbandmodell

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist der effektive Hamilton-Operator (4.52) für das Donor-Brücke-Akzeptor-System mit NN- bzw. NNN-Wechselwirkung innerhalb des Brückensystems

$$\hat{H}_{\text{DBA}}^{\text{eff}}(E) = \hat{H}_{\text{DBA}} + \hat{H}_{\text{DBA-R}}(E) \quad (8.1)$$

mit

$$\mathbf{H}_{\text{DBA}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_d & t_d & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t_d & \varepsilon_b & t_b & t_{bb} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t_b & \varepsilon_b & t_b & t_{bb} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t_{bb} & t_b & \varepsilon_b & t_b & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & t_b & \varepsilon_b & t_b & t_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & t_{bb} & t_b & \varepsilon_b & t_b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t_{bb} & t_b & \varepsilon_b & t_a \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & t_a & \varepsilon_a \end{pmatrix} \quad (8.2)$$

und

$$\hat{H}_{\text{DBA-R}}(E) = |a\rangle \Sigma(E) \langle a| \quad (8.3)$$

wobei der DBA-Hamilton-Operator (8.2) wiederum für die Bestimmung der effektiven Kopplung nach Abschnitt 4.3 herangezogen wurde und die energieunabhängige Wahl $\Sigma(E) = -i\gamma$ für die Selbstenergie des Reservoirs getroffen wird.

8.2.1 Eigenwerte des Brückensystems

Zur Interpretation der elektronischen Kopplung bzw. der Transferraten erweist es sich als nützlich, das Eigenwertspektrum des Brückensystems mit der Hamilton-Matrix

$$\mathbf{H}_{\text{B}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_b & t_b & t_{bb} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_b & \varepsilon_b & t_b & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_{bb} & t_b & \varepsilon_b & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \varepsilon_b & t_b & t_{bb} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t_b & \varepsilon_b & t_b \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t_{bb} & t_b & \varepsilon_b \end{pmatrix} \quad (8.4)$$

genauer zu analysieren. Falls nur die reine NN-Wechselwirkung t_b , d.h. $t_{bb} = 0$, betrachtet wird, kann die Hamilton-Matrix (8.4) leicht diagonalisiert werden. Man erhält das bekannte Ergebnis für die lineare Kette mit offenen Randbedingungen, die durch die Dispersionsrelation

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_b + 2t_b \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right), \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (8.5)$$

charakterisiert wird. „Schaltet“ man die NNN-Wechselwirkung t_{bb} ein, so läßt sich kein analytisch geschlossener Ausdruck für die Energieeigenwerte des endlichen Brückensystems finden. Durch den Übergang zu periodische Randbedingungen und dem Grenzfall der unendlich langen Kette, kann die Dispersionsrelation geschlossen dargestellt werden.

Dazu bedient man sich des Blochwellenansatzes¹ aufgrund der Translationsinvarianz im unendlichen Brückensystem

$$|b_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikn} |b_n\rangle \quad (8.6)$$

und findet die Dispersionsbeziehung

$$\epsilon(k) = \epsilon_b + 2t_b \cos(k) + 2t_{bb} \cos(2k) \quad , \quad -\pi \leq k \leq \pi \quad , \quad (8.7)$$

die in Abbildung 8.2 innerhalb der ersten Brillouin-Zone ($k \in [0, \pi]$) und für verschiedene Parameterverhältnisse $\tilde{t}_{bb} = t_{bb}/t_b$ aufgezeichnet ist. Es tritt qualitativ verschiedenes Verhalten für $|\tilde{t}_{bb}| \geq \frac{1}{4}$ bzw. $|\tilde{t}_{bb}| < \frac{1}{4}$ auf. Dazu betrachtet man die kritischen Punkte in der ersten Brillouin-Zone, die durch die Beziehung $\frac{d\epsilon(k)}{dk} = 0$ definiert und gleichbedeutend mit dem Verschwinden der Gruppengeschwindigkeit sind. Sie führen zu den bekannten van-Hove-Singularitäten [129] in der Zustandsdichte, die für beliebige Parameterwerte $|\tilde{t}_{bb}| < \frac{1}{4}$ an den Stellen $k = 0$ sowie $k = \pm\pi$ auftreten. Für Werte $|\tilde{t}_{bb}| > \frac{1}{4}$ resultiert ein weiterer kritischer Punkt im Innern der ersten Brillouin-Zone auf, und zwar bei $k_z = \arccos\left(-\frac{1}{4} \frac{1}{\tilde{t}_{bb}}\right)$. Damit ist eine zufällige Entartung verbunden, analog zum DBBBA-System (Kapitel 7), die nicht mit der Translationsentartung der negativen und positiven k -Werte bei beliebigen \tilde{t}_{bb} -Werten zu verwechseln ist. Die Werte der Dispersionsrelation $\epsilon(k)$ an den Umkehrpunkten sind gegeben durch

$$\epsilon(0) = \epsilon_b + 2t_{bb} + 2t_b \quad (8.8)$$

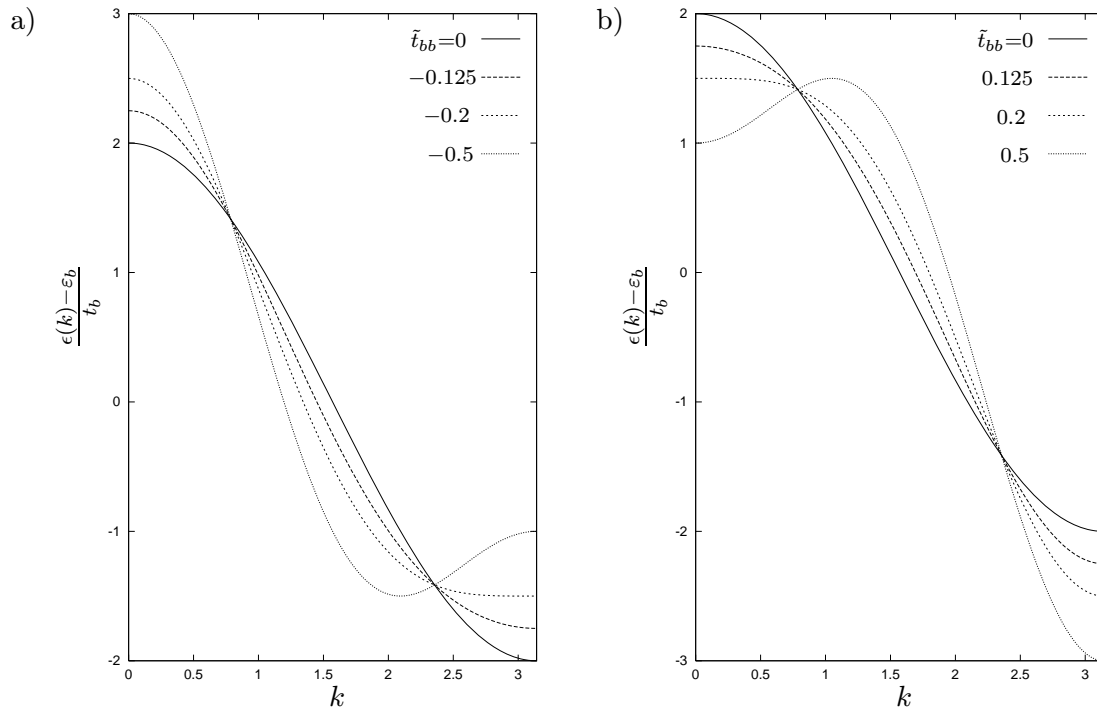
$$\epsilon(\pm\pi) = \epsilon_b + 2t_{bb} - 2t_b \quad (8.9)$$

$$\epsilon(k_z) = \epsilon_b - \frac{1}{4} t_b \left(\frac{t_b}{t_{bb}} \right) \left[1 + 8 \left(\frac{t_{bb}}{t_b} \right)^2 \right] \quad (8.10)$$

Die Bandbreite $2B$ ist für alle Werte $|\tilde{t}_{bb}| < \frac{1}{4}$ identisch mit der Bandbreite der linearen Kette ohne NNN-Wechselwirkung, d.h. $2B = 4t_b$, aber die Dispersionsrelation ist um den Wert $2t_{bb}$ energetisch nach oben bzw. unten verschoben. Für Werte $|\tilde{t}_{bb}| > \frac{1}{4}$ dagegen wächst die energetische Bandbreite im Hinblick auf den reinen NN-Fall und beträgt $2t_b \left(1 + 2\tilde{t}_{bb} + \frac{1}{8}\tilde{t}_{bb}^{-1}\right)$. Diese Verhaltensweise ist in Abbildung 8.3 dargestellt, worin die numerisch ermittelten Energieeigenwerte für das endliche Brückensystem mit $N = 10$ in Abhängigkeit von Parameter \tilde{t}_{bb} aufgetragen sind und eine Inversionssymmetrie zum Koordinatenursprung aufweisen. Zum Vergleich sind auch die beiden äußeren Bandkanten der unendlich langen Kette mit periodischen Randbedingungen gepunktet eingezeichnet. Es liegt bereits bei dieser relativ kurzen Kettenlänge von $N = 10$ gute Übereinstimmung mit der unendlich langen Kette vor. Zufällige Entartung zweier Eigenwerte werden bei der endlichen ($N = 10$) Kette ab $\tilde{t}_{bb} \approx 0.27$ generiert im Vergleich zu $\tilde{t}_{bb} = \frac{1}{4}$ bei der unendlich langen Kette.

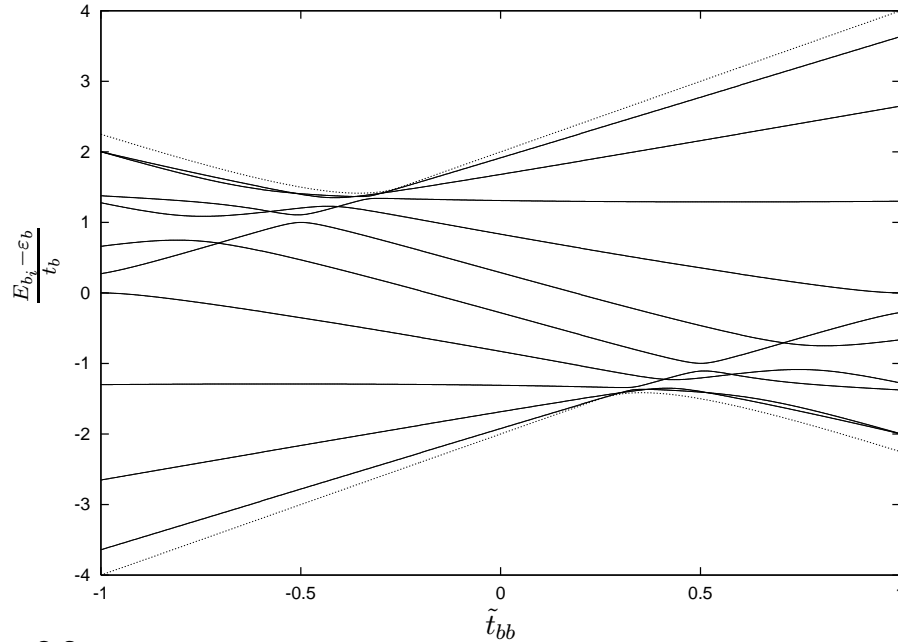
Demnach bewirkt der NNN-Parameter \tilde{t}_{bb} einerseits die energetische Verschiebung und Verbreiterung des Brückenbandes sowie andererseits das Auftreten von zufälligen Entartungen im Energiespektrum für Werte ab $\tilde{t}_{bb} \geq \frac{1}{4}$.

¹Die „Gitterkonstante“ a zwischen zwei Brückenplätzen ist im folgenden 1 gesetzt.

**Abbildung 8.2:**

Dispersionsrelation $\varepsilon(k)$ der linearen Kette mit NN- und NNN-Wechselwirkung für $k \in [0, \pi]$.

a) $\tilde{t}_{bb} < 0$; b) $\tilde{t}_{bb} > 0$.

**Abbildung 8.3:**

Energieeigenwerte des Brückensystems $E_{b_i} - \varepsilon_b / t_b$ mit $N = 10$ in Abhängigkeit von \tilde{t}_{bb} . Die Bandkanten der unendlich langen Kette sind gepunktet eingezeichnet.

Letztere Tatsache kann, wie bereits in Kapitel 7 anhand des DBBBA-Systems demonstriert wurde, Minima oder im Extremfall (Quasi-)Auslöschungen in der Transferrate bedingen und wird im folgenden hinsichtlich deren N-Abhängigkeit untersucht.

8.2.2 Elektronische Kopplung

Die effektive elektronische Kopplung H_{ad}^{eff} ist gegeben durch den Ausdruck

$$H_{ad}^{\text{eff}}(E_t) = H_{da}^{\text{eff}}(E_t) = t_d t_a G_{1N}^B(E_t) \quad , \quad (8.11)$$

wobei das Matrixelement der Brücken-Greensfunktion

$$G_{1N} = -(-1)^{1+N} \frac{\det \mathbf{B}(1|N)}{\det \mathbf{B}} \quad (8.12)$$

das Donor- und Akzeptor-Orbital verbindet. Zur einfacheren Schreibweise von G_{1N} wurden die Abkürzungen

$$\mathcal{F}_{N-1} \equiv \det \mathbf{B}(1|N) \quad , \quad \mathcal{D}_N \equiv \det \mathbf{B} \quad \text{und} \quad \mathbf{B} \equiv \mathbf{H}_B - \mathbf{I}E \quad (8.13)$$

für die Determinanten und Matrizen in Gl. (8.12) eingeführt.

Zunächst wird die elektronische Kopplung für den Fall der NN-Wechselwirkung rekapituliert und anschließend die elektronische Kopplung für die zusätzlich wirkende NNN-Wechselwirkung berechnet.

NN-Wechselwirkung

In NN-Wechselwirkung läßt sich für die Greensche Funktionsmatrix \mathbf{G}_B auf verschiedene Weise [17, 66, 88] ein geschlossener analytischer Ausdruck herleiten. Im Anhang D erfolgt die Berechnung der elektronischen Kopplung mittels rekursiven Differenzgleichungen. Die elektronische Kopplung nimmt für $\varepsilon_d = \varepsilon_a =: \varepsilon$ und $t_d = t_a =: T$ folgende Form an

$$H_{ad}^{\text{eff}}(N, x) = \frac{2(-1)^N T^2}{t_b} \frac{\sqrt{x^2 - 1}}{\left(x + \sqrt{x^2 - 1}\right)^{N+1} - \left(x - \sqrt{x^2 - 1}\right)^{N+1}} \quad . \quad (8.14)$$

Die Variable x ist die auf die halbe Bandbreite $2 t_b$ bezogene Differenz zwischen der Energie der Brückenorbitale ε_b und der Tunnelenergie E_t

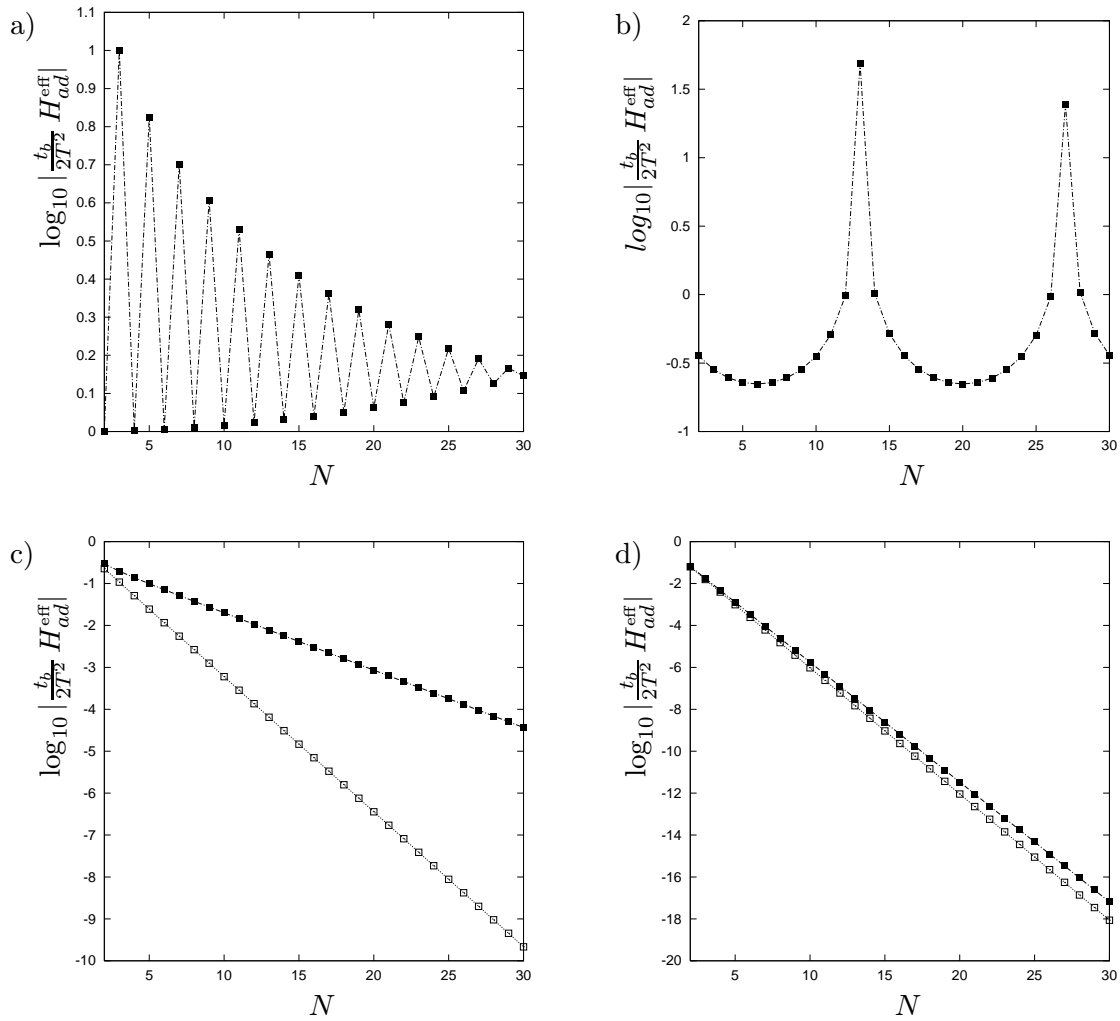
$$x = \frac{\varepsilon_b - E_t}{2t_b} = \frac{\Delta\varepsilon_b}{2t_b} \quad . \quad (8.15)$$

Führt man die neue Variable

$$y = x + (x^2 - 1)^{1/2} = \frac{1}{x - (x^2 - 1)^{1/2}} \quad (8.16)$$

ein, so ergibt sich für die elektronische Kopplung

$$H_{ad}^{\text{eff}}(N, y) = \frac{(-1)^N T^2}{t_b} \frac{y - y^{-1}}{y^{N+1} - y^{-(N+1)}} \quad . \quad (8.17)$$

**Abbildung 8.4:**

Elektronische Kopplung $\log_{10} \left| \frac{t_b}{2T^2} H_{ad}^{\text{eff}} \right|$ in Abhängigkeit von N für verschiedene $x = \frac{\Delta \varepsilon_b}{2t_b}$.

a) $x = 0.025$; b) $x = 0.975$; c) $x = 1.05$; d) $x = 2$. In c) und d) ist auch die McConnell Näherungsformel (8.20) eingezeichnet (leere Quadrate).

Sie läßt sich mit der hyperbolischen Funktion $\sinh(x) = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$ noch etwas kompakter schreiben

$$H_{ad}^{\text{eff}}(N, y) = \frac{2(-1)^N T^2}{t_b} \frac{\sinh[\ln y]}{\sinh[(N+1) \ln y]} \quad (8.18)$$

Je nachdem, ob $|x| > 1$, $|x| < 1$ oder $|x| = 1$ ist, ist y reell, komplex oder eine (komplexe) Wurzel von 1. Für Werte $|x| > 1$ liegt die Tunnelenergie E_t außerhalb des Brückenbandes. Die elektronische Kopplung nimmt exponentiell mit der Brückenlänge N ab. Wird hingegen die Tunnelenergie innerhalb des Brückenbandes gewählt, d.h. ist $|x| < 1$, so ist es vorteilhaft mittels der Substitution $x = \cos \Theta$ die elektronische Kopplung umzuformen

$$H_{ad}^{\text{eff}}(N, x) = \frac{2(-1)^N T^2}{t_b} \frac{\sqrt{1-x^2}}{2 \sin \left[(N+1) \arctan \frac{\sqrt{1-x^2}}{x} \right]} \quad (8.19)$$

Aus Gl. (8.19) wird ersichtlich, daß in diesem Regime oszillatorisches Verhalten der elektronische Kopplung mit zunehmendem N zu erwarten ist. Für $|x| = 1$ ist y eine komplexe Wurzel von 1, d.h. die Tunnelenergie E_t stimmt für diese Werte mit den Eigenwerten des Brückensystems überein, und die elektronische Kopplung wird singulär. Das Konzept der elektronischen Kopplung bricht also bei Koinzidenz der Tunnelenergie E_t mit den Brückeneigenwerten E_{b_i} zusammen, was aber in praktischen Systemen sehr unwahrscheinlich ist.

Für den Grenzfall großer x -Werte, d.h. $x \gg 1$ reduziert sich die elektronische Kopplungsformel (8.14) auf das sogenannte McConnel-Resultat [69] und lautet

$$H_{ad}^{\text{MC}} = \frac{T^2}{t_b} \left(\frac{-1}{2x} \right)^N \quad (8.20)$$

In den Diagrammen der Abbildung 8.4 sind die verschiedenen Bereiche der effektiven Kopplung H_{ad}^{eff} in Abhängigkeit von der Kettenlänge N , auf T^2 und t_b skaliert, in einfach logarithmischen Maßstab aufgetragen. Als Tunnelenergie wurde die ungestörten Energien des Donor- bzw. Akzeptororbitals gewählt $E_t = \varepsilon$. Für die Fälle $x > 1$ ist die McConnel-Formel (8.20) zum Vergleich ebenfalls eingezeichnet. Für kleine Werte x dominieren Oszillationen zwischen den geraden und ungeraden Kettenlängen das Verhalten der elektronischen Kopplung (Abbildung 8.4a)). Dies rührt daher, daß die Brücke mit ungeradem N einen Eigenwert bei $E_b = \varepsilon_b$ nach Formel (8.5) besitzen. Falls nun x klein ist, so liegt dieser für die ungeraden N näher an der gewählten Tunnelenergie E_t als für die geraden Kettenlänge N , so daß es bei ersterem zu resonanzartigen Verstärkungen der elektronischen Kopplung kommt.

Liegt x noch energetisch im Brückenband (Abbildung 8.4a) $x = 0.025$ und b) $x = 0.975$), aber deutlich entfernt von der Bandmitte ε_b , so können resonanzartige Überhöhungen in der Nähe von Brückeneigenwerten auftreten. Außerhalb des Brückenbandes ($x = 1.05$ und $x = 2$) wird die elektronische Kopplung durch exponentielle Abnahme charakterisiert, wobei für $x = 1.05$ die McConnel-Näherung noch eine relativ schlechte Näherung ist, für zunehmende x -Werte sich aber dem exakten Wert der elektronischen Kopplung annähert (Abbildung 8.4c,d)).

NNN-Wechselwirkung

Der Einfluß des \tilde{t}_{bb} -Parameters wurde erstmals in Kapitel 7 am Modellsystem *DBBBA* untersucht. Die elektronische Kopplung H_{ad}^{eff} wurde je nach Parameterbereich entweder verstärkt bzw. abgeschwächt. Für einen ganz bestimmten Wert von \tilde{t}_{bb} trat für das *DBBBA*-System destruktive Interferenz (Antiresonanz) auf, d.h. die elektronische Kopplung nahm einen minimalen Wert an.

Die für den reinen NN-Fall erhaltenen Gesetzmäßigkeiten für die N-Abhängigkeit der elektronischen Kopplung sollen nun im Wechselspiel mit der NNN-Wechselwirkung t_{bb} überprüft werden.

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist der Brückenhamilton-Operator (8.4), wobei das relevante elektronische Kopplungselement zwischen Donor und Akzeptor durch den Ausdruck (8.11) gegeben ist und auf die Berechnung der beiden Determinanten \mathcal{F}_{N-1} und \mathcal{D}_N (8.13) führt. Die Determinante \mathcal{F}_{N-1} genügt dabei einer Differenzgleichung 4. Ordnung

$$\mathcal{F}_{N-1} = t_b \mathcal{F}_{N-2} - t_{bb} \Delta \varepsilon_b \mathcal{F}_{N-3} + t_{bb}^2 t_b \mathcal{F}_{N-4} - t_{bb}^4 \mathcal{F}_{N-5} \quad , \quad (8.21)$$

wohingegen die Determinante \mathcal{D}_N durch ein gekoppeltes System von Rekursionsbeziehungen (Gln. (C.11) bis (C.13)) berechnet werden kann. Dieses läßt sich äquivalent dazu in ein homogenes Differenzgleichungssystem 1. Ordnung

$$\begin{pmatrix} \mathcal{D}_{N-3} \\ \mathcal{D}_{N-2} \\ \mathcal{D}_{N-1} \\ \mathcal{D}_N \\ \mathcal{L}_{N-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ t_{bb}^4 & -\Delta \varepsilon_b t_{bb}^2 & -t_b^2 & \Delta \varepsilon_b & 2 t_b t_{bb} \\ 0 & 0 & t_b & 0 & -t_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{D}_{N-4} \\ \mathcal{D}_{N-3} \\ \mathcal{D}_{N-2} \\ \mathcal{D}_{N-1} \\ \mathcal{L}_{N-2} \end{pmatrix} \quad (8.22)$$

umformen, wobei die darin auftretende Matrix die Dimension fünf besitzt. Die explizite Gestalt der Determinanten und rechentechnische Details sind in die Anhänge C und D ausgelagert und werden nachfolgend nur verkürzt dargestellt.

Die zur Differenzgleichung (8.21) bzw. zum Differenzgleichungssystem (8.22) gehörenden charakteristischen Gleichungen sind von 4. bzw. 5. Ordnung und führen im allgemeinen zu komplizierten aber analytisch geschlossenen Lösungen (Anhangsabschnitte D.3.1 und D.3.2). Vernachlässigt man in guter Näherung für kleine Werte $\tilde{t}_{bb} \ll 1$ Terme $O(\tilde{t}_{bb}^2)$, so reduziert sich die Ordnung von Gl. (8.21) auf zwei bzw. der Grad des Gleichungssystems (8.22) von fünf auf drei.

Die geschlossene Lösung von \mathcal{F}_N kann für diesen Näherungsfall angegeben werden als

$$\mathcal{F}_{N-1} = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(\frac{t_b}{2}\right)^{N-1} \begin{cases} \frac{(1+\sqrt{1-4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b})^N - (1-\sqrt{1-4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b})^N}{\sqrt{1-4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b}} & : D_F > 0 \\ 1 & : D_F = 0 \end{cases} \\ (t_b)^{N-1} (\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b)^{\frac{N-1}{2}} \left\{ \cos[(N-1)\Phi] + \frac{\sin[(N-1)\Phi]}{\sqrt{4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b-1}} \right\} & : D_F < 0 \end{cases} \quad (8.23)$$

mit der Diskriminanten $D_F = 1 - 4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ und den Argumenten $\Phi := \arctan \varphi$ und $\varphi := \sqrt{4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b - 1}$, wobei $D_F = 0$ den NN-Fall beschreibt. Der Diskriminantenbereich $D_F < 0$

entspricht der energetischen Situation, daß die Tunnelenergie E_t außerhalb des Brückenbandes liegt, dessen „untere“ Bandkante den Näherungswert $\varepsilon_b - \frac{1}{4}t_b\tilde{t}_{bb}$ im Fall von $O(\tilde{t}_{bb}^2)$ einnimmt. Die Nullstellen von \mathcal{F}_{N-1} implizieren Parameterbereiche, in denen die elektronische Kopplung den Wert null annehmen kann, und der Transferprozeß quasi zum Stillstand kommt. Die implizite Lösung der Gleichung $\mathcal{F}_{N-1} = 0$ ist durch den Ausdruck

$$\varphi = -\tan[(N-1)\arctan\varphi] \quad (8.24)$$

gegeben. Zur Veranschaulichung der Nullstellen-Häufigkeit von \mathcal{F}_{N-1} ist in Abbildung 8.5 die skalierte Funktion $f(\varphi) := \varphi \mathcal{F}_{N-1} / \sigma(t_b, \Delta\tilde{\varepsilon}_b, \tilde{t}_{bb})$ (mit $\sigma(t_b, \Delta\tilde{\varepsilon}_b, \tilde{t}_{bb}) = (t_b)^{N-1} (\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b)^{\frac{N-1}{2}}$) für verschiedene Brückenlängen N in Abhängigkeit von φ aufgetragen. Mit zunehmender

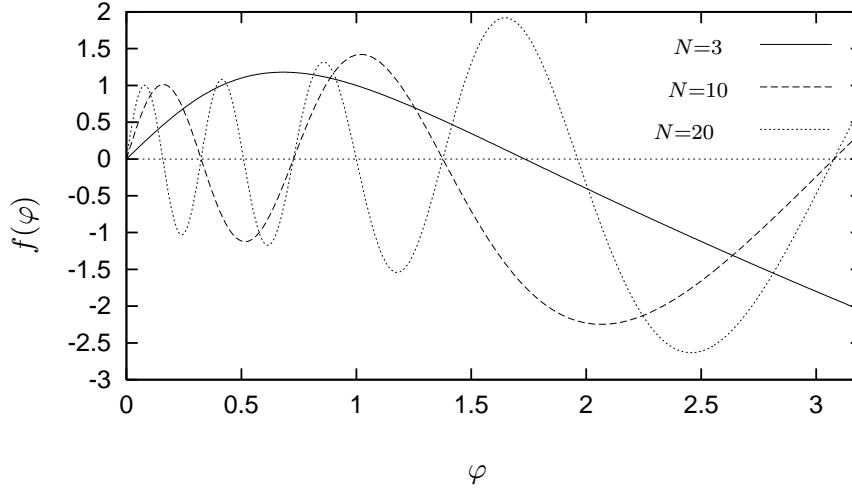


Abbildung 8.5:

φ -Abhängigkeit von $f(\varphi) := \varphi \mathcal{F}_{N-1} / \sigma(t_b, \Delta\tilde{\varepsilon}_b, \tilde{t}_{bb})$ (mit $\sigma(t_b, \Delta\tilde{\varepsilon}_b, \tilde{t}_{bb}) = (t_b)^{N-1} (\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b)^{\frac{N-1}{2}}$) für verschiedene Brückenlängen N .

Länge N wächst die Anzahl der Nulldurchgänge innerhalb eines vorgegebenen φ -Intervalls und damit der Antiresonanz-Möglichkeiten des DBA-Systems, was mit der physikalischen Anschauung zunehmender Interferenzmöglichkeiten mit anwachsender Brückenlänge in Einklang steht. Zudem resultieren Antiresonanzen bei ansteigendem N für immer kleinere φ -Werte, d.h. für kleiner werdende \tilde{t}_{bb} -Werte (bei festem $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Wert) bzw. sich verringernden $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Werten (bei festem \tilde{t}_{bb} -Wert).

In Abbildung 8.6 ist die \tilde{t}_{bb} -Abhängigkeit von \mathcal{F}_{N-1} sowie der elektronische Kopplung H_{ad}^{eff} für das Brückensystem mit der Länge $N = 10$ bei $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 4$ (d.h. außerhalb des Energie„bandes“ der Brücke) bzw. 2.1 (d.h. in der Nähe der „unteren“ Bandkante) in logarithmischem Maßstab dargestellt. Die exakte Lösung von \mathcal{F}_{N-1} bzw. von H_{ad}^{eff} ist dabei der approximativen Lösung, die aus den in $O(\tilde{t}_{bb}^2)$ -Näherung erhaltenen Rekursionsformeln berechnet wurde, gegenübergestellt. Für kleine \tilde{t}_{bb} -Werte im Intervall $[-0.2 : 0.2]$ zeigen die exakte und Näherungslösung mindestens qualitativ gute Übereinstimmung, Abweichungen treten naturgemäß für größere \tilde{t}_{bb} -Werte auf.

Für $D_F > 0$ hat der Ausdruck von F_{N-1} keine Lösung im Reellen, wie man sich leicht

klarmachen kann, so daß in diesem Wertebereich in $O(\tilde{t}_{bb}^2)$ -Näherung keine Antiresonanzen auftreten können. Berücksichtigt man aber die vollständige Rekursionsbeziehung (8.21) von \mathcal{F}_N für beliebige \tilde{t}_{bb} , so kann Antiresonanz auch für Tunnelenergien E_t , die innerhalb des Brückensystems liegen, zustande kommen. Diese kommen aber im Vergleich zum tunnelartigen Transferregime (d.h. für Tunnelenergien außerhalb des Brückenbandes) bei größeren \tilde{t}_{bb} -Werten zustande. Für den Parametersatz $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0.95$ ist dies bei dem Wert $\tilde{t}_{bb} \approx 0.6$ der Fall (Abbildung 8.7).

In den Diagrammen 8.8a) und b) ist die elektronische Kopplung in $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Abhängigkeit für kleine und größere \tilde{t}_{bb} -Werte abgebildet. Dabei ist in Diagramm 8.8a) der reine NN-Fall $\tilde{t}_{bb} = 0$ dem schwachen NNN-Wechselwirkungsfall $\tilde{t}_{bb} = 0.1$ gegenüber gestellt. Für $\tilde{t}_{bb} = 0$ treten nach oben gerichtete Peaks in der elektronischen Kopplung auf, die Resonanzen mit den Brückeneigenwerten entsprechen. Für $\tilde{t}_{bb} = 0.1$ resultiert zum einen eine Verschiebung des Brückenbandes nach links in der $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Skala (Abschnitt 8.2.1) und zum anderen tauchen Antiresonanzen (nach unten gerichtete Peaks) auf. Dasselbe „Bild“ erhält man für $\tilde{t}_{bb} = 0.4$ bzw. $\tilde{t}_{bb} = 0.6$ (Diagramm 8.8b)), wobei aber nun Antiresonanzen auch innerhalb des Brückenbandes auftreten, die aber durch die in der Nähe befindlichen Resonanzeffekte verdeckt bzw. abgeschwächt werden. Anhand der beiden Diagramme wird zudem das asymmetrische Verhalten oberhalb und unterhalb des Brückenbandes sichtbar. Dies führt zu unterschiedlichem Transferverhalten je nach Vorzeichen von \tilde{t}_{bb} (bei festem $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$) bzw. von $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ (bei festem \tilde{t}_{bb}). Die Auswirkungen der \tilde{t}_{bb} -Wechselwirkung auf die N -Abhängigkeit wird in Abbildung 8.9 für den nichtresonanten Parameterbereich $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 4$ sowie in der Nähe der unteren Bandkante des Brückensystems $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 2.1$ demonstriert. Im reinen NN-Fall (d.h. $\tilde{t}_{bb} = 0$) nimmt die elektronische Kopplung gemäß den Ausführungen aus Abschnitt 8.2.2 exponentiell ab, was durch die Gerade im logarithmischen Maßstab angezeigt wird. Für $\tilde{t}_{bb} = 0.1$ und $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 2.1$ bleibt die elektronische Kopplung exponentiell von N abhängig, sie wird allerdings im Einklang mit Abbildung 8.9 vergrößert. Bei Parameterfall $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 4.0$ hingegen treten für $\tilde{t}_{bb} = 0.1$ bereits deutliche Abweichungen vom Exponentialzerfall auf, da hier kleinere \tilde{t}_{bb} -Werte bereits für ein Antiresonanzverhalten und damit stark nichtmonotonen Verlauf von \mathcal{F}_{N-1} sorgen. Vergrößert man \tilde{t}_{bb} auf 0.3 bzw. 0.5, so treten Interferenzeffekte für $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 2.1$ und $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 4.0$ stärker in Erscheinung und die elektronische Kopplung enthält nichtmonotone Anteile, bleibt aber in der Tendenz abfallend. Negative Werte bewirken für den Fall $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 4$ eine Vergrößerung der Transferrate gemäß Abbildung 8.6 bzw. führen zu Resonanzverhalten in der Nähe der Bandkanten für $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 2.1$.

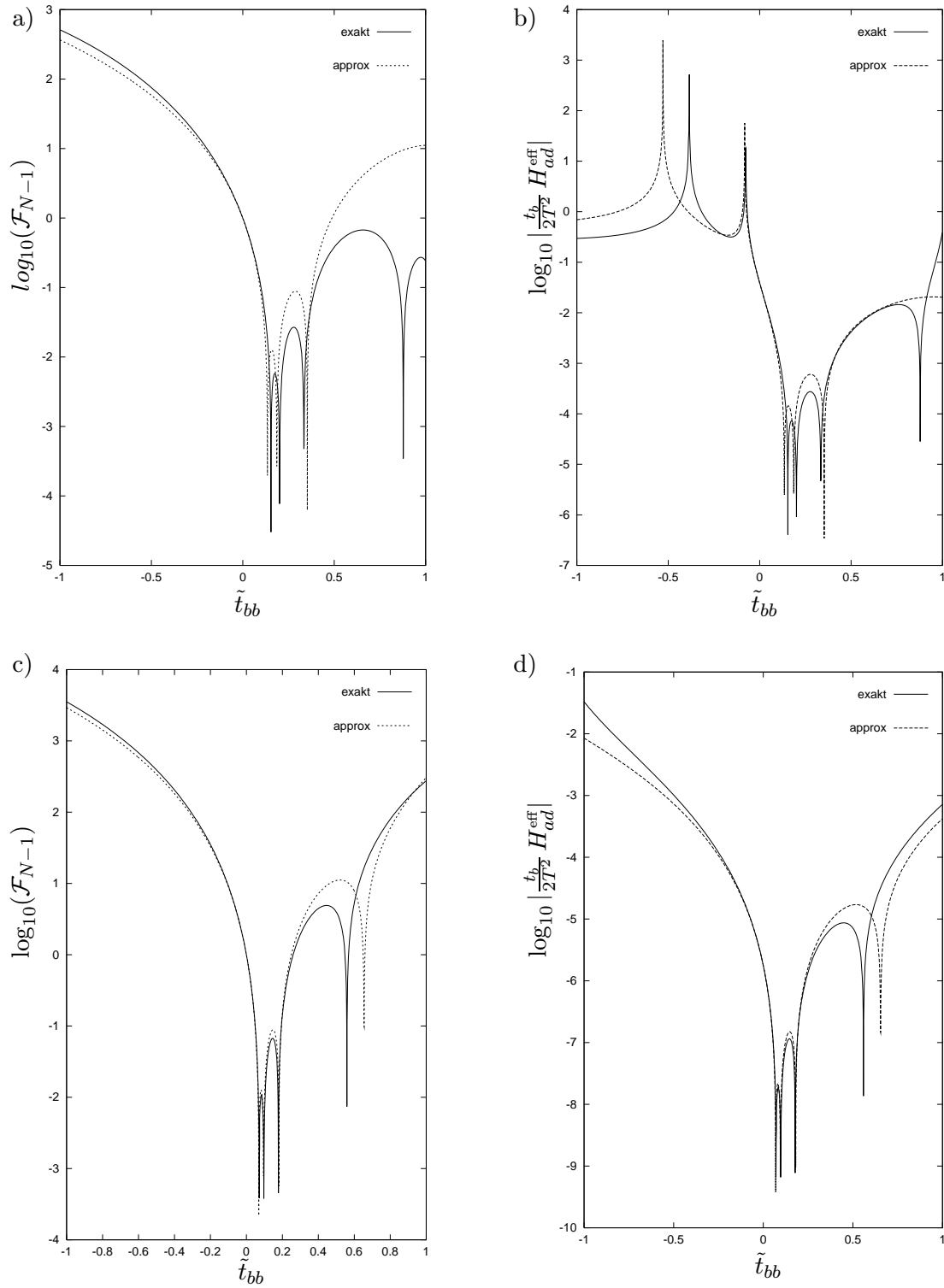


Abbildung 8.6:

\tilde{t}_{bb} -Abhängigkeit von \mathcal{F}_{N-1} sowie von $\log_{10} \left| \frac{t_b}{2T^2} H_{ad}^{\text{eff}} \right|$ am Beispiel von $N = 10$, numerisch exakt und mit Näherungsformel (8.23) logarithmisch aufgetragen. a), b) $\Delta \tilde{\varepsilon}_b = 2.1$, c), d) $\Delta \tilde{\varepsilon}_b = 4$.

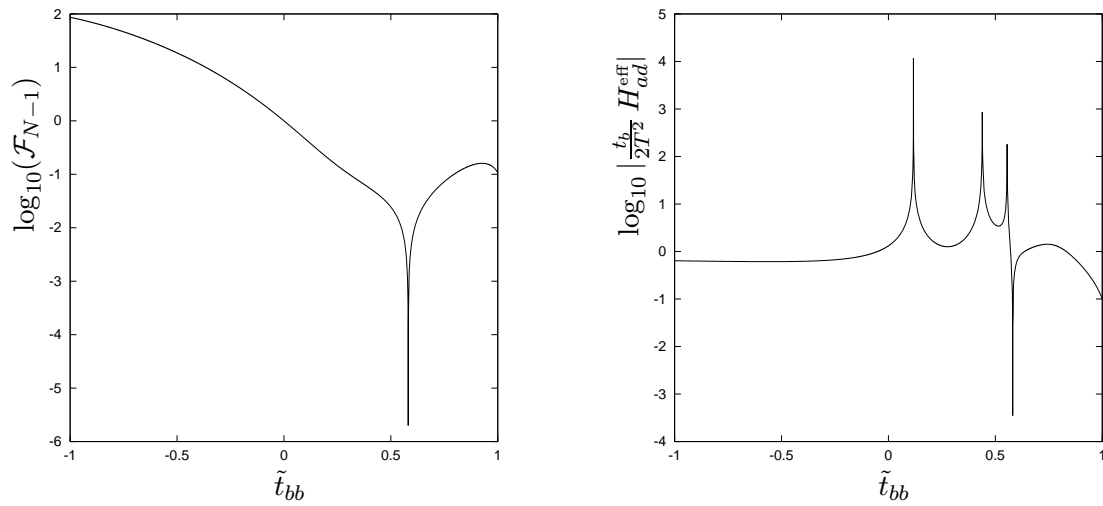


Abbildung 8.7:

\tilde{t}_{bb} -Abhängigkeit von \mathcal{F}_{N-1} sowie von $\log_{10} \left| \frac{t_b}{2T^2} H_{ad}^{eff} \right|$ für den Parameterbereich $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0.95$ logarithmisch aufgetragen.

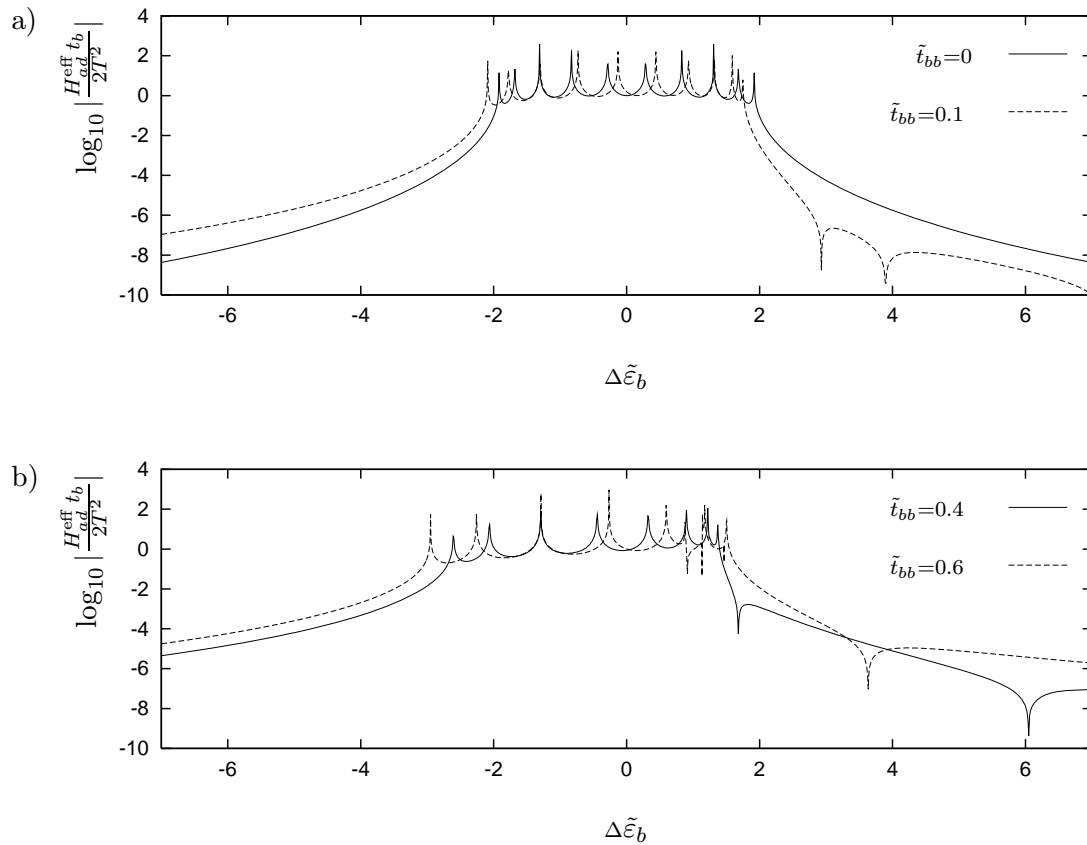


Abbildung 8.8:

$\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Abhängigkeit von $\log_{10} \left| \frac{t_b}{2T^2} H_{ad}^{eff} \right|$ für $N = 10$. a) $\tilde{t}_{bb} = 0$ und $\tilde{t}_{bb} = 0.1$, b) $\tilde{t}_{bb} = 0.4$ und $\tilde{t}_{bb} = 0.6$

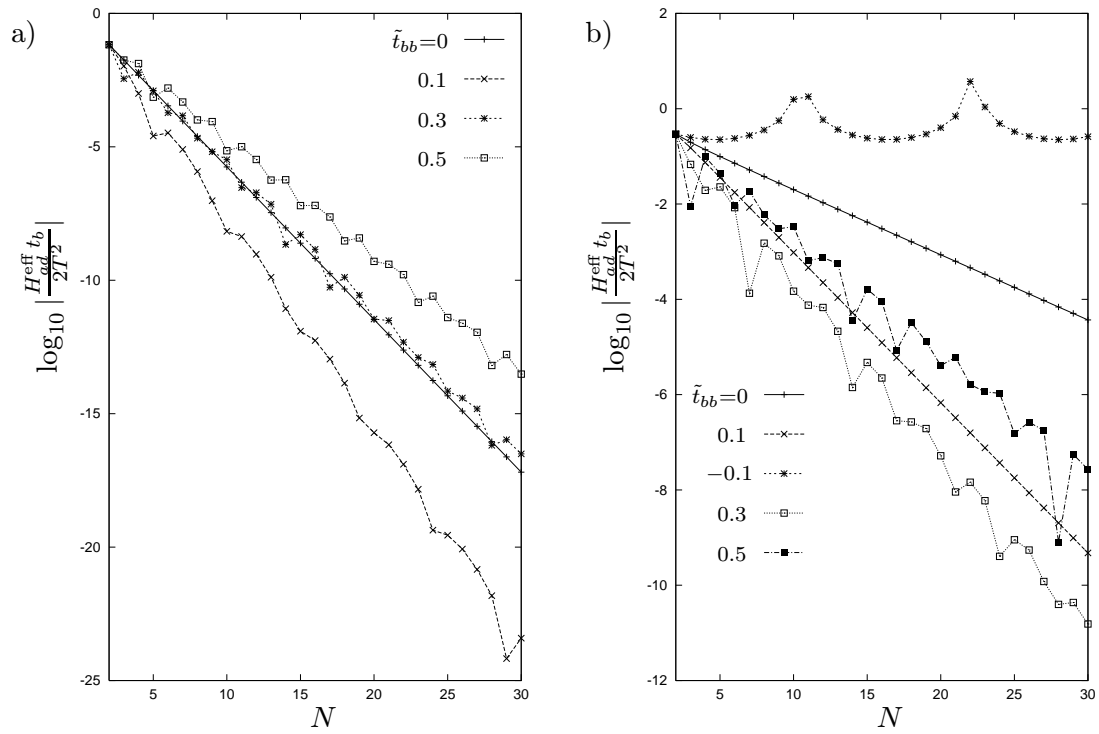


Abbildung 8.9:

N -Abhängigkeit von $\log_{10} \left| \frac{t_b}{2T^2} H_{ad}^{\text{eff}} \right|$ für verschiedene \tilde{t}_{bb} -Parameter. a) $\Delta \tilde{\epsilon}_b = 4$, b) $\Delta \tilde{\epsilon}_b = 2.1$.

8.3 Untersuchungen mittels Reservoir-Ankopplung

Mit der in Kapitel 4.4 vorgestellten Reservoir-Ankopplungsmethode kann der vollständige Parameterbereich behandelt werden. In diesem Abschnitt wird die Transferrate für den optimalen Reservoirkopplungsfall betrachtet, für den die Rate einen maximalen Wert annimmt.

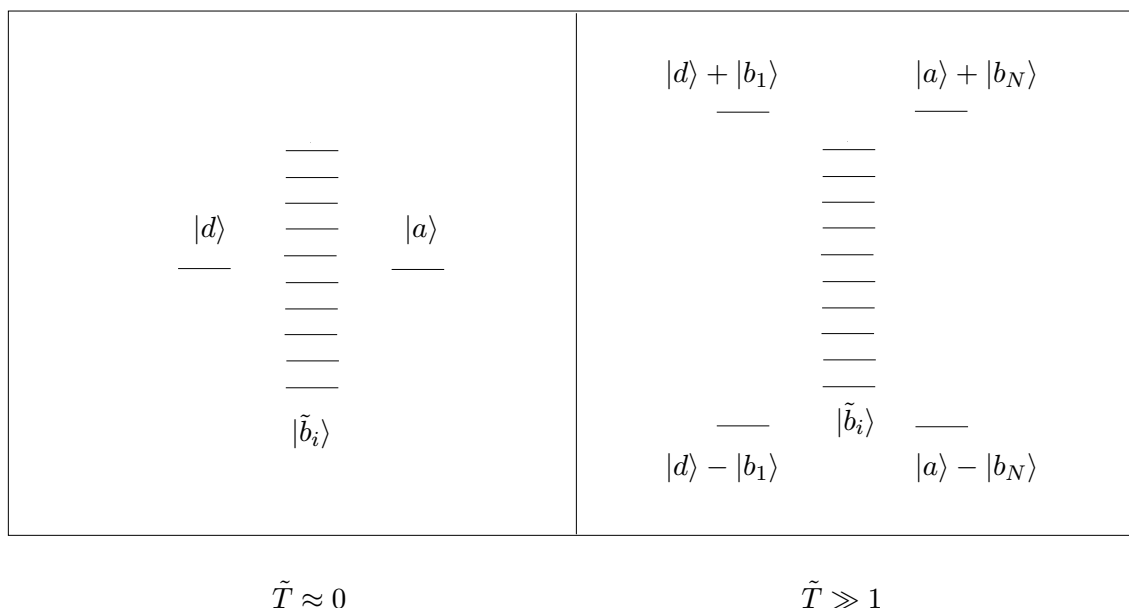


Abbildung 8.10:

Schematische Darstellung der Energieniveaus bei schwacher ($\tilde{T} \approx 0$) starker ($\tilde{T} \gg 1$) Kopplung von Donor/Akzeptor an das Brückensystem (bei $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 0$) mit $N = 10$. ($|\tilde{b}_i\rangle$: diagonale Brückenzustände)

Die beiden Grenzfälle schwacher ($\tilde{T} \approx 0$) bzw. starker ($\tilde{T} \gg 1$) Kopplung des Donor/Akzeptor-Subsystems an das Brückensubsystem sind in Abbildung 8.10 anhand der Energieniveaus für ein DBA-System mit $N = 10$ veranschaulicht und wurden bereits für das Minimalssystem DBBA in Kapitel 6 analytisch behandelt.

Im Falle schwacher Kopplung ($\tilde{T} \approx 0$) mischen die beiden Subsysteme kaum miteinander und der Donor- bzw. Akzeptorzustand ist in guter Näherung durch $|d\rangle$ bzw. $|a\rangle$ und Beimischungen der Brückenzustände von der Größenordnung \tilde{T} gegeben. Dieser Grenzfall läßt sich, wie im vorigen Abschnitt durchgeführt, mit einem effektiven Zwei-Niveau-System behandeln.

Bei starker Kopplung ($\tilde{T} \gg 1$) hingegen bilden das Donor- bzw. Akzeptororbital mit dem jeweils benachbarten Brückenorbital eine symmetrische und antisymmetrische Linearkombination (d.h. es treten vier lokalisierte Zustände außerhalb des Brückenbandes auf) und bewirken eine effektive „Verkürzung“ des Brückensystems um zwei Zustände.

Ziel dieses Abschnitt sind demzufolge Parameterbereiche zu untersuchen, die nicht durch die Methode der elektronischen Kopplung abgedeckt werden können, da entweder die Kopplung \tilde{T} nicht ausreichend klein ist und/oder der Donor/Akzeptor energetisch innerhalb des

Brückenbandes liegen, wodurch die Untersuchung mittels elektronischer Kopplungsmethode aufgrund der auftretenden Divergenzen in $H_{\text{ad}}^{\text{eff}}$ erschwert wird.

In den Diagrammen a) bis d) von Abbildung 8.11 ist die N_{DBA} -Abhängigkeit der Transferrate für den Fall $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ (Donor- und Akzeptororbital liegen energetisch innerhalb des Brückensystems) und unterschiedlicher Kopplungsstärke \tilde{T} aufgetragen. Für schwachen Kopplungen \tilde{T} weist die Transferrate gemäß der elektronischen Kopplungs-Formel (8.17) aufgrund von Resonanzeffekten mit den Brückeneigenwerten eine oszillierendes (in der Tendenz abfallendes) N_{DBA} -Verhalten auf, wie dies in Abbildung 8.11a) für $\tilde{T} = 0.2$ und $\tilde{t}_{bb} = 0$ demonstriert wird. Anwachsende \tilde{t}_{bb} -Werte ($\tilde{t}_{bb} = 0.2, 0.5, 0.7$) führen wegen der Verschiebung der Brückeneigenwerte zu Unregelmäßigkeiten im Oszillationsverhalten zwischen geraden und ungeraden N_{DBA} -Werten. Antiresonanzen treten in diesem Regime erst bei großen \tilde{t}_{bb} -Werten auf, sind aber wegen den Resonanzeffekten nur schlecht sichtbar oder abgeschwächt (z.B. Antiresonanzpeak für $\tilde{t}_{bb} = 0.5$ und $N_{\text{DBA}} = 9$). Für zunehmende Kopplungsstärken $\tilde{T} = 0.5$ und $\tilde{T} = 1$ ändert sich das Transferverhalten bereits bei $\tilde{t}_{bb} = 0$ qualitativ. Der Transfer verläuft sequentiell ohne Resonanzpeaks über die Brückenorbitale (Abbildung 8.11b)-d)) wie dies anhand des archetypischen DBBA-Modells aus Kapitel 6 ersichtlich wurde. Durch Fitten der Ratenkurven für diesen Parameterfall ergibt sich im wesentlichen eine $\frac{1}{N_{\text{DBA}}}$ -Abhängigkeit der Transferrate, die auch noch für $\tilde{t}_{bb} = 0.15$ in guter Näherung gültig ist. Dieselbe N_{DBA} -Abhängigkeit resultiert auch mittels der Maximummethode, bei der die Transferzeit t_{max} für das erste Besetzungsmaximum am Akzeptor ermittelt wird (Abschnitt 4.1), und läßt sich anhand dieser Methode anschaulich verstehen. Dazu betrachtet man den Fall $\tilde{t}_{bb} = 0$ und $\tilde{T} = 1$. Das DBA-System entspricht für diese Parameterkonstellation der linearen Kette (mit offenen Randbedingungen) mit $N_{\text{DBA}} = N + 2$ Orbitalen. Deren Eigenwerte $\varepsilon(k)$ wurden bereits in Abschnitt (8.2.1) angegeben (8.7) und die dazugehörigen Eigenvektoren lauten

$$|\psi_k\rangle = \sqrt{\frac{2}{N_{\text{DBA}} + 1}} \sum_{m=1}^{N_{\text{DBA}}} \sin\left(\frac{k\pi}{N_{\text{DBA}} + 1}m\right) |m\rangle \quad , \quad k = 1, \dots, N_{\text{DBA}} \quad , \quad (8.25)$$

so daß die Zeitentwicklung für die Besetzung des Orbitals $|k\rangle$ (im Falle verschwindender Reservoirankopplung) durch die Formel

$$\begin{aligned} P_{kd}(t) &= \sum_{n=1}^{N_{\text{DBA}}} \left(\frac{2}{N_{\text{DBA}} + 1}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\pi n}{N_{\text{DBA}} + 1}\right) \sin^2\left(\frac{\pi nk}{N_{\text{DBA}} + 1}\right) \\ &+ 2 \sum_{n,m;n>m}^{N_{\text{DBA}}} \left(\frac{2}{N_{\text{DBA}} + 1}\right)^2 \sin\left(\frac{\pi n}{N_{\text{DBA}} + 1}\right) \sin\left(\frac{\pi m}{N_{\text{DBA}} + 1}\right) \sin\left(\frac{\pi nk}{N_{\text{DBA}} + 1}\right) \\ &\sin\left(\frac{\pi mk}{N_{\text{DBA}} + 1}\right) \cos\left\{2t_b \left[\cos\left(\frac{n\pi}{N_{\text{DBA}} + 1}\right) - \cos\left(\frac{m\pi}{N_{\text{DBA}} + 1}\right)\right] \frac{t}{\hbar}\right\}. \end{aligned} \quad (8.26)$$

beschrieben werden kann. Zur Zeit $t = 0$ liegt ein am Donor-Orbital präpariertes Wellenpaket mit unterschiedlichen Fourierkomponenten vor, die sich für Zeiten $t > 0$ mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aufgrund der Dispersionsrelation (8.5) bewegen, d.h. das Wellenpaket zerfließt. Die Gruppengeschwindigkeit $\omega(k) := \frac{d\varepsilon_k}{dk}$ des Wellenpakets, d.h. die Verschiebungsgeschwindigkeit des gesamten Wellenpakets, ist dann ein Maß für die Ge-

schwindigkeit, mit der das Elektron/die Anregung transportiert wird, und lautet im vorliegenden Fall $\omega(k) = \sin\left(\frac{k\pi}{N_{\text{DBA}}+1}\right)$. Die schnellste Partialwelle des Wellenpakets ist für die Quantenzahl $k = 1$ gegeben und die Gruppengeschwindigkeit ist dann näherungsweise $\sin\left(\frac{k\pi}{N_{\text{DBA}}+1}\right) \approx \frac{\pi}{N_{\text{DBA}}}$ für hinreichend große N_{DBA} , d.h. die Transferzeit t_{max} ist proportional zu N_{DBA} und die Transferrate laut Formel (4.15) umgekehrt proportional zu N_{DBA} .

Schaltet man nun den Parameter \tilde{t}_{bb} in diesem $1/N_{\text{DBA}}$ -Regime ein, so kann die N_{DBA} -Abhängigkeit der Transferrate dadurch nachhaltig verändert werden. Für kleine \tilde{t}_{bb} -Werte, etwa bis 0.15, wird dieses Verhalten nur wenig gestört, allerdings wird die Transferrate etwas verringert. Dies rührt daher, daß nun das durch das Wellenpaket repräsentierte Elektron auf den Brückenorbitalen durch den zusätzlichen Transferparameter \tilde{t}_{bb} einen weiter hinzukommende Möglichkeit hat vom Brückenorbital $|b_i\rangle$ zum Brückenorbital $|b_{i+2}\rangle$ zu gelangen neben der über das Zwischenorbital $|b_{i+1}\rangle$. Offensichtlich überwiegt für kleine \tilde{t}_{bb} -Werte aber der letztere Pfad, und von daher resultiert nur eine geringe Abweichung vom $1/N_{\text{DBA}}$ -Verhalten. Mit zunehmenden \tilde{t}_{bb} -Werten interferieren die beiden Pfade stärker, es kommt zu einer deutlichen Abweichung vom N_{DBA}^{-1} -Gesetz für $\tilde{t}_{bb} = 0.2$ und zu einem nicht mehr monotonen Abfall für größere Werte ($\tilde{t}_{bb} = 0.5$), die teilweise sehr stark von N_{DBA} -Wert zu N_{DBA} -Wert variieren können. Für sehr große Werte ($\tilde{t}_{bb} = 0.9$) kann diese Interferenz auch größere Transferraten als für $\tilde{t}_{bb} = 0$ (nicht gezeigt) bewirken.

In Abbildung 8.12a) bis d) wird der Einfluß von \tilde{t}_{bb} beim schrittweisen Übergang vom sequentiellen $1/N_{\text{DBA}}$ -Transferbereich bei $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 1$ über die Werte $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 2$ und 2.5 in das nichtresonante Transferregime bei $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 3.5$ (mit $\tilde{T} = 1$) demonstriert. Es wird klar ersichtlich, daß der NNN-Parameter \tilde{t}_{bb} den monotonen fallenden Verlauf von $\hbar\tilde{\kappa}_{\text{R}}^{\text{max}}$ stark beeinträchtigen kann und antiresonanzartiges Interferenzverhalten eine drastische Verringerung der Transferrate um mehrere Zehnerpotenzen bedingen kann. Negative \tilde{t}_{bb} -Werte hingegen führen zu keinem Antiresonanz-Verhalten, sondern erhöhen die Transferraten, da sie den energetischen Abstand zwischen Donor/Akzeptor und Brückenband verringern. Der Auswirkungen der NNN-Wechselwirkung \tilde{t}_{bb} sind dabei sehr sensitiv vom Parametersatz N_{DBA} , $\Delta\tilde{\epsilon}_b$ und \tilde{T} abhängig.

Die Diagramme von Abbildung 8.13a)-d) geben einen Überblick über das starke Kopplungsregime von \tilde{T} . Die Transferrate $\tilde{\kappa}_{\text{R}}^{\text{max}}$ zeigt auch für $|\tilde{T}| > 1$ und $\tilde{t}_{bb} = 0$ ein charakteristisches Verhalten (Abbildung 8.13a)). Für $\tilde{T} \approx 1$ wird die Transferrate noch durch das nichtexponentielle $1/N_{\text{DBA}}$ -Verhalten beschrieben, wohingegen mit zunehmendem T ein Übergang zu exponentieller Abhängigkeit erfolgt, welche eine starke Abnahme der Transferrate bewirkt. Dieses Verhalten mit wachsender Kopplung \tilde{T} rührt daher, daß das Donor(Akzeptor)- und das jeweilige benachbarte Brückenorbital lokalisierte Zustände gerader und ungerader Parität außerhalb des Brückenbandes bilden, woraus der tunnelartige und damit exponentiell verlaufende Transferprozeß stattfindet (Kapitel 6 und Abbildung 8.10). Schaltet man nun die Übernächste-Nachbarwechselwirkung \tilde{t}_{bb} ein, Abb. 8.13b)-d), so resultieren, wie es für das tunnelartige Parameterregime charakteristisch ist, Bereiche, die teilweise starke Nichtmonotonie-Effekte bezüglich der N_{DBA} -Abhängigkeit der Transferrate aufweisen. Die Transferrate wird demnach auch in diesem Parameterbereich von bereits kleinen \tilde{t}_{bb} -Werten stark beeinflusst.

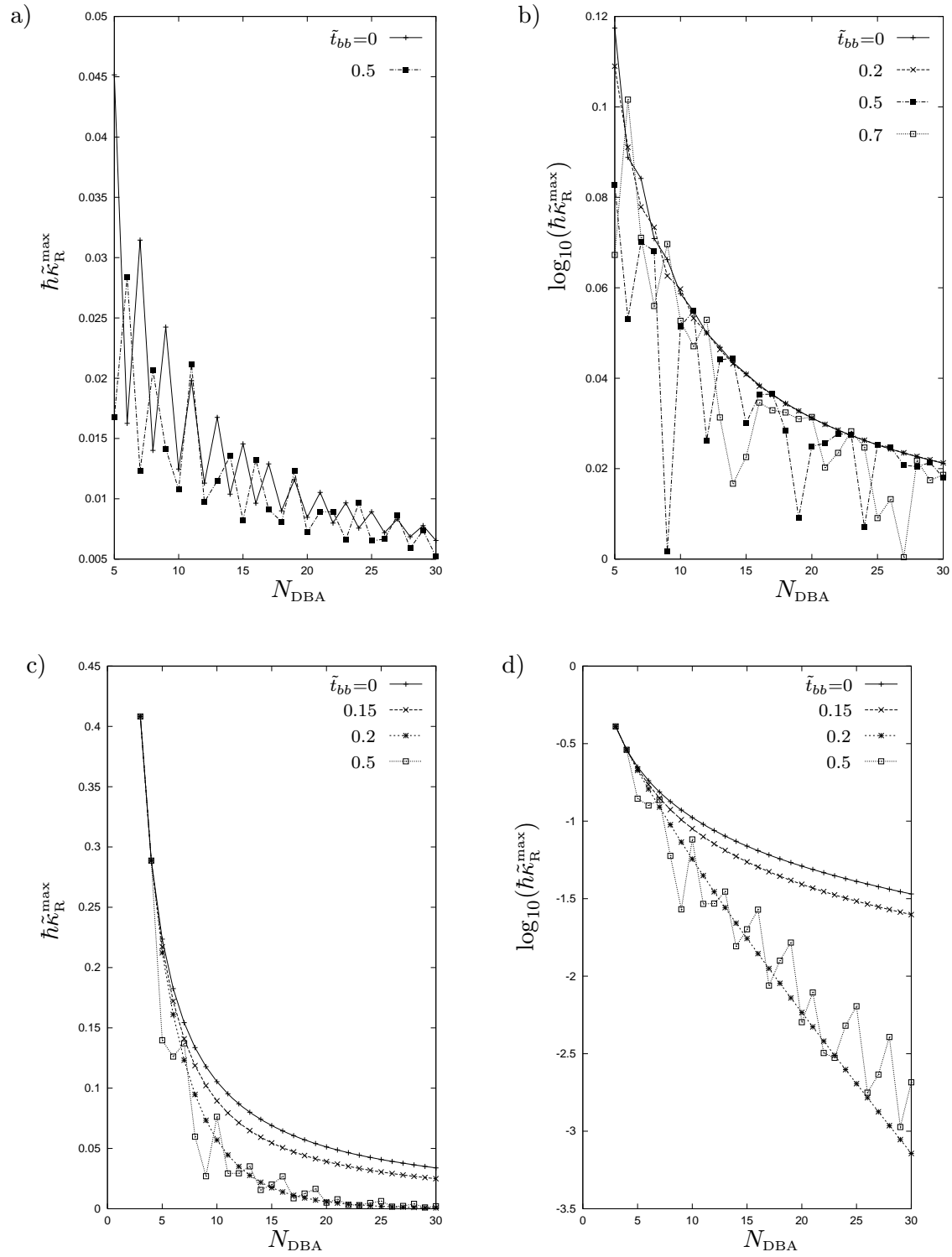
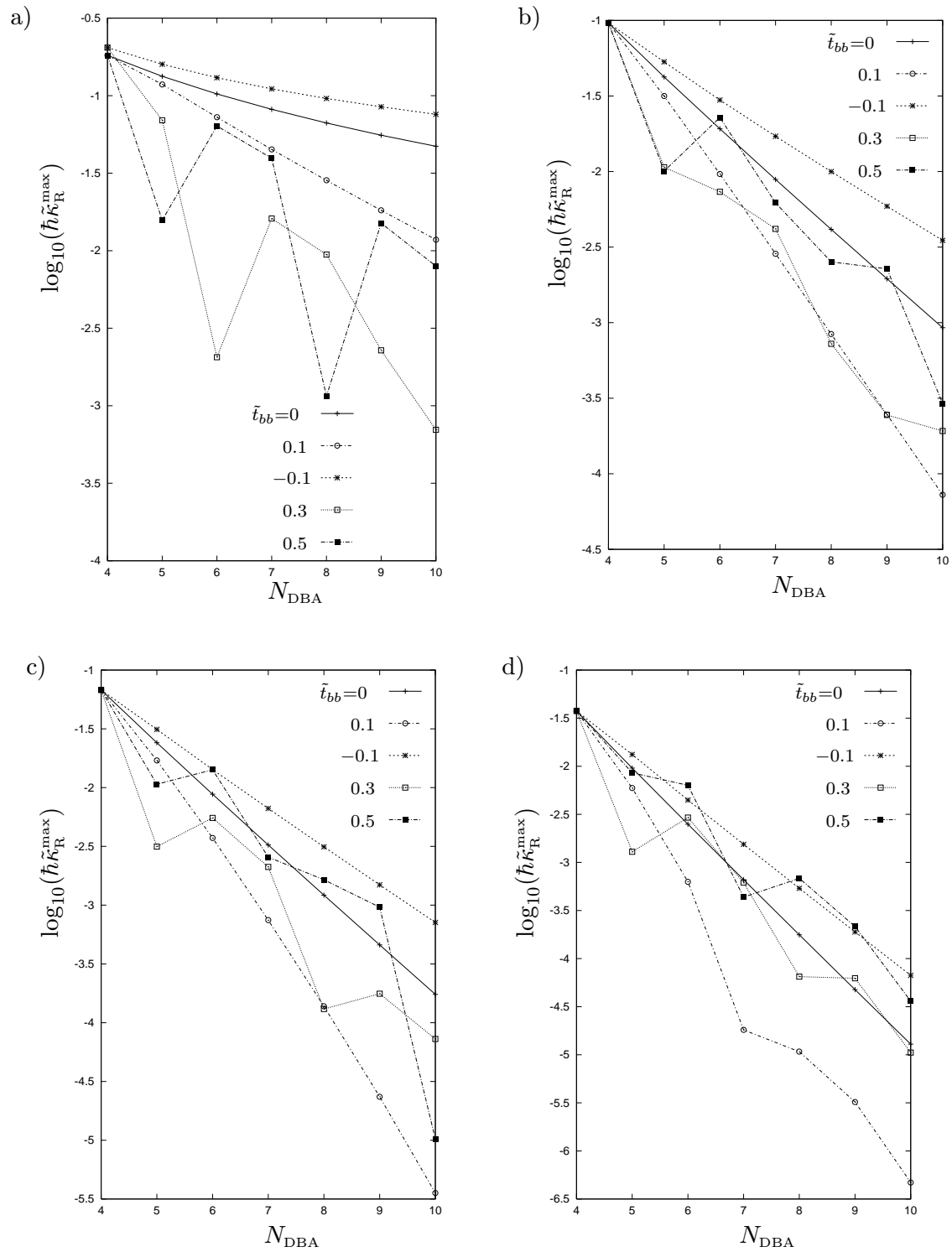


Abbildung 8.11:

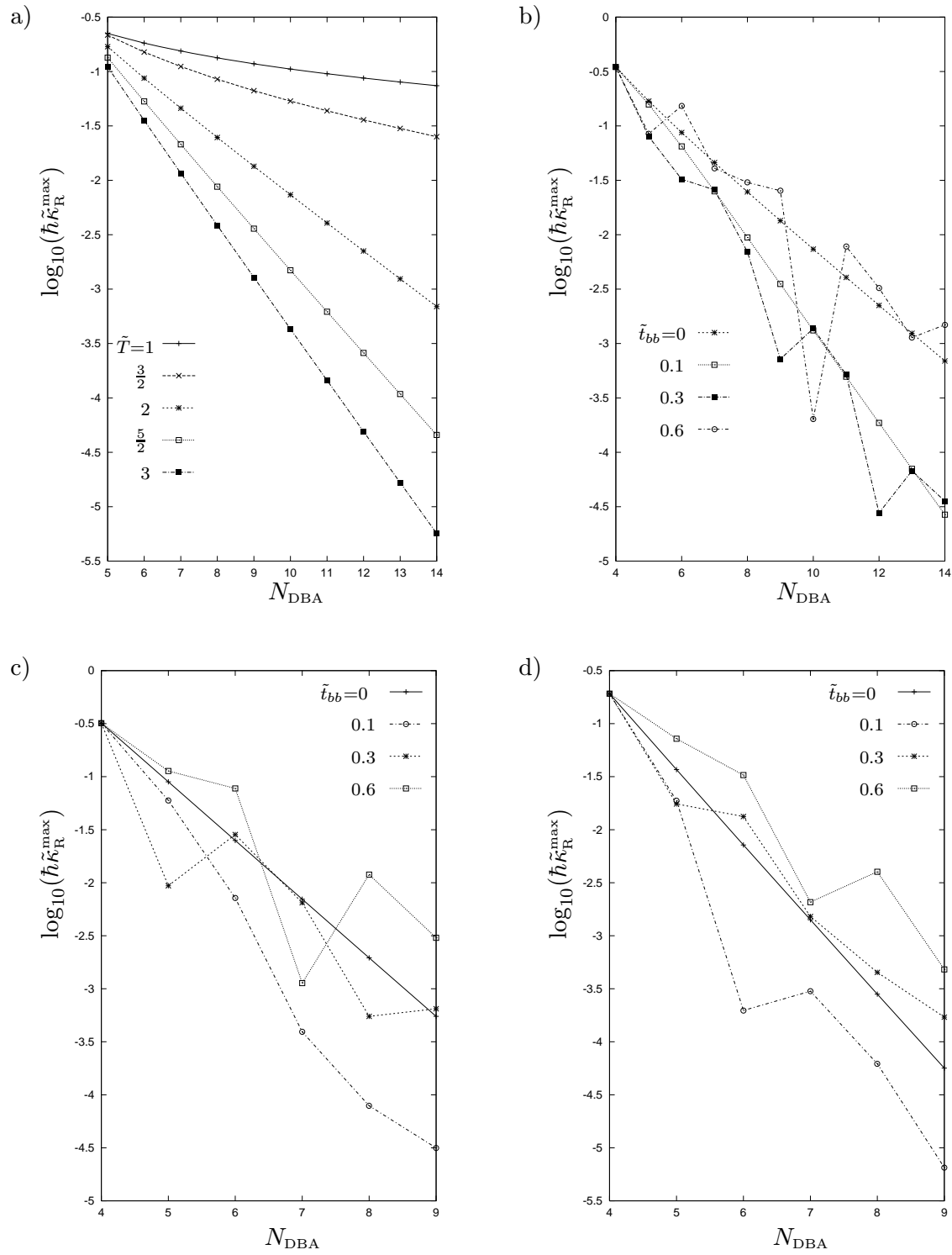
Transferrate $\tilde{h}\tilde{\kappa}_R^{\max}$ in Abhängigkeit von N_{DBA} für verschiedene \tilde{t}_{bb} .

a) $\tilde{T} = 0.2$, $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$, b) $\tilde{T} = 0.5$, $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$, c) $\tilde{T} = 1$, $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ (einfacher Maßstab), d) $\tilde{T} = 1$, $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$ (logarithmischer Maßstab).

**Abbildung 8.12:**

Transferrate $\hbar\tilde{\kappa}_R^{\max}$ in Abhängigkeit von N_{DBA} für $\tilde{T} = 1$ und verschiedenen \tilde{t}_{bb} -Werten bei unterschiedlichen energetischen Bedingungen zwischen Donor/Akzeptor- und Brückensystem

a) $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 1$, b) $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 2$, c) $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 2.5$, d) $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 3.5$.

**Abbildung 8.13:**

Transferrate $\log_{10} \tilde{\kappa}_R^{\max}$ in Abhängigkeit von N_{DBA} .

a) $\tilde{t}_{bb} = 0$ und $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 0$, b) $\tilde{T} = 2$ und $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 0$, c) $\tilde{T} = 3$ und $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 1$, d) $\tilde{T} = 3$ und $\Delta\tilde{\epsilon}_b = 3$.

Ergebnisse

In diesem Kapitel wurde das Verhalten der elektronische Kopplung $H_{\text{ad}}^{\text{eff}}$ bzw. der optimalen Transferrate $\kappa_{\text{R}}^{\text{max}}$ in Abhängigkeit von der „Brückenlänge“ N (Zahl der Brückenmonomere) bzw. N_{DBA} untersucht unter Berücksichtigung verschiedener Kopplungsparameter und Orbitalenergie-Konstellationen zwischen dem Donor-Akzeptor- und dem Brückensubsystem. Besonderer Augenmerk lag dabei auf dem Wechselspiel zwischen der NN- und NNN-Wechselwirkung, die durch den Parameter $\tilde{t}_{bb} = \frac{t_{bb}}{t_b}$ charakterisiert wurde. Es konnte gezeigt werden, daß durch die Hinzunahme der NNN-Wechselwirkung deutliche Abweichungen von den bei reiner NN-Wechselwirkung gültigen Abstandsgesetzen der elektronischen Kopplung $H_{\text{ad}}^{\text{eff}}$ bzw. der Transferrate $\kappa_{\text{R}}^{\text{max}}$ auftreten können.

Folgende Tendenzen und Charakteristika ließen sich feststellen:

- Der Einfluß des NNN-Parameters \tilde{t}_{bb} auf das Eigenwertspektrum des Brückensystems führt, im Vergleich zur reinen NN-Parametrisierung ($\tilde{t}_{bb} = 0$), zu einer vom \tilde{t}_{bb} -Wert abhängigen Verschiebung des Brückenbandes und ab einem kritischen Wert $\tilde{t}_{bb} \geq 1/4$ zu einer wachsenden Bandbreite und dem Auftreten von (zufälligen) Entartungen zwischen Eigenwerten gerader und ungerader Parität. Dabei findet man gute Übereinstimmung in den elektronischen Eigenschaften zwischen endlichen Brückenlängen ab $N \geq 10$ und dem Brückenlimes $N \rightarrow \infty$ (Abschnitt 8.2).
- Die Berechnung der elektronischen Kopplung $H_{\text{ad}}^{\text{eff}}$ für beliebiges \tilde{t}_{bb} führt auf eine Differenzgleichung 4. Ordnung für die Determinante \mathcal{F}_{N-1} bzw. auf ein homogenes Differenzgleichungssystem 1. Ordnung für die Determinante \mathcal{D}_N , wobei die darin auftretende Matrix die Dimension fünf besitzt. Die Lösungen dieser Gleichung(ssysteme) in geschlossener Form führt auf komplizierte algebraische Ausdrücke und ist im Anhang D durchgeführt.

In NN-Näherung ($\tilde{t}_{bb} = 0$) ergibt sich eine exponentielle N-Abhängigkeit von $H_{\text{ad}}^{\text{eff}}$, falls die Tunnelenergie E_t außerhalb des Brückenbandes liegt (nichtresonantes Parameterregime). Liegt E_t dagegen energetisch innerhalb des Brückenbandes, so tritt eine schwächere, nichtmonotone (ggf. oszillatorische) N-Abhängigkeit von $H_{\text{ad}}^{\text{eff}}$ auf, die in der Nähe von Brückeneigenwerten Resonanzerhöhungen aufweist (sequentielles, ggf. resonantes, Parameterregime).

Bei Hinzunahme der NNN-Wechselwirkung $\tilde{t}_{bb} \neq 0$ kommt ein zusätzlicher Effekt dazu, und zwar kann Antiresonanz bzw. (Quasi-)Auslöschung durch destruktive quantenmechanische Interferenz aufgrund der zusätzlich möglichen Transferpfade für das Elektron (bzw. für die Energieanregung) resultieren. Der Wert der elektronischen Kopplung nimmt dann praktisch auf Null ab.

- Mit Hilfe einer für $O(\tilde{t}_{bb}^2)$ gültigen Näherungsformel des elektronischen Kopplungselements $H_{\text{ad}}^{\text{eff}}(E_t)$ kann auf die Häufigkeit von Antiresonanzen in Abhängigkeit von der Brückenlänge N und den Parametern $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ sowie \tilde{t}_{bb} geschlossen werden:

$$f(N, \tilde{t}_{bb}, \Delta\tilde{\varepsilon}_b) = \varphi \cos(N \arctan \varphi) - \sin(N \arctan \varphi) \quad (\text{mit } \varphi = \sqrt{4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b - 1}) .$$

Mit anwachsenden N -Werten wird demnach für φ -Werte, die außerhalb des Brückenenergiebandes liegen, eine Zunahme an Antiresonanzmöglichkeiten verursacht. Mit zunehmenden $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ -Werten, d.h. bei wachsendem energetischen Abstand zwischen der Donor/Akzeptorenergie und dem Brückenenergieband, werden zudem diese Antiresonanzen bei immer kleineren \tilde{t}_{bb} -Werten erreicht (Abschnitt 8.2.2). Demnach sind Transferprozesse für Parameterkonstellationen, die im NN-Fall im Superaustauschbereich liegen, stark von (bereits kleinen) NNN-Wechselwirkungen abhängig. Dieser Umstand ist im Hinblick auf die „Kontrolle“ von Transferraten bei molekularelektronischen Systemen als hinderlich zu werten.

- Für Parameterkonstellationen ($x \leq 1$ und $\tilde{T} \gg 0$), bei denen kein effektives Zwei-Niveau-System mehr Gültigkeit hat, wurde die optimale Transferrate $\kappa_{\text{R}}^{\text{max}}$ mittels der Reservoirmethode ermittelt (Abschnitt 8.3).

In NN-Näherung konnte neben den bekannten N -Abhängigkeitsgesetzen (exponentiell sowie oszillatorisch) eine $1/N$ -Abhängigkeit für den sequentiellen Transferbereich (für die Parameterwerte $\Delta\tilde{\varepsilon}_b \approx 0$ und $\tilde{T} \approx 1$) gefunden werden.

Das Zusammenspiel der NN- sowie der NNN-Wechselwirkung bewirkte wiederum in allen Parameterbereichen antiresonanzartiges Verhalten, das die Transferrate (z.T. stark) verminderte. Im nichtresonanten Bereich genügen dabei kleine \tilde{t}_{bb} -Werte um Antiresonanz-Verhalten zu generieren und damit den Verlauf der monoton fallenden $\kappa_{\text{R}}^{\text{max}}(N)$ -Kurve nachhaltig zu stören, wie dies bereits bei der elektronischen Kopplungsmethode festgestellt wurde. Im resonant-sequentiellen Transferbereich sind im Vergleich zum nichtresonanten Parameterregime typischerweise größere \tilde{t}_{bb} -Werte notwendig, damit Antiresonanzeffekte auftreten (vergleiche Kapitel 7).

Kapitel 9

Vergleich verschiedener Brückenmodellierungen

Oftmals können durch einen Übergang zu Systemen mit unendlich vielen Freiheitsgraden, wie dies in Abschnitt 4.4 für das Reservoirsystem durchgeführt wurde, analytische Lösungen gewonnen werden, die auch noch für Systeme mit wenigen Freiheitsgraden in guter Näherung Gültigkeit besitzen. Ferner kann ein derartiger Übergang eine rechentechnische Vereinfachung bedeuten und kann zudem vertiefende Einsichten in die Physik des Problems bieten.

In diesem Kapitel wird ein Vergleich zwischen verschiedenen Brückenmodellierungen (lineare Kette mit endlichen bzw. unendlich vielen Brückenplätzen/orbitalen) im Hinblick auf die Transferzeit bzw. auf die effektive elektronische Kopplung angestellt.

Zur Berechnung der Zeitentwicklung eignet sich für das System mit unendlich vielen Freiheitsgrade die Methode der Greenschen Funktion. Insbesondere lassen sich die notwendigen Matrixelemente der Greenschen Funktion elegant und in einfacher Weise durch den Lifshitz-Formalismus berechnen (Anhang E).

9.1 Modellierungen

In Abbildung (9.1) ist das Dyadensystem (Donor-Brücke-System) bzw. das Triadensystem (Donor-Brücke-Akzeptor-System) mit den charakteristischen Parametern abgebildet. Die Ankopplung des Donor- und/oder Akzeptor-Orbitals erfolgt räumlich lokal an die Brückenorbitale $|b_1\rangle$ bzw. $|b_N\rangle$ im Gegensatz zur k -Raum-Kopplung an die diagonalen Reservoirzustände des Abschnitts 4.4. Der Hamilton-Operator (2.4) schreibt sich in NN-Näherung

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (9.1)$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_B + \hat{H}_{DA} \quad (9.2)$$

$$\hat{H}_B = t_b \sum_{i=1, -\infty}^{N, +\infty} (|b_{i+1}\rangle \langle b_i| + |b_i\rangle \langle b_{i+1}|) + \varepsilon_b \sum_{i=1, -\infty}^{N, +\infty} |b_i\rangle \langle b_i| \quad (9.3)$$

$$\hat{H}_{DA} = \varepsilon_d |d\rangle \langle d| + \varepsilon_a |a\rangle \langle a| \quad (9.4)$$

$$\hat{V} = t_d (|b_1\rangle \langle d| + |d\rangle \langle b_1|) + t_a (|b_N\rangle \langle a| + |a\rangle \langle b_N|) \quad , \quad (9.5)$$

wobei die Brücke aus endlich ($1 \dots N$) oder unendlich ($-\infty \dots +\infty$) vielen Brückenplätzen (bzw. -orbitalen) besteht. Das Donor-Akzeptor- und das Brücken-Subsystem werden im folgenden als das „ungestörte“ System \hat{H}_0 aufgefaßt. Die mittels \hat{V} gekopplten Subsysteme bilden dann das „gestörte“ Gesamtsystem \hat{H} .

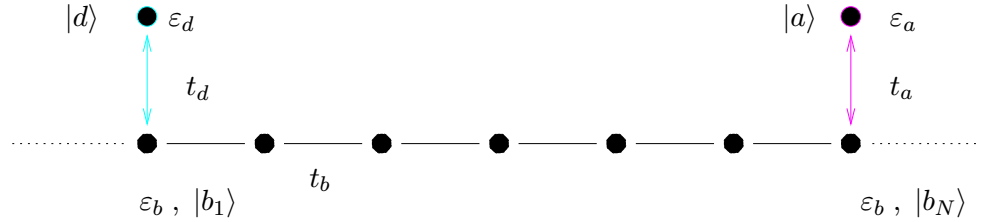


Abbildung 9.1:

Modellbild zum Dyaden- bzw. Triadensystem: Lokale Ankopplung eines einzelnen Zustandes $|d\rangle$ bzw. $|a\rangle$ an die Zustände $|b_1\rangle$ bzw. $|b_N\rangle$ der linearen Kette („Brücke“) mit endlich bzw. unendlich vielen Brückenplätzen (durch Fortsetzungspunkte angedeutet).

9.2 Dyadensystem (Donor-Brücke-System)

Zunächst wird der Transferparameter $t_a = 0$ gesetzt, und nur der Donor-Zerfall betrachtet, was identisch mit einem Donor-Brücke-System ist. Die Berechnung der Greenschen Funktion erfolgt in einfacher Weise durch den in Abschnitt 3.1 vorgestellten Lifshitz-Formalismus. Gemäß Formel (3.9) führt dies auf folgendes Inversionsproblem

$$\begin{aligned} \mathbf{g} &= [\mathbf{I} - \mathbf{g}^{(0)} \mathbf{v}]^{-1} \mathbf{g}^{(0)} = \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} g_{dd}^{(0)} & 0 \\ 0 & g_{11}^{(0)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & t_d \\ t_d & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1} \begin{pmatrix} g_{dd}^{(0)} & 0 \\ 0 & g_{11}^{(0)} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{1 - t_d^2 g_{dd}^{(0)} g_{11}^{(0)}} \begin{pmatrix} g_{dd}^{(0)} & t_d g_{dd}^{(0)} g_{11}^{(0)} \\ t_d g_{dd}^{(0)} g_{11}^{(0)} & g_{dd}^{(0)} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (9.6)$$

wobei v durch Gl. (9.5) gegeben ist. Da zwei „Zustände“ an der Störung beteiligt sind, ist eine 2×2 -Matrix zur Berechnung der Matrixelemente der gestörten Greenschen Funktion g zu invertieren. Die ungestörte Greensche Funktion des singulären Donorzustandes ist gegeben durch $g_{dd}^{(0)} = [E + i\eta - \epsilon_d]^{-1}$, $\eta \rightarrow 0^+$. Die Greenschen Funktionen der linearen Kette („Brücke“) sind im Anhang E aufgeführt.

Die lokalisierten Zustände (bzw. diskreten reellen Eigenwerte) des Dyadensystems, die energetisch außerhalb des Brückenbandes liegen, erhält man aus der Pol-Gleichung

$$\left(t_d^2 g_{dd}^{(0)} \right)^{-1} - g_{11}^{(0)} \stackrel{!}{=} 0 \quad (9.7)$$

Auf den Fall der unendlich langen Brücke angewandt führt dies auf eine Polgleichung 4. Grades in E

$$E^4 - 2\epsilon_d E^3 + (\epsilon_d^2 - B^2) E^2 + 2\epsilon_d B^2 E - (\epsilon_d B^2 + t_d^4) = 0 \quad (9.8)$$

mit der halben Bandbreite $B = 2 t_b$. Diese Gleichung besitzt außerhalb des Brückenbandes immer zwei reelle Lösungen, wobei diese für den Spezialfall $\varepsilon_d = 0$ die einfache Form

$$E_{p_{1/2}} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{B^2 + \sqrt{B^4 + 4t_d^4}} \quad . \quad (9.9)$$

annehmen. Die partielle Zustandsdichte (PDOS) [12] am Donor ist gegeben durch

$$\rho_d(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[g_{dd}(E)] = \rho_d^B(E) + \rho_d^p(E) \quad . \quad (9.10)$$

$\rho_d^B(E)$ gibt den vom kontinuierlichen Brückenband herrührenden Anteil an und $\rho_d^p(E)$ den Anteil der lokalisierten Zustände außerhalb des Brückenbandes. Für den Bandanteil erhält man, ausgedrückt in den „ungestörten“ Greenschen Funktionen $g_{dd}^{(0)}$ und $g_{11}^{(0)}$

$$\rho_d^B(E) = \frac{t_d^2}{\pi} \frac{\text{Im}[g_{11}^{(0)}(E)]}{\left\{ \text{Re}[g_{dd}^{(0)}(E)] \right\}^{-2} + \left\{ t_d^2 \text{Im}[g_{11}^{(0)}(E)] \right\}^2} \quad (9.11)$$

$$= \frac{t_d^2}{\pi} \frac{\sqrt{B^2 - E^2}}{(B^2 - E^2)(E - \varepsilon_d)^2 + t_d^4} \Theta(B^2 - E^2) \quad . \quad (9.12)$$

Der kontinuierlichen Bandanteil liegt zwischen $-B \leq E \leq B$, $\Theta(B^2 - E^2)$ bezeichnet die Heavyside-Funktion. Der Anteil der lokalisierten Zustände ist durch deltaförmige Terme gegeben

$$\rho_d^p(E) = \text{Res}[g_{dd}(E_{p_1})] \delta(E - E_{p_1}) + \text{Res}[g_{dd}(E_{p_2})] \delta(E - E_{p_2})$$

mit den Residuen

$$\text{Res}[g_{dd}(E_{p_{1/2}})] = \left[\frac{d}{dE} \left(E - \varepsilon_d \mp \frac{t_d^2}{\sqrt{E^2 - B^2}} \right) \Big|_{E=E_{p_{1/2}}} \right]^{-1} \quad , \quad (9.13)$$

die für den Spezialfall $\varepsilon_d = 0$ lauten

$$\text{Res}[g_{dd}(E_{p_{1/2}})] = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{B^2}{\sqrt{B^4 + 4t_d^4}} \right) \quad . \quad (9.14)$$

In Abbildung 9.2 ist der Einfluß des Kopplungsparameters $\frac{t_d}{B}$ und der skalierten on-site-Energie $\frac{\varepsilon_d}{B}$ auf die PDOS $g_{dd}(E)$ und auf die lokalisierten Zustände, die energetische außerhalb des Bandes liegen, veranschaulicht. Für den schwachen Kopplungsfall $t_d \ll t_b$ ist die Bandbreite B der Brücke viel größer als der Kopplungsparameter t_d des Donors an die Brücke, d.h. die lokalisierten Zustände erhalten sehr wenig Gewicht, wohingegen die vom Band herrührende PDOS den Hauptanteil ausmacht. In diesem Fall liegen scharfe Resonanzen an der Stelle $E = \varepsilon_d$ vor [12, 124, 27] und $\rho_d^B(E)$ nimmt die Form einer Lorentzkurve an. Im starken Kopplungsfall $t_d \gg t_b$ dagegen ist die vom Brückenband herrührende PDOS verschwindend gering, die Zustandsdichte ist auf die beiden lokalisierten Zustände außerhalb des Bandes verteilt. Die Zeitentwicklung des Dyadensystems wird durch einen bandabhängigen „diffusiven“ Anteil

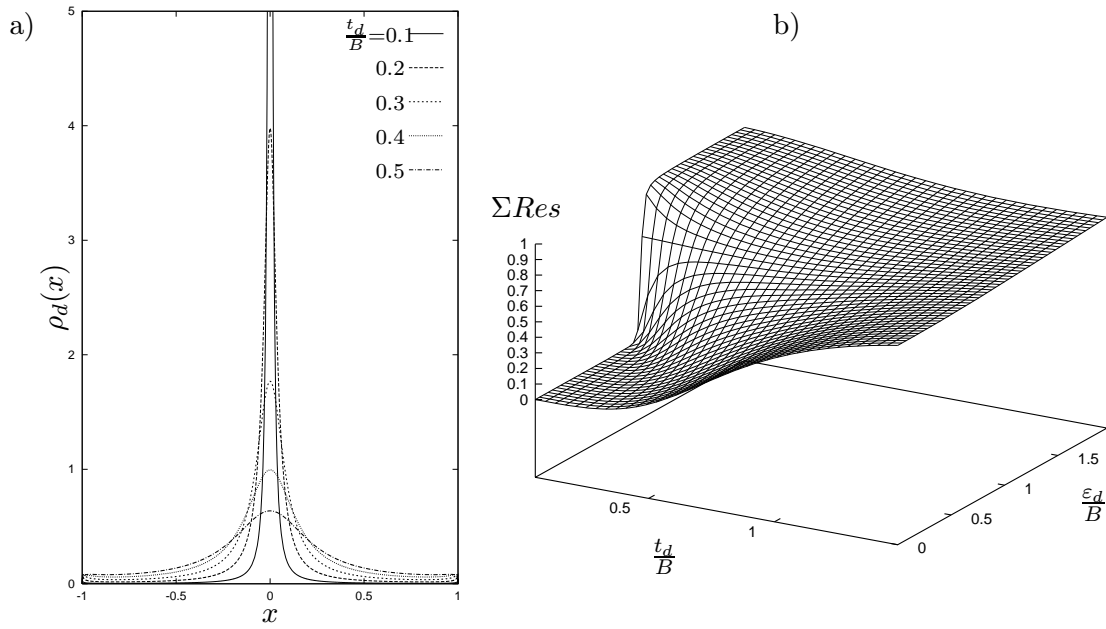


Abbildung 9.2:

- a) PDOS $\rho_d(E)$ am Donor für verschiedene Kopplungsstärken $\frac{t_d}{B}$ und $\varepsilon_d = 0$.
 b) Summe der Residuen $\text{Res}[g_{dd}(E_{p_1})] + \text{Res}[g_{dd}(E_{p_2})]$ in Abhängigkeit von $\frac{t_d}{B}$ und $\frac{\varepsilon_d}{B}$.

beschrieben, der für den Transfer des anfangs präparierten Zustandes entlang des Brückensystems verantwortlich ist und einem oszillierenden Anteil, der von den lokalisierten, energetisch außerhalb des Brücken-Energiebandes liegenden, Zuständen herrührt.

Unter der Anfangsbedingung, daß der Zustand $|d\rangle$ zur Zeit $t = 0$ besetzt ist, lautet die zeitliche Evolution des Zustandes $|d\rangle$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_d(t) | d \rangle &= \frac{1}{\pi} \int_{-B}^{+B} dE e^{-iEt/\hbar} \frac{\sqrt{B^2 - E^2} t_d^2}{(B^2 - E^2)(E - \varepsilon_d)^2 + t_d^4} \\ &+ \sum_p \left(1 + \text{sgn}(E_p) t_d^2 \frac{E_p}{\sqrt{(E_p^2 - B^2)^3}} \right)^{-1} \cos\left(\frac{E_p t}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (9.15)$$

Die Pole E_p außerhalb des Brückenbandes sind durch Gleichung (9.8) gegeben und die Auswertung des Integrals (9.15) wird durch numerische Quadratur bewerkstelligt [47]. Für den Spezialfall $\varepsilon_d = \varepsilon_b$ vereinfacht sich Gl. (9.15) auf folgende Form

$$\langle \Psi_d(t) | d \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} dx \frac{\left(\frac{t_d}{B}\right)^2 \sqrt{1-x^2}}{(1-x^2)x^2 + \left(\frac{t_d}{B}\right)^4} \cos\left(\frac{xt}{B\hbar}\right) + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{t_d}{B}\right)^4}}\right) \cos\left(\frac{E_p t}{\hbar}\right)$$

mit der Abkürzung $x = \frac{E}{B}$. Die Resultate der endlichen sowie unendlichen Kette bezüglich des Donorzerfalls zeigen recht gute Übereinstimmung und sind in Abbildung 9.3 für verschiedene Kopplungsstärken $\tilde{t}_d = \frac{t_d}{t_b}$ dargestellt. Der präparierte Donorzustand zerfällt langsam bei kleinen Kopplungsstärken $\tilde{t}_d = 0.5$, gleichermaßen für die endliche sowie unendliche Kette.

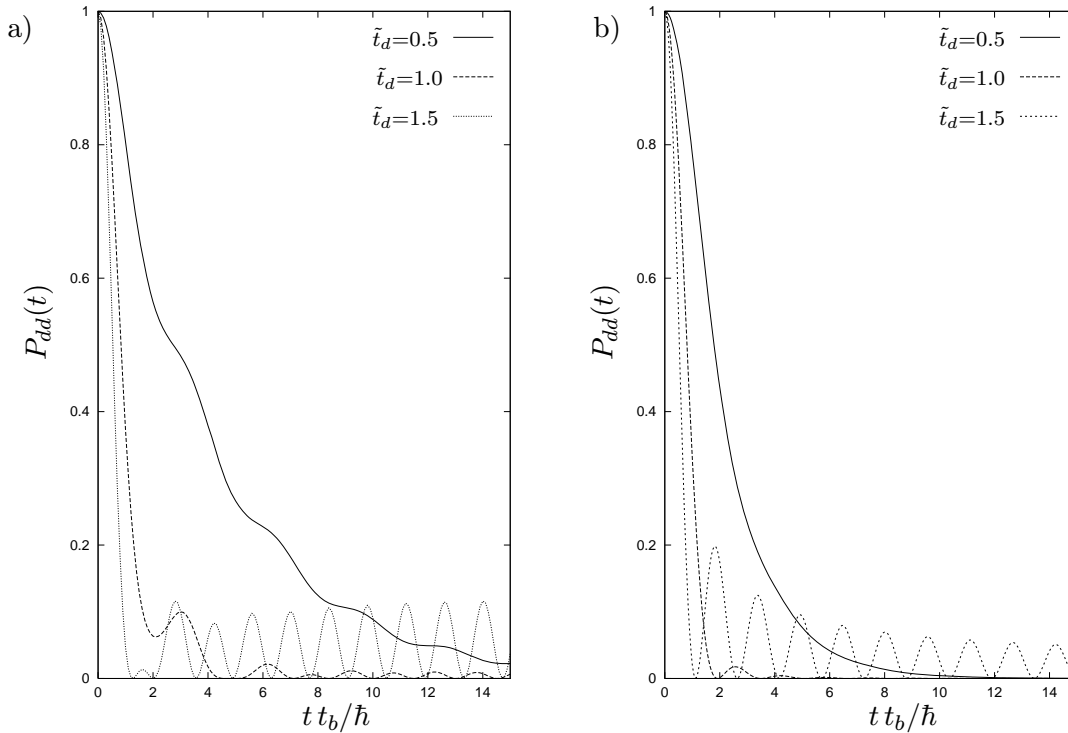


Abbildung 9.3:

Zeitabhängigkeit der Donor-Besetzung $P_{dd}(t)$ für $\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ und verschiedene Kopplungskonstanten $\tilde{t}_d = \frac{t_d}{t_b}$.
a) Bandnäherung. b) Endliche Kette mit $N = 20$,

Der Einfluß von lokalisierten Zuständen auf die Dynamik ist gering in diesem Regime, da die Residuen nur sehr kleines Gewicht haben (Abbildung 9.2). Im Falle sehr kleiner Kopplung kann die sogenannte Einpol-Näherung [27, 131] durchgeführt werden, und das Argument der energieabhängigen Selbstenergie $\Sigma(E) = \Pi(E) - i\Gamma(E)$ kann durch ε_d ersetzt werden. Es resultiert, wie bereits weiter oben beschrieben, eine lorentzartige PDOS am Donor und der Donorzustand wird exponentiell entleert gemäß $|\langle\Psi_d(t)|d\rangle|^2 = \exp[-2\Gamma(\varepsilon_d)t]$. Aus numerischen Rechnungen kann geschlossen werden, daß diese Näherung allerdings nur für Werte $\frac{t_d}{t_b} < 0.1$ Gültigkeit besitzt.

Mit zunehmender Kopplungsstärke $\tilde{t}_d = 1.5$ tritt zunächst schnelle Entleerung des Donorniveaus auf, ein Teil der Amplitude oszilliert aber zwischen den Donororbital $|d\rangle$ und dem Brückenorbital $|b_1\rangle$ hin und her aufgrund der lokalisierten Zustände $|d\rangle \pm |b_1\rangle$ (ähnlich dem Fall starker Kopplung aus Abschnitt 6.2 für das DBBA-Modell). Im Grenzfall sehr großer Kopplung \tilde{t}_d wird die Dynamik praktisch nur noch von den lokalisierten Zuständen bestimmt, es findet keine Delokalisierung der Anfangsanregung über das Brückensystem mehr statt.

9.3 DBA-System (Triadensystem)

Die Berechnung der Greenschen Funktion kann analog zum Dyadensystem durchgeführt werden, wobei nun eine 4×4 Störmatrix zu diagonalisieren ist. Zur Berechnung der gestörten Greenschen Funktion $g(E)$ ist zunächst der Ausdruck

$$[I - g^{(0)}v] = I - \begin{pmatrix} g_{dd}^{(0)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & g_{11}^{(0)} & g_{1N}^{(0)} & 0 \\ 0 & g_{N1}^{(0)} & g_{NN}^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g_{aa}^{(0)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & t_d & 0 & 0 \\ t_d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_a \\ 0 & 0 & t_a & 0 \end{pmatrix}. \quad (9.16)$$

zu invertieren. Man erhält folgende für die Donor-Akzeptor-Dynamik relevanten Matrixelemente im gestörten Unterraum (Anhang E)

$$g_{dd} = \det [I - g^{(0)}v]^{-1} \left(1 - t_d^2 g_{dd}^{(0)} g_{11}^{(0)} \right) g_{aa}^{(0)} \quad (9.17)$$

$$g_{ad} = \det [I - g^{(0)}v]^{-1} \left(t_d t_a g_{dd}^{(0)} g_{aa}^{(0)} g_{N1}^{(0)} \right) \quad (9.18)$$

mit der Determinanten

$$\det [I - g^{(0)}v] = (1 - t_d^2 g_{dd}^{(0)} g_{11}^{(0)}) (1 - t_a^2 g_{aa}^{(0)} g_{NN}^{(0)}) - t_d^2 t_a^2 g_{dd}^{(0)} g_{aa}^{(0)} g_{1N}^{(0)} g_{N1}^{(0)}. \quad (9.19)$$

Das Matrixelement $\text{Im}[g_{ad}(E)]$, das den Bandanteil der Akzeptorbesetzung P_{ad} in Gl. (9.22)

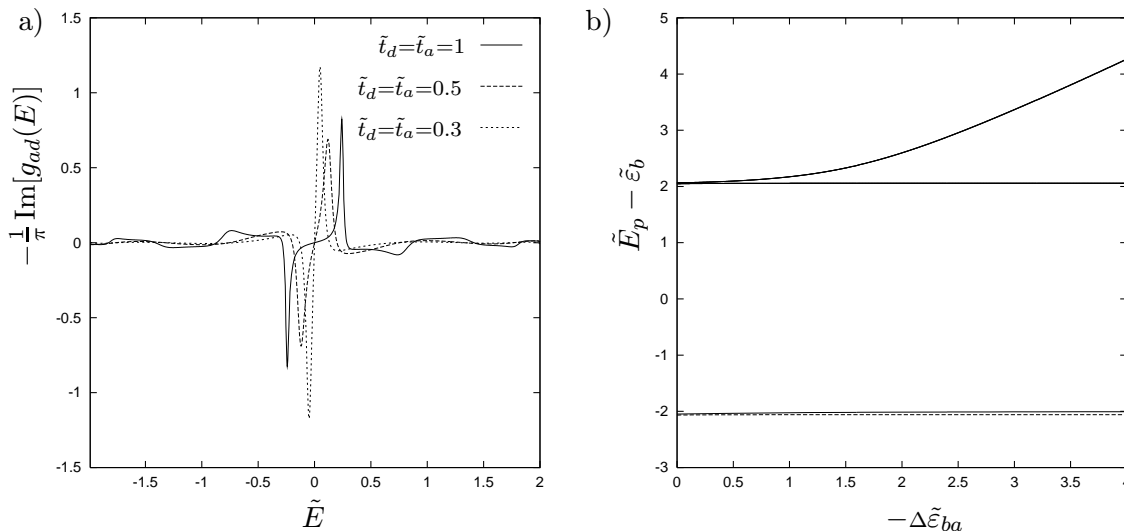


Abbildung 9.4:

a) Energieabhängiger Verlauf des Matrixelements $-\frac{1}{\pi} \text{Im}[g_{ad}(E)]$ für diverse Kopplungsstärken $\tilde{t}_d = \tilde{t}_a$ bei der symmetrischen Parameterkonstellation $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = 0$. Brückenlänge $N = 10$

b) Lokalisierte Zustände $\tilde{E}_p - \tilde{\varepsilon}_b$ in Abhängigkeit von $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba} = \frac{1}{\tilde{t}_b}(\varepsilon_b - \varepsilon_a)$ für $\tilde{t}_d = \tilde{t}_a = 1$ und $\Delta\tilde{\varepsilon}_{bd} = 0$. Brückenlänge $N = 10$

beschreibt, ist in Abbildung 9.4a) in Abhängigkeit von der Energie \tilde{E} für verschiedene Kopplungsstärken $\tilde{t}_d = \tilde{t}_a$ dargestellt. Die analytische Form von $\text{Im}[g_{ad}(E)]$ wird durch Gl. (E.8)

beschrieben und ist eine komplizierte Funktion der Parameter $N, \tilde{\varepsilon}_d, \tilde{\varepsilon}_b, \tilde{\varepsilon}_a, \tilde{t}_d$ und \tilde{t}_a . Mit zunehmender Kopplungsstärke erfahren die Resonanzpeaks (der im ungekoppelten Fall deltaförmigen Zustandsdichten am Donor und Akzeptor) eine energetische Verschiebung und eine Verbreiterung aufgrund der Wechselwirkung mit dem Brückensystem.

Die Energien E_p der lokalisierten Zustände sind die reellen Lösungen folgender Pol-Gleichung

$$\left[\left(t_d^2 g_{dd}^{(0)} \right)^{-1} - g_{11}^{(0)} \right] \left[\left(t_a^2 g_{aa}^{(0)} \right)^{-1} - g_{NN}^{(0)} \right] = g_{1N}^{(0)} g_{N1}^{(0)} \quad (9.20)$$

d.h. das „linke“ Dyadensystem (Donor-Brücke) ist mit dem „rechten“ Dyadensystem (Brücke-Akzeptor) über die nichtdiagonalen GF-Matrixelemente $g_{1N}^{(0)} g_{N1}^{(0)}$ der Brücke gekoppelt.

Im Falle der unendlich langen Brücke fällt die Kopplung exponentiell mit wachsendem Abstand N zwischen Donor und Akzeptor ab

$$g_{1N}^{(0)}(x, N) = \alpha(x) e^{\beta_{\mp}(x, N)} \quad \text{für } x < -1 \text{ bzw. } x > +1 \quad (9.21)$$

mit den Abkürzungen

$$\beta_{\mp}(x, N) = \ln(-x + \sqrt{x^2 \mp 1})^2 (N - 1) < 0, \quad \alpha(x) = \frac{1}{x^2 - 1}, \quad x = \frac{\varepsilon_b - E}{B}, \quad B = 2t_b$$

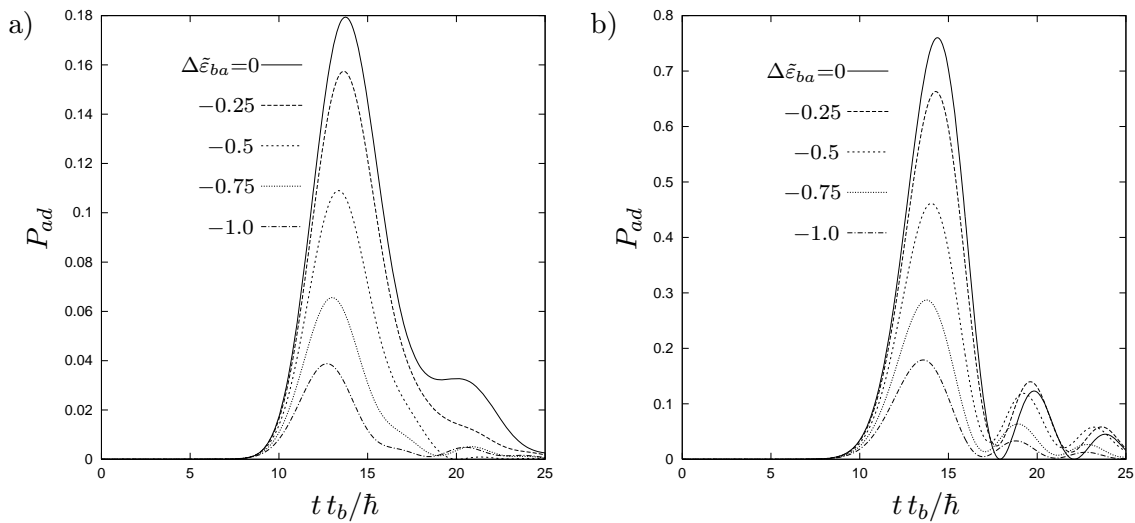


Abbildung 9.5:

Besetzung am Akzeptor $P_{ad}(t)$ für die endliche und unendliche Brückenmodellierung mit den Parametern : $\Delta\tilde{\varepsilon}_{db} = 0, \tilde{t}_d = \tilde{t}_a = 1$, wobei $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba}$ variiert wird. Brückenlänge $N = 10$.

a) unendliche Brücke , b) endliche Brücke.

Der gegenseitige Einfluß des Donor-Brücke- und des Akzeptor-Brücke-Systems in Bezug auf die lokalisierten Zustände E_p wird mit zunehmendem Abstand N demnach immer schwächer. Es treten vier lokalisierte Zustände auf, jeweils zwei für die beiden „Dyadensysteme“ (Donor-Brücke bzw. Brücke-Akzeptor). Die Aufspaltung und die Gewichtung der dazugehörigen Zustandsdichteanteile hängt vom Abstand N und den Parametern $\tilde{\varepsilon}_d, \tilde{\varepsilon}_a, \tilde{t}_d$ und \tilde{t}_a ab. In

Abbildung 9.4b) ist der Verlauf der lokalisierten Energienniveaus $\tilde{E}_p - \tilde{\varepsilon}_b$ in Abhängigkeit von $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba}$ beispielhaft für eine asymmetrische Parameterwahl veranschaulicht. Für das gewählte Energieszenario ist die $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba}$ -Abhängigkeit von dreien der vier Energieniveaus gering (horizontale Kurven). Sie verlaufen in der Nähe der Bandkanten ($\tilde{B} - \tilde{\varepsilon}_b = \pm 2$) und die dazugehörigen Übergangsresiduen $\text{Res}[g_{ad}(E_p)]$ sind demnach sehr klein. Nur ein Niveau zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba}$, dessen Abspaltung vom Brückenband für große $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba}$ -Werte proportional zu $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba}$ verläuft.

Die Besetzungswahrscheinlichkeit am Akzeptor wird nach den Gln. (3.40) und (3.41) durch einen vom Brückenband herrührenden propagierenden Anteil und einen von den lokalisierten Zuständen (die energetisch außerhalb des Brückenbandes liegen) oszillierenden Anteil gebildet

$$P_{ad}(t) = \left| -\frac{1}{\pi} \int_{-B}^{+B} dE e^{-iEt/\hbar} \text{Im}[g_{ad}(E)] + \sum_p \frac{t_d t_a g_{dd}^{(0)} g_{aa}^{(0)} g_{N1}^{(0)}(E_p) \exp(-i\frac{E_p t}{\hbar})}{\frac{d}{dE} \det[I - g^{(0)}v]|_{E=E_p}} \right|^2 \quad (9.22)$$

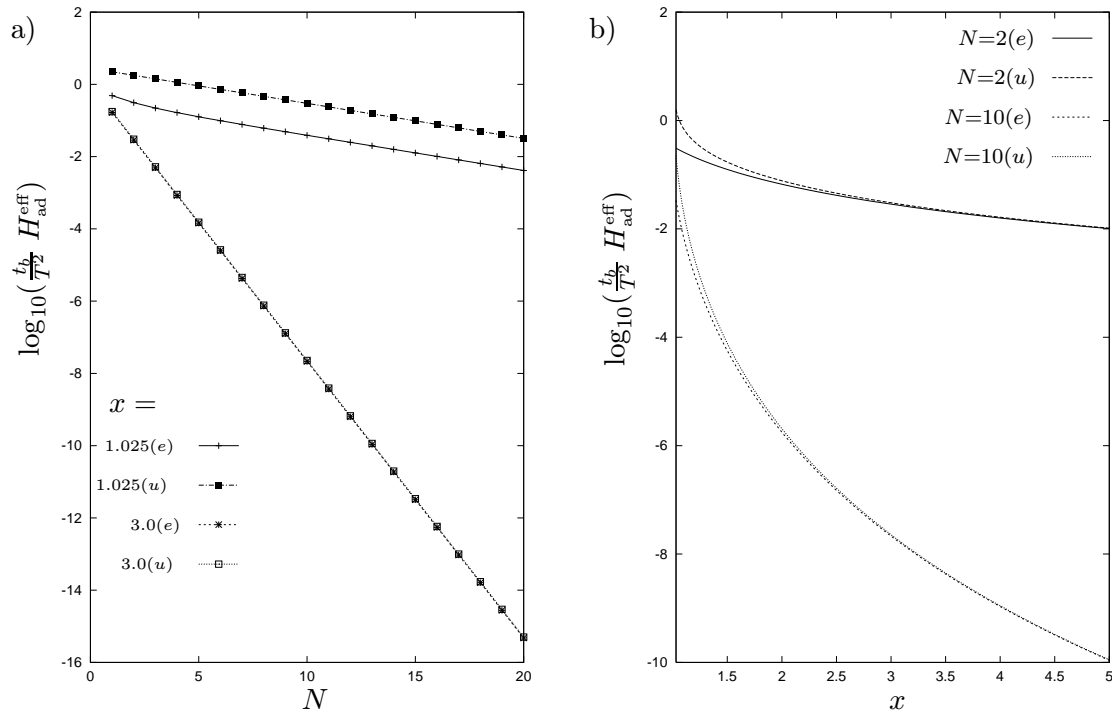
In Abbildung 9.5 ist die Zeitentwicklung $P_{ad}(t)$ für die beiden Brückenmodellierungen (endlich und unendlich viele Orbitale/Plätze) für die asymmetrische Parameterkonstellation $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba}$ aufgetragen. Der Anteil der lokalisierten Zustände an der Akzeptorbesetzung ist für das gewählte sequentielle Transferregime aufgrund der kleinen Übergangsresiduen gering.

Beide Modellierungen weisen dieselbe qualitative Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter $\Delta\tilde{\varepsilon}_{ba}$ bezüglich der Transferzeit t_{\max} (1. Besetzungsmaximum am Akzeptor) auf, wobei allerdings aufgrund der Modellierung Unterschiede auftreten in der Akzeptorbesetzung (weitere Zerfallskanäle innerhalb der unendlichen Brücke) und in Bezug auf die zeitlich nachfolgende Dynamik (Reflexion an den Enden bei der endlichen Brücke).

9.4 Elektronische Kopplung

Die elektronische Kopplung ist, wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln deutlich wurde, eine wichtige Größe für den Elektronentransfer im effektiven Zwei-Niveau-Regime. In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen der Modellierung — endliches und unendliches Brückensystem — auf die elektronische Kopplung untersucht. Es ist dabei zu beachten, daß beim unendlichen Brückensystem nur Donor/Akzeptorenergien E_t , die energetisch außerhalb des Brückenbandes liegen, sinnvollerweise im Rahmen der elektronischen Kopplungsnäherung beschrieben werden können. Für Donor/Akzeptorenergien E_t , die innerhalb des Brückenbandes liegen, sind die Brückenzustände ausgedehnte, d.h. delokalisierte, Bloch-artige Zustände und die dazugehörige Greensche Funktion liegt auf dem Einheitskreis in der komplexen Zahlenebene (Anhang E). Dies führt auf $|G_{ij}(E_t, N)| = 1$ und damit zu keiner N -Abhängigkeit der elektronischen Kopplung $H_{ad}^{\text{eff}}(E_t, N) = T^2 G(E, N)$.

In Abbildung 9.6a) ist die elektronische Kopplung in Abhängigkeit von der Brückenlänge N aufgetragen für die beiden Brückenmodellierungen, wobei die Donor/Akzeptor-Energie E_t energetisch einmal in der Nähe ($x = 1.025$) und einmal deutlich entfernt ($x = 3.0$) von

**Abbildung 9.6:**

Elektronische Kopplung $\frac{t_b}{T^2} H_{\text{ad}}^{\text{eff}}$ (in logarithmischen Maßstab) für endliches (e) und unendliches (u) Brückenmodell. $x = \frac{\varepsilon_b - E_t}{2t_b}$.

a) N -Abhängigkeit für $x = 1.025$ und $x = 3.0$, b) x -Abhängigkeit für $N = 2$ und $N = 10$.

der Brückenbandkante liegt. Die Greensche Funktionen sind dabei durch die exakten Ausdrücke (8.16) bzw. (9.21) für das endliche bzw. unendliche Brückensystem gegeben. Die beiden Brückenmodellierungen führen zu qualitativ ($x = 1.025$) und, je nach Parameterbereich x , zu quantitativ übereinstimmenden ($x = 3.0$) Ergebnissen. Unterschiede zwischen den beiden Modellierungen sind nur für Donor/Akzeptor-Energien E_t in der Nähe der Bandkanten ($x = 1.025$) sichtbar. In Abbildung 9.6b) ist dies in Form einer x -abhängigen Auftragung der elektronischen Kopplung am Beispiel der Brückenlängen $N = 2$ und $N = 10$ demonstriert. Es wird sichtbar, daß für Energien E_t weit außerhalb des Brückenbandes (ab ca. $x = 3.0$) praktisch exakte Übereinstimmung vorliegt.

Fazit

Insgesamt läßt sich feststellen, daß bei den zeitabhängigen Methoden gute Übereinstimmung bezüglich der Transferzeit (für die Maximumsmethode) zwischen der endlichen und unendlichen Brückenmodellierung vorherrscht. Die endliche Brückenmodellierung ist bei der Maximumsmethode rechnerisch einfacher handzuhaben, da sie numerisch durch einfache Diagonalisierung zugänglich ist, wohingegen die unendliche Brückenmodellierung eine numerische Quadratur stark oszillierender Integranden erfordert.

Bei der elektronischen Kopplungsmethode bietet die endliche Brückenmodellierung den Vor-

teil, auch für innerhalb des Brückensystems liegende Donor/Akzeptor-Energien anwendbar zu sein. Beschränkt man sich auf den nichtresonanten energetischen Transferbereich außerhalb des Brückenbandes, so liefern beide Methode (ausgenommen in der Nähe der Brückenkannten) quantitativ übereinstimmende Resultate, wobei analytische Lösungen für die unendliche Brückenmodellierung (translationsinvariante Systeme) leichter zugänglich sind (Vergleiche auch Kapitel 8).

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

Ladungs- und Energie-Transferprozesse in (bio)chemischen Donor(D)-Brücke(B)-Akzeptor(A)-Systemen werden mit verschiedenen Zielsetzungen untersucht [1, 2, 30, 55, 63, 67, 97]. Die Molekulare Elektronik verfolgt dabei in erster Linie eine Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen auf molekularem Niveau, zumal die herkömmliche Halbleiterelektronik in spätestens 15 Jahren auf unüberwindliche physikalische Grenzen stoßen wird [104, 108]. In diesem Zusammenhang gelten Donor-Akzeptor-verbrückte Molekültriaden als mögliche Schalt- und Speichermoleküle. Der Transferprozeß (vom Anfangs- in den Endzustand) kann dabei formal durch das Reaktionsschema $D^TBA \longrightarrow DBA^T$ charakterisiert werden, wobei T die Transfergröße (z.B. Ladung, Anregungsenergie) bezeichnet und die Dynamik am Donor optisch oder durch elektrische Kontakte initiiert wird (Kapitel 1).

Gegenstand dieser Arbeit war anhand von Modellsystemen die Auswirkungen von molekularen Strukturelementen wie (intramolekulare) Kopplungsparameter, Molekül-Reservoir-Wechselwirkungen, Orbitalenergiekonstellationen und Anzahl der Brückenmonomere auf den Transferprozeß (zeitabhängige Dynamik, elektronische Kopplung und Transferrate) zu untersuchen. Im Mittelpunkt stand dabei die Übernächste-Nachbar(NNN)-Wechselwirkung, die zur Beschreibung von zickzackartigen Brückensystemen (wie z.B. n-Alkane) zusätzlich zur Nächsten-Nachbar(NN)-Wechselwirkung herangezogen werden muß [105].

Der elektronische Hilbert-Raum des quantenmechanischen DBA-Moleküls wurde im Rahmen einer Einteilchennäherung durch den Hamilton-Operator $\hat{H}_{DBA} = \sum_{m,n} H_{mn}(|m\rangle\langle n| + |n\rangle\langle m|)$ in der diskreten VON-Basis $\{|m\rangle\}$ beschrieben (Kapitel 2). Darunter fallen demnach effektive Hamilton-Operatoren bzw. -Matrizen, die an experimentelle Größen angepaßt werden oder auch Matrixelemente, die sich z.B. aus Ab-Initio-NBO-Analysen extrahieren lassen. Darüber hinaus kann obiger Hamilton-Operator auch auf die Extended-Hückel-Theorie näherungsweise abgebildet werden, insofern man vom nichtorthogonalen Basissatz absieht.

Zur theoretischen Beschreibung von Energie- bzw. Elektronentransfersystemen wurden verschiedene methodische Ansätze (Kapitel 3) herangezogen und erweitert (Kapitel 4). Unter gewissen Voraussetzungen (schwache Kopplung der Brücke und/oder nichtresonantes Energie regime) kann die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung durch einen von der Energie unabhängigen Parameter $H_{ad}^{eff}(E_t)$ (effektive elektronische Kopplung), in dem die Topologie der Brücke

enthalten ist, beschrieben werden [54]. Die zugrundeliegende Ratenformel basiert auf der Fermischen Goldenen Regel $\kappa_F = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{ad}^{eff}|^2 \rho_{FC}$ und ist nur innerhalb eines eingeschränkten (elektronischen) Parameterbereichs gültig (Abschnitt 4.3). Wird die Dynamik des Systems von mehr als zwei effektiven (Donor/Akzeptor-)Energiezuständen bestimmt, dann versagt das Konzept der elektronischen Kopplung. Dies ist der Fall, wenn z.B. energetische Resonanz des Donor/Akzeptor-Systems mit dem Brücken-System vorliegt oder die beiden Subsysteme stark miteinander gekoppelt sind.

Um ein allgemeines Maß für die Transferkapazität eines DBA-Systems zu erhalten, ist die explizite Berücksichtigung der Reservoir-Ankopplung bei der dynamischen Berechnung der elektronischen Transferrate notwendig. Das Reservoir besteht aus unendlich vielen (elektronischen) Einteilchenzuständen, die im Energieraum an den Akzeptorzustand koppeln. Durch einen Kontinuumsübergang für die Reservoirzustände ergibt sich ein effektiver (energieabhängiger) Hamilton-Operator in semiklassischer Näherung. Die Dimensionalität des Problems reduziert sich zudem von $N_{DBA} + \infty$ auf den endlichen Wert N_{DBA} , und das Reservoir läßt sich durch wenige Parameter beschreiben, wie z.B. durch die ideale Kopplungsstärke γ des Akzeptors an das Reservoirkontinuum. Die reservoirabhängige Transferrate wird dann aus der inversen Aufenthaltsdauer im DBA-System $\kappa_R = \left[\int_0^{t_c} dt P(t) \right]^{-1}$ gewonnen (Abschnitt 4.4), bei der alle (elektronischen) Zustände des DBA-Systems vollständig berücksichtigt werden (Mehr-Niveau-Dynamik). Elektron-Elektron- sowie Elektron-Phonon-Wechselwirkungen gehen in die Ratenberechnung nicht ein. Letzterer Formalismus wurde in dieser Arbeit auf die Methode der Greenschen Funktion verallgemeinert, mit der Pole höherer Ordnung in einfacher Weise einbezogen sowie beliebige energieabhängige Reservoirankopplungen gleichermaßen behandelt werden können.

Das Dimer-System (Kapitel 5) [86], das das einfachste Modell für ein direkt gekoppeltes Donor-Akzeptor(DA)-Molekül darstellt, konnte für die „ideale“ Reservoirankopplung mittels Greensche Funktionen analytisch exakt behandelt werden (Anhang A). Für alle Reservoir-Dimer-Kopplungsstärken $\gamma/|T|$ wurde die Zeitentwicklung und Transferrate berechnet, insbesondere für den entarteten Parameterfall ($\gamma/|T| = 2$), bei dem Pole zweiter Ordnung auftreten. Die Transferrate $\hbar\kappa_R$ des symmetrischen Dimersystems ($\Delta\varepsilon_{da} = 0$) besitzt in Abhängigkeit von $\gamma/|T|$ drei qualitative verschiedene Bereiche : Schwacher Kopplungsfall ($|\gamma/|T| \ll 1$: $\hbar\kappa_R/|T| \sim |\gamma/|T|$), starker Kopplungsfall ($|\gamma/|T| \gg 1$: $\hbar\kappa_R/|T| \sim 2|T/\gamma|$) und optimaler Kopplungsfall, für den die Transferrate ($|\gamma/|T| = \sqrt{2}$: $\hbar\kappa_R/|T| = 1/2\sqrt{2}$) einen maximalen Wert annimmt. Beim asymmetrischen Dimer-System ($\Delta\varepsilon_{da} \neq 0$) fällt bei analogem $\gamma/|T|$ -Verhalten die Transferrate in Abhängigkeit von $\Delta\varepsilon_{da}$ ab und lautet bei optimaler Reservoirankopplung: $\hbar\kappa_R^{max}/|T| = [2 + (\Delta\varepsilon_{da}/T)^2]^{-1/2}$.

Das Verfahren konnte ebenso problemlos auf eine realistischere Reservoir-Modellierung (effektive Bandbreite a und Kopplungsstärke γ) angewandt werden, die auf einen energieabhängigen, effektiven Hamilton-Operator führte. Die dazugehörige effektive Schrödinger-Gleichung läßt sich nicht mehr via Diagonalisierung des komplexen effektiven Hamilton-Operators auswerten, sondern wurde mittels der eingeführten Methode der Greenschen Funktion gelöst. Die Transferrate wird dabei nachhaltig vom Verhältnis $a/|T|$ bestimmt in Bereichen, in denen die

Reservoir-Bandbreite kleiner oder in der Größenordnung der Dimer-Bandbreite gewählt wird. Zudem konnte mittels einer Vergleichsrechnung, in der die diskreten Reservoirzustände quantenmechanisch berücksichtigt wurden, der Kontinuumsübergang innerhalb des Reservoirsystems physikalisch gerechtfertigt werden.

In Kapitel 6 bzw. 7 wurden die beiden Modellsysteme $D-B-B-A$ und $D-B-B-B-A$ behandelt, um das qualitative Transferverhalten von Donor-Brücke-Akzeptor-Molekülen zu verstehen und als Vorbereitung für die kettenlängenabhängige Untersuchungen des 8. Kapitels. Es wurden dabei verschiedene Ankopplungsmöglichkeiten, unterschiedliche Orbital-szenarien, Asymmetrieeffekte, NNN-Wechselwirkungen innerhalb des Brückensystems sowie die Konkurrenz zwischen indirektem (über die Brücke vermitteltem) und direktem Donor-Akzeptor-Transfer durchleuchtet.

Folgende charakteristische Resultate konnten aus den Rechnungen abgeleitet werden

- In NN-Näherung (DBBA-Modell) können aus gänzlich unterschiedlichen Parameterkonstellationen heraus drei qualitativ unterschiedliche Transferbereiche gefunden werden, je nachdem ob schwache oder starke Donor/Akzeptor-Ankopplung \tilde{T} und/oder resonantes/nichtresonantes Parameterregime vorliegt. Bei resonantem Verhalten (d.h. das DA-Subsystem liegt energetisch innerhalb des Brückensubsystems) erfolgt ein sequentieller Transfer vom Donororbital über die Brückenorbitale zum Akzeptororbital, wobei bei schwacher Kopplung \tilde{T} eine resonanzartige Erhöhung in der Nähe von Eigenwerten des Brückensystems auftritt.
Bei nichtresonantem Verhalten (d.h. die Eigenwerte des DA-Subsystems liegen weit weg von den Eigenwerten des Brückensubsystems) ist die Besetzung des Brückensystems (oder die Verweildauer des Elektrons im Brückensystem) gering, es liegt dann Superaustausch- oder Tunnel-Verhalten für den Donor-Akzeptor-Transfer vor. Der resonante Transferprozeß weist dabei gegenüber dem nichtresonanten teilweise erheblich größere Transferraten auf (Abschnitte 6.2 und 6.4).
- Die NNN-Wechselwirkungen (DBBBA-Modell) bewirken im Wechselspiel mit den NN-Wechselwirkungen eine Verstärkung oder eine Abschwächung des Transferprozesses. Befindet sich das betrachtete System im Zwei-Niveau-Regime, so kann die NNN-Wechselwirkung Antiresonanzen erzeugen, was gleichbedeutend mit einer Quasi-Auslöschung des Transferprozesses ist. Ist das System im resonanten, d.h. im Mehr-Niveau-Regime präpariert, dann führen die NNN-Wechselwirkungen zu Minima in der Transferrate, die eng verbunden mit (zufälligen) Entartungen im „isolierten“ Donor-Brücke-Akzeptor-System sind (Kapitel 7).
- Das Zusammenspiel sämtlicher Kopplungsparameter des DBBA-Modells (NN-,NNN- und DA-Wechselwirkung) kann bereits bei kleinen Veränderungen in den Parameterwerten resonantes zu antiresonanzartiges Transferverhalten umschlagen lassen (Abschnitt 6.6), was die Sensitivität des Transferprozesses gegenüber Kopplungen jenseits der NN-Wechselwirkung unterstreicht.

- Asymmetrien hinsichtlich der Donor/Akzeptor-Parameter (unterschiedliche Orbitalenergien bzw. lokale Kopplungsparameter an das Brückensystem) bewirken nichtmonotone Effekte in der Transferrate, d.h. sie können zu einer Verstärkung oder Abschwächung des Transferprozesses führen (Abschnitt 6.4.3).

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Transferrate von der Anzahl der Brückenmonomere („Brückenlänge“) mit NN- und NNN-Wechselwirkungen (Kapitel 8) ergaben folgendes Bild hinsichtlich der elektronischen Kopplung $H_{\text{ad}}^{\text{eff}}$ bzw. der optimalen Transferrate $\kappa_{\text{R}}^{\text{max}}$:

- Der NNN-Parameter \tilde{t}_{bb} verursacht mit zunehmender Brückenlänge N eine wachsende Anzahl von (zufälligen) Entartungen zwischen Eigenwerten gerader und ungerader Parität sowie eine Verschiebung und gegebenenfalls Verbreiterung des Brückenenergiebandes. Diese Entartungen treten ab dem kritischen Wert $\tilde{t}_{bb} \geq \frac{1}{4}$ auf (unendlich lange Kette), was bereits mit endlichen Brückenlängen ab $N = 10$ gut übereinstimmt (Abschnitt 8.2.1).
- Die elektronische Kopplung läßt sich durch Lösung der dazugehörigen Rekursionsgleichungen geschlossen in Abhängigkeit von N darstellen (Anhang D). Für kleine \tilde{t}_{bb} kann das Antiresonanzverhalten durch die Gleichung $f(N, \tilde{t}_{bb}, \Delta\tilde{\epsilon}) = \varphi \cos(N \arctan \varphi) - \sin(N \arctan \varphi)$ (mit $\varphi = \sqrt{4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\epsilon} - 1}$) beschrieben werden, die mit anwachsender Brückenlänge N eine zunehmende Zahl an Nullstellen besitzt. Dies induziert entsprechend Antiresonanzen und ein stark nichtmonotones Verhalten der elektronischen Kopplung in Abhängigkeit von N bei Vorhandensein von NNN-Wechselwirkungen (Abschnitt 8.2.2).
- Für Parameterbereiche, in denen die Dynamik durch mehr als zwei effektive Zustände bestimmt wird, konnte in ausgewählten Parameterbereichen numerisch gezeigt werden, daß die NNN-Wechselwirkung die N-Abhängigkeit der Transferrate ebenfalls beeinflussen kann. In allen qualitativ verschiedenen Parameterbereichen der NN-Wechselwirkung, d.h. im $1/N$ -Regime (sequentieller Transfer), im oszillatorischen Regime (resonanter Transfer) sowie im exponentiellen Regime (nichtresonanter Transfer), treten Antipeaks in der Transferrate aufgrund von quantenmechanischen Interferenzeffekten bei Zunahme des NNN-Wechselwirkungsparameters \tilde{t}_{bb} auf, wobei sich im letzteren Bereich die nichtmonotonen Antiresonanz-Effekte am stärksten auswirken (Abschnitt 8.3).

In Kapitel 9 wurde ein Vergleich zwischen verschiedenen Modellierungsansätzen (endliche versus unendliche Brücke) gezogen. Das unendliche Brückensystem wurde dabei mit Hilfe des Lifshitz-Formalismus behandelt, das für die Berechnung einzelner Matrixelemente besonders gut geeignet ist. Beide Ansätze zeigten gute Übereinstimmungen hinsichtlich der effektiven Kopplungsmethode im nichtresonanten Parameterregime bzw. hinsichtlich der Transferzeit t_{max} (Maximumsmethode) im sequentiellen Parameterregime.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Transferrate empfindlich von den System-Parametern abhängt. Die wesentlichen Gründe, die die Transferrate nachhaltig beeinflussen, sind resonanzartige Verstärkungen (Resonanzen mit Eigenwerten des Brückensystems) und an-

tiresonanzartige Abschwächungen (Interferenzeffekte bei mehreren Transferpfaden). Diese Charakteristika ermöglichen einerseits Transferraten in verschiedenen Größenordnungsbereichen durch geeignete Parameterwahl (kleine/große Kopplungen und/oder Energieniveau-Unterschiede zwischen Donor/Akzeptor- und Brückensystem). Andererseits können die NNN-Wechselwirkungen, wie die Untersuchungen gezeigt haben, die Transferraten schlechter kontrollierbar machen. Insbesondere in den Transferbereichen, die durch Superaustausch- und Tunneleffekte bestimmt werden, führt dies zu drastischen nichtmonotonen Effekten in der Tranferrate. DBA-Systeme, die dem sequentiellen/resonantem Transferregime zuzuordnen sind (d.h. kleines Energiegap zwischen Donor/Akzeptor- und Brückenzustände), weisen höhere Transferraten auf als diejenigen, die in das Tunnelregime fallen. Zudem sind größere NNN-Wechselwirkungen im sequentiellen Regime notwendig, um Antiresonanzen zu erzeugen und den Transferprozeß merklich zu stören. Allerdings könnte im sequentiellen Parameterregime der Einfluß von Brücken-Molekülschwingungen auf die Transferdynamik eine wesentliche Rolle spielen [35], zumal die Verweildauer der Elektronen im Brückensystem hier nicht zu vernachlässigen ist.

Die anhand von einfachen Modellsystemen diskutierten Phänomene sollten auch in realistischeren Modellierungen bzw. Parametrisierungen im Einteilchenbild von Bedeutung sein, da sie die prinzipiellen Eigenschaften von DBA-Systemen darstellen.

Interessant wäre es für die Zukunft, den DBA-Transferprozeß mit realistischeren Reservoir-Ankopplungen zu betrachten [75] und auf Hamilton-Operatoren jenseits der Hückel-Theorie anzuwenden (Verallgemeinerung auf nichtorthogonale Basissätze; semiempirische Parametrisierungen (AM1/PM3/MNDO etc. [118]).

Anhang A

Residuenmethode für das Dimer-Reservoir-Problem

A.1 Ideale Reservoirankopplung

Zur Berechnung der Zeitentwicklung für das Dimer-System mit idealer Reservoirankopplung (Abschnitt 5.2) mittels der Residuenmethode (Abschnitt 3.3 und 4.4) ist es günstiger, die Pole in folgende Form zu bringen

$$E_1(\Delta\varepsilon_{da}, \gamma, T) - \frac{1}{2}(\varepsilon_d + \varepsilon_a) = A_+ + i \left[\frac{1}{2}\gamma - \operatorname{sgn}(\Delta\varepsilon_{da}) A_- \right] \quad (\text{A.1})$$

$$E_2(\Delta\varepsilon_{da}, \gamma, T) - \frac{1}{2}(\varepsilon_d + \varepsilon_a) = -A_+ + i \left[\frac{1}{2}\gamma + \operatorname{sgn}(\Delta\varepsilon_{da}) A_- \right] \quad (\text{A.2})$$

$$E_3(\Delta\varepsilon_{da}, \gamma, T) - \frac{1}{2}(\varepsilon_d + \varepsilon_a) = A_+ + i \left[-\frac{1}{2}\gamma + \operatorname{sgn}(\Delta\varepsilon_{da}) A_- \right] \quad (\text{A.3})$$

$$E_4(\Delta\varepsilon_{da}, \gamma, T) - \frac{1}{2}(\varepsilon_d + \varepsilon_a) = -A_+ + i \left[-\frac{1}{2}\gamma - \operatorname{sgn}(\Delta\varepsilon_{da}) A_- \right] \quad , \quad (\text{A.4})$$

mit

$$A_+ = \frac{1}{2\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(4T^2 - \gamma^2)^2 + \Delta\varepsilon_{da}^2 (2\gamma^2 + 8T^2 + \Delta\varepsilon_{da}^2)} + (4T^2 - \gamma^2 + \Delta\varepsilon_{da}^2)} \quad (\text{A.5})$$

$$A_- = \frac{1}{2\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(4T^2 - \gamma^2)^2 + \Delta\varepsilon_{da}^2 (2\gamma^2 + 8T^2 + \Delta\varepsilon_{da}^2)} - (4T^2 - \gamma^2 + \Delta\varepsilon_{da}^2)} \quad (\text{A.6})$$

und der Signum-Funktion

$$\operatorname{sgn}(\Delta\varepsilon_{da}) = \begin{cases} +1 & : \Delta\varepsilon_{da} > 0 \\ 0 & : \Delta\varepsilon_{da} = 0 \\ -1 & : \Delta\varepsilon_{da} < 0 \end{cases} \quad . \quad (\text{A.7})$$

Aufgrund der Eigenschaft $E_{1/2} = E_{3/4}^*$ liegen jeweils zwei Pole in der oberen bzw. unteren komplexen Halbebene, im Grenzfall $\gamma \rightarrow 0$ (keine Reservoirankopplung) kommen die Pole auf der reellen Halbachse zu liegen. O.B.d.A. wird zudem $\gamma = \frac{\pi v^2}{\Delta} > 0$ gewählt, d.h. der Energieabstand zwischen zwei benachbarten Reservoirniveaus wird als positive Größe definiert (Abschnitt 4.4.2). Dann ist für die retardierte Greensche Funktion der Integrationsweg

in der unteren Halbebene zu wählen, damit ein zeitabhängiger Dämpfungsprozeß resultiert. Zur Auswertung des Residuensatzes ist es vorteilhaft, den Nenner der Greensfunktionen (5.19) und (5.20) in faktorisierter Form anzugeben

$$\operatorname{Im}[G_{\text{dd}}(E)] = -\frac{T^2\gamma}{(E - E_1)(E - E_2)(E - E_3)(E - E_4)} \quad (\text{A.8})$$

und

$$\operatorname{Im}[G_{\text{ad}}(E)] = -\frac{T\gamma(E - \varepsilon_d)}{(E - E_1)(E - E_2)(E - E_3)(E - E_4)} \quad (\text{A.9})$$

A.1.1 Allgemeiner Fall $\Delta\varepsilon_{da} \neq 0$

Für den allgemeinen Fall $\Delta\varepsilon_{da} \neq 0$ liegen Pole 1. Ordnung vor. Nur für den speziellen Fall $\Delta\varepsilon_{da} = 0$ und $\gamma = 2T$ resultieren Pole 2. Ordnung, die im nächsten Abschnitt behandelt werden.

Zunächst wird für die Integrationsvariable E die Substitution $E \rightarrow \check{E} = E - \frac{1}{2}(\varepsilon_d + \varepsilon_a)$ durchgeführt, was physikalisch gesehen einer Verschiebung des Energienullpunktes entspricht und keinen Einfluß auf die Dynamik des Systems hat.

Zur praktischen Auswertung des Residuensatzes werden die Pole in folgender Weise umbenannt

$$\check{E}_{1\pm} = A_{\pm} \pm i\Delta_{\pm} \quad (\text{A.10})$$

$$\check{E}_{2\pm} = -A_{\pm} \pm i\Delta_{\pm} \quad (\text{A.11})$$

mit der Abkürzung $\Delta_{\pm} = |\frac{1}{2}\gamma \pm \operatorname{sgn}(\Delta\varepsilon_{da})A_{\pm}|$. Damit wird gewährleistet, daß die Pole E_{1+} und E_{2+} für beliebige Parameterwahl in der oberen komplexen Halbebene bzw. die Pole E_{1-} und E_{2-} in der unteren komplexen Halbebene liegen.

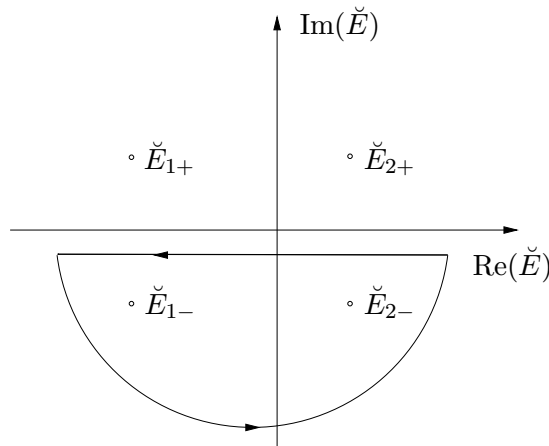


Abbildung A.1:

Gewählter Integrationsweg zur Anwendung des Residuensatzes in der komplexen Halbebene.

Die zu (A.8) gehörende Greensfunktion im Zeitraum ist gemäß Formel (3.39) gegeben durch

$$G_{dd}(t) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\check{E} \operatorname{Im} [G_{dd}(\check{E})] e^{-i\check{E} \frac{t}{\hbar}} \quad (\text{A.12})$$

$$= T^2 \gamma \int_{-\infty}^{\infty} d\check{E} \frac{e^{-i\check{E} \frac{t}{\hbar}}}{(\check{E} - \check{E}_{1+}) (\check{E} - \check{E}_{2+}) (\check{E} - \check{E}_{1-}) (\check{E} - \check{E}_{2-})} . \quad (\text{A.13})$$

Auswertung des Integrals mittels des Residuensatzes führt auf den Ausdruck

$$G_{dd}(t) = -i2T^2\gamma \times \quad (\text{A.14})$$

$$\left[\frac{e^{-iE_{1-} \frac{t}{\hbar}}}{(E_{1-} - E_{2-}) (E_{1-} - E_{2+}) (E_{1-} - E_{1+})} - \frac{e^{-iE_{2-} \frac{t}{\hbar}}}{(E_{2-} - E_{1+}) (E_{1-} - E_{2-}) (E_{2-} - E_{1+})} \right]$$

bzw. mit den oben definierten Abkürzungen

$$G_{dd}(t) = T^2\gamma \times \quad (\text{A.15})$$

$$\left[\frac{e^{-iA_+ \frac{t}{\hbar}} e^{-\Delta_- \frac{t}{\hbar}}}{\Delta_- [4A_+^2 - (\Delta_-^2 - \Delta_+^2) + i4A_+\Delta_-]} + \frac{e^{iA_+ \frac{t}{\hbar}} e^{-\Delta_+ \frac{t}{\hbar}}}{\Delta_+ [4A_+^2 + (\Delta_-^2 - \Delta_+^2) + i4A_+\Delta_+]} \right] .$$

Analog berechnet sich die zu (A.9) gehörende Greensche Funktion im Zeitraum

$$G_{ad}(t) = T\gamma \times \quad (\text{A.16})$$

$$\left[\frac{\left(A_+ - \frac{1}{2}\Delta\varepsilon_{da} - i\Delta_- \right) e^{-iA_+ \frac{t}{\hbar}} e^{-\Delta_- \frac{t}{\hbar}}}{\Delta_- [4A_+^2 - (\Delta_-^2 - \Delta_+^2) + i4A_+\Delta_-]} + \frac{\left(-A_+ - \frac{1}{2}\Delta\varepsilon_{da} - i\Delta_+ \right) e^{iA_+ \frac{t}{\hbar}} e^{-\Delta_+ \frac{t}{\hbar}}}{\Delta_+ [4A_+^2 + (\Delta_-^2 - \Delta_+^2) + i4A_+\Delta_+]} \right] .$$

A.1.2 Symmetrischer Fall $\Delta\varepsilon_{da} = 0$

Für den wichtigen Spezialfall $\Delta\varepsilon_{da} = 0$ nehmen die Pole die einfache Form

$$\check{E}_{1/2} = \frac{1}{2} \left(\pm \sqrt{4T^2 - \gamma^2} + i\gamma \right) \quad (\text{A.17})$$

$$\check{E}_{3/4} = \frac{1}{2} \left(\pm \sqrt{4T^2 - \gamma^2} - i\gamma \right) = -\check{E}_{2/1} \quad (\text{A.18})$$

an, wobei es sinnvoll ist, zwischen den drei Parameterkonstellationen $4T^2 - \gamma^2 < 0, > 0$ sowie $= 0$ zu unterscheiden. Die beiden ersten ergeben sich als Spezialfall aus den im vorigen Abschnitt abgeleiteten Formeln (A.15) sowie (A.16). Für den letzteren Fall $4T^2 - \gamma^2 = 0$ ist der Residuensatz für Pole 2. Ordnung anzuwenden.

Fall A : $4T^2 - \gamma^2 > 0$

$$G_{dd}(t) = e^{-\frac{1}{2}\gamma \frac{t}{\hbar}} \left[\cos \left(\frac{1}{2} \sqrt{4T^2 - \gamma^2} \frac{t}{\hbar} \right) + \frac{\gamma}{\sqrt{4T^2 - \gamma^2}} \sin \left(\frac{1}{2} \sqrt{4T^2 - \gamma^2} \frac{t}{\hbar} \right) \right] \quad (\text{A.19})$$

$$G_{ad}(t) = -i \frac{T}{\sqrt{4T^2 - \gamma^2}} \sin \left(\frac{1}{2} \sqrt{4T^2 - \gamma^2} \frac{t}{\hbar} \right) e^{-\frac{1}{2}\gamma \frac{t}{\hbar}} . \quad (\text{A.20})$$

Fall B : $4T^2 - \gamma^2 < 0$

$$G_{dd}(t) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - 4T^2}} \times \quad (\text{A.21})$$

$$\left[\left(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) e^{-\frac{1}{2}(\gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4T^2}) \frac{t}{\hbar}} - \left(\gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4T^2} \right) e^{-\frac{1}{2}(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4T^2}) \frac{t}{\hbar}} \right]$$

$$G_{ad}(t) = \frac{T}{\sqrt{\gamma^2 - T^2}} \left[e^{-\frac{1}{2}(\gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4T^2}) \frac{t}{\hbar}} - e^{-\frac{1}{2}(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4T^2}) \frac{t}{\hbar}} \right] . \quad (\text{A.22})$$

Fall C : $4T^2 - \gamma^2 = 0$

Für diesen Spezialfall liegen Pole 2. Ordnung vor

$$\check{E}_{1/2} = i \frac{1}{2} \gamma := \check{E}_I \quad \text{und} \quad \check{E}_{3/4} = -i \frac{1}{2} \gamma := \check{E}_{II} \quad (\text{A.23})$$

und die Residuenbildung erfolgt gemäß der Formel

$$\text{Res}_{\check{E}_{II}} \left\{ \text{Im} \left[G_{dd}(\check{E}) \right] e^{-i \check{E} \frac{t}{\hbar}} \right\} = \lim_{\check{E} \rightarrow \check{E}_{II}} \frac{d}{d\check{E}} \left\{ \left(\check{E} - \check{E}_{II} \right)^2 \text{Im} \left[G_{dd}(\check{E}) \right] e^{-i \check{E} \frac{t}{\hbar}} \right\} \quad (\text{A.24})$$

Die zeitabhängigen Greenschen Funktionen lassen sich dann angeben als

$$G_{dd}(t) = \left(1 + T \frac{t}{\hbar} \right) e^{-T \frac{t}{\hbar}} \quad (\text{A.25})$$

$$G_{ad}(t) = -i T \frac{t}{\hbar} e^{-T \frac{t}{\hbar}} . \quad (\text{A.26})$$

A.2 Modifizierte Reservoir-Ankopplung

Die Lösungen der Pol-Gleichung (5.49) können mit Hilfe der Cardanischen Formel [8, 65] in analytischer Form angegeben werden und lauten für den Spezialfall $\varepsilon_d = \varepsilon_a = 0$

$$E_{p1} = -i \frac{1}{3} a + \frac{1}{6} A^{1/3} - 6B \quad (\text{A.27})$$

$$E_{p2/3} = -i \frac{1}{3} a - \frac{1}{12} A^{1/3} + 3B \pm i \frac{1}{2} \sqrt{3} \left(\frac{1}{6} A^{1/3} + 6B \right) \quad (\text{A.28})$$

mit den Abkürzungen

$$A = \frac{1}{12} \left(12 a^3 \gamma^3 - 36 a^2 \gamma^2 T^2 + 3 a^4 \gamma^2 + 36 a \gamma T^4 - 60 a^3 T^2 \gamma - 12 T^6 - 24 a^2 T^4 - 12 a^4 T^2 \right)^{1/2} + i \left(36 a^2 \gamma + 72 T^2 a + 8 a^3 \right) \quad (\text{A.29})$$

$$B = \frac{1}{9} \frac{3 a \gamma - 3 T^2 + a^2}{A^{1/3}} \quad (\text{A.30})$$

Anhang B

Analytische Details zum DBBA-Modell

B.1 Transformation auf gerade und ungerade Basiszustände

Für die symmetrische Parameterwahl

$$v := v_d = v_a, T := t_d = t_a, \varepsilon := \varepsilon_d = \varepsilon_a, \varepsilon_b := \varepsilon_{b1} = \varepsilon_{b2} \quad (\text{B.1})$$

innerhalb des DBBA-Systems kann die Hamilton-Matrix geschrieben werden als

$$\mathbf{H}_{\text{DBBA}} = \begin{pmatrix} \varepsilon & T & v & w \\ T & \varepsilon_b & t_b & v \\ v & t_b & \varepsilon_b & T \\ w & v & T & \varepsilon \end{pmatrix}. \quad (\text{B.2})$$

Durch Einführung von Basisvektoren gerader (g) sowie ungerader (u) Parität

$$|da, g\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|d\rangle + |a\rangle), \quad |b_1 b_2, g\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|b_1\rangle + |b_2\rangle) \quad (\text{B.3})$$

$$|da, u\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|d\rangle - |a\rangle), \quad |b_1 b_2, u\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|b_1\rangle - |b_2\rangle). \quad (\text{B.4})$$

zerfällt die Hamiltonmatrix (B.2) in zwei blockdiagonale Untermatrizen der Dimension zwei.

Die zu den Eigenvektoren gerader Parität gehörende Matrix lautet für die Basis $\{|da, g\rangle, |b_1 b_2, g\rangle\}$

$$\mathbf{H}^{(g)} = \begin{pmatrix} \varepsilon + w & T + v \\ T + v & \varepsilon_b + t_b \end{pmatrix}, \quad (\text{B.5})$$

die zu Eigenvektoren ungerader Parität gehörende Matrix in der Basis $\{|da, u\rangle, |b_1 b_2, u\rangle\}$

$$\mathbf{H}^{(u)} = \begin{pmatrix} \varepsilon - w & T - v \\ T - v & \varepsilon_b - t_b \end{pmatrix}. \quad (\text{B.6})$$

Die Hamiltonmatrizen (B.5) und (B.6) beschreiben effektive Zwei-Niveau-Systeme, mit den renormierten Orbitalenergien $\varepsilon \pm w$ und $\varepsilon \pm t_b$, die über den Transferparameter $T \pm v$ miteinander gekoppelt sind. Die Eigenwerte ungerader bzw. gerader Parität können angegeben

werden als

$$E_{1/2}^{(u)} = \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_b + \varepsilon) - (t_b + w) \pm \sqrt{[-\Delta\varepsilon_b + (w - t_b)]^2 + 4(T - v)^2} \right] , \quad (\text{B.7})$$

$$E_{3/4}^{(g)} = \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_b + \varepsilon) + (t_b + w) \pm \sqrt{[-\Delta\varepsilon_b - (w - t_b)]^2 + 4(T + v)^2} \right] . \quad (\text{B.8})$$

B.2 Entwicklungen zum DBBA-System

Im folgenden werden die Entwicklungen zu verschiedenen Grenzfällen für die Energieeigenwerte (B.8) und -eigenvektoren (6.9) für das Minimal-Modell *DBBA* aus Abschnitt 6.2 im NN-Fall angegeben. Sämtliche Größen sind dabei auf den Transferparameter t_b skaliert.

Fall A.1: Grenzfall schwacher Kopplung ($\tilde{T} \ll 1$):

Für die Eigenwerte erhält man

$$\begin{aligned} \tilde{E}_1^{(u)} &= \tilde{T}^2 + O[\tilde{T}^4] , & \tilde{E}_2^{(u)} &= -1 - \tilde{T}^2 + O[\tilde{T}^4] \\ \tilde{E}_3^{(g)} &= 1 + \tilde{T}^2 + O[\tilde{T}^4] , & \tilde{E}_4^{(g)} &= -\tilde{T}^2 + O[\tilde{T}^4] . \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Die dazugehörigen Eigenvektoren lauten in $O[\tilde{T}^2]$

$$\begin{aligned} \psi_1^{(u)} &= N \left[|da, u\rangle + \tilde{T} |b_1 b_2, u\rangle \right] , & \psi_2^{(u)} &= N \left[-\tilde{T} |da, u\rangle + |b_1 b_2, u\rangle \right] , \\ \psi_3^{(g)} &= N \left[\tilde{T} |da, g\rangle + |b_1 b_2, g\rangle \right] , & \psi_4^{(g)} &= N \left[-|da, g\rangle + \tilde{T} |b_1 b_2, g\rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

mit der Normierungskonstanten

$$N = \left[1 + \tilde{T}^2 \right]^{-\frac{1}{2}} = 1 + O[\tilde{T}^2] . \quad (\text{B.11})$$

Fall A.2: Grenzfall starker Kopplung ($\tilde{T} \gg 1$):

Die Eigenwerte lauten

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{1/2}^{(u)} &= \frac{1}{2} \pm \tilde{T} \pm \frac{1}{8\tilde{T}} + O\left[\left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^4\right] \\ \tilde{E}_{3/4}^{(g)} &= -\frac{1}{2} \pm \tilde{T} \pm \frac{1}{8\tilde{T}} + O\left[\left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^4\right] . \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

und die Eigenvektoren in $O[\tilde{T}^2]$ sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \psi_1^{(u)} &= N^{(u)} \left[\left(1 + \frac{1}{4\tilde{T}}\right) |da, u\rangle + \left(1 - \frac{1}{4\tilde{T}}\right) |b_1 b_2, u\rangle \right] \\ \psi_2^{(u)} &= N^{(u)} \left[-\left(1 - \frac{1}{4\tilde{T}}\right) |da, u\rangle + \left(1 + \frac{1}{4\tilde{T}}\right) |b_1 b_2, u\rangle \right] \\ \psi_3^{(g)} &= N_3^{(g)} \left[|da, g\rangle + \left(1 + \frac{1}{2\tilde{T}}\right) |b_1 b_2, g\rangle \right] \\ \psi_4^{(g)} &= N_4^{(g)} \left[-|da, g\rangle + \left(1 - \frac{1}{2\tilde{T}}\right) |b_1 b_2, g\rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

mit den ungeraden und geraden Normierungskonstanten

$$\begin{aligned} N^{(u)} &= \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{16 + \left(\frac{1}{T}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} + O\left[\left(\frac{1}{T}\right)^2\right] \\ N_{3/4}^{(g)} &= \frac{2}{\sqrt{8 \pm 4\frac{1}{T} + \left(\frac{1}{T}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 \mp \frac{1}{4}\frac{1}{T}\right) + O\left[\left(\frac{1}{T}\right)^2\right] . \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Die beiden geraden Eigenvektoren vereinfachen sich unter Berücksichtigung von $N_{3/4}^{(g)}$ und Vernachlässigung von Termen $O\left[\left(\frac{1}{T}\right)^2\right]$ zu

$$\begin{aligned} \psi_3(g) &= N^{(g)} \left[\left(1 - \frac{1}{4}\frac{1}{T}\right) |da, g\rangle + \left(1 + \frac{1}{4}\frac{1}{T}\right) |b_1 b_2, g\rangle \right] \\ \psi_4(g) &= N^{(g)} \left[-\left(1 + \frac{1}{4}\frac{1}{T}\right) |da, g\rangle + \left(1 - \frac{1}{4}\frac{1}{T}\right) |b_1 b_2, g\rangle \right] , \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

wobei

$$N^{(g)} = \frac{1}{\sqrt{2}} + O\left[\left(\frac{1}{T}\right)^2\right] \quad (\text{B.16})$$

Fall B: Grenzfall $\tilde{\varepsilon}_b \gg 1$ ($\tilde{\varepsilon} = 0$):

Die geraden und ungeraden Eigenwerte lauten dann

$$\begin{aligned} \tilde{E}_1^{(u)} &= \tilde{\varepsilon}_b - 1 + \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_b - 1} , & \tilde{E}_2^{(u)} &= -\frac{1}{\tilde{\varepsilon}_b - 1} \\ \tilde{E}_3^{(g)} &= \tilde{\varepsilon}_b + 1 + \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_b + 1} , & \tilde{E}_4^{(g)} &= -\frac{1}{\tilde{\varepsilon}_b + 1} . \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

und die dazugehörigen Eigenvektoren sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \psi_1^{(u)} &= N \left[\frac{1}{\tilde{\varepsilon}_b} |da, u\rangle + |b_1 b_2, u\rangle \right] , & \psi_2^{(u)} &= N \left[-|da, u\rangle + \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_b} |b_1 b_2, u\rangle \right] \\ \psi_3^{(g)} &= N \left[\frac{1}{\tilde{\varepsilon}_b} |da, u\rangle + |b_1 b_2, g\rangle \right] , & \psi_4^{(g)} &= N \left[-|da, u\rangle + \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_b} |b_1 b_2, g\rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

und die Normierungskonstante vereinfacht sich zu

$$N = \left[1 + \left(\frac{1}{\tilde{\varepsilon}_b}\right) \right]^{-\frac{1}{2}} . \quad (\text{B.19})$$

Anhang C

Rekursionsformeln zur elektronischen Kopplung

C.1 NNN-Wechselwirkung

Für die Determinante $\mathcal{F}_{N-1} = \det \mathbf{B}(1|N)$ (aus Abschnitt 8.2.2) läßt sich im Falle $t_b \neq 0$ und $t_{bb} \neq 0$ die Beziehung

$$\mathcal{F}_{N-1} = t_b \mathcal{F}_{N-2} - t_{bb} \Delta \varepsilon \mathcal{F}_{N-3} + t_{bb}^2 t_b \mathcal{F}_{N-4} - t_{bb}^4 \mathcal{F}_{N-5} \quad (\text{C.1})$$

herleiten, wobei

$$\mathcal{F}_{N-1} = \begin{vmatrix} t_b & \Delta \varepsilon_b & t_b & t_{bb} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t_{bb} & t_b & \Delta \varepsilon_b & t_b & t_{bb} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t_{bb} & t_b & \Delta \varepsilon_b & t_b & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & t_{bb} & t_b & \Delta \varepsilon_b & t_b \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t_{bb} & t_b & \Delta \varepsilon_b \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & t_{bb} & t_b \end{vmatrix} \quad (\text{C.2})$$

und

$$\mathcal{F}_0 \equiv 1 \quad , \quad \mathcal{F}_1 \equiv t_b \quad , \quad \mathcal{F}_2 \equiv \begin{vmatrix} t_b & \Delta \varepsilon_b \\ t_{bb} & t_b \end{vmatrix} = t_b^2 - \Delta \varepsilon_b t_{bb} \quad (\text{C.3})$$

$$\mathcal{F}_3 \equiv \begin{vmatrix} t_b & \Delta \varepsilon_b & t_b \\ t_{bb} & t_b & \Delta \varepsilon_b \\ 0 & t_{bb} & t_b \end{vmatrix} = t_b \mathcal{F}_2 - t_{bb} \Delta \varepsilon_b \mathcal{F}_1 + t_{bb}^2 t_b \mathcal{F}_0 \quad . \quad (\text{C.4})$$

Die Berechnung der Determinanten $\mathcal{D}_N = \det \mathbf{B}$ führt auf ein ein gekoppeltes System von Rekursionsbeziehungen mit drei verschiedenen Determinanten \mathcal{D}_N , \mathcal{L}_N und \mathcal{K}_N

$$\mathcal{D}_N = \Delta \varepsilon_b \mathcal{D}_{N-1} - t_b \mathcal{L}_{N-1} + t_{bb} \mathcal{K}_{N-1} \quad (\text{C.5})$$

$$\mathcal{L}_{N-1} = t_b \mathcal{D}_{N-2} - t_{bb} \mathcal{L}_{N-2} \quad (\text{C.6})$$

$$\mathcal{K}_{N-1} = t_b \mathcal{L}_{N-2} - \Delta \varepsilon_b t_{bb} \mathcal{D}_{N-3} + (t_{bb})^3 \mathcal{D}_{N-4} \quad , \quad (\text{C.7})$$

wobei die einzelnen Determinanten gegeben sind durch

$$\mathcal{D}_N = \det \mathbf{B} = \begin{vmatrix} \Delta\varepsilon_b & t_b & t_{bb} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_b & \Delta\varepsilon_b & t_b & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_{bb} & t_b & \Delta\varepsilon_b & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \Delta\varepsilon_b & t_b & t_{bb} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t_b & \Delta\varepsilon_b & t_b \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t_{bb} & t_b & \Delta\varepsilon_b \end{vmatrix}, \quad (\text{C.8})$$

$$\mathcal{L}_{N-1} = \begin{vmatrix} t_b & t_{bb} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_b & \Delta\varepsilon_b & t_b & t_{bb} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_{bb} & t_b & \Delta\varepsilon_b & t_b & t_{bb} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \Delta\varepsilon_b & t_b & t_{bb} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & t_b & \Delta\varepsilon_b & t_b \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & t_{bb} & t_b & \Delta\varepsilon_b \end{vmatrix} \quad (\text{C.9})$$

und

$$\mathcal{K}_{N-1} = \begin{vmatrix} t_b & t_{bb} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \Delta\varepsilon_b & t_b & t_{bb} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_{bb} & t_b & \Delta\varepsilon_b & t_b & t_{bb} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \Delta\varepsilon_b & t_b & t_{bb} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & t_b & \Delta\varepsilon_b & t_b \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & t_{bb} & t_b & \Delta\varepsilon_b \end{vmatrix}. \quad (\text{C.10})$$

Die Anfangsbedingungen des Rekursionssystems (C.7) ergeben sich zu

$$\mathcal{D}_0 = 1, \quad \mathcal{L}_0 = 0 \quad (\text{C.11})$$

$$\mathcal{K}_0 = 0, \quad \mathcal{K}_1 = 0, \quad \mathcal{K}_2 = t_b \mathcal{L}_1 - \Delta\varepsilon_b t_{bb} \mathcal{D}_0 \quad (\text{C.12})$$

$$\mathcal{D}_{<0} = \mathcal{L}_{<0} = \mathcal{K}_{<0} = 0 \quad . \quad (\text{C.13})$$

C.2 NN-Wechselwirkung

Für den Spezialfall $t_{bb} = 0$, d.h. im Fall reiner NN-Wechselwirkungen, vereinfachen sich die Rekursionsbeziehungen zu

$$\mathcal{F}_{N-1} = t_b \mathcal{F}_{N-2} \quad (\text{C.14})$$

$$\mathcal{D}_N = \Delta\varepsilon_b \mathcal{D}_{N-1} - t_b^2 \mathcal{D}_{N-2} \quad . \quad (\text{C.15})$$

Gl. (C.14) stellt eine homogene lineare Differenzgleichung 1. Ordnung und (C.15) eine homogene lineare Differenzgleichung 2. Ordnung dar. Die Anfangsbedingungen für die beiden Rekursionsbeziehungen lauten $\mathcal{F}_0 = t_b$ sowie $\mathcal{D}_0 = 1$ und $\mathcal{D}_1 = \Delta\varepsilon_b$.

Anhang D

Lösung der Differenzgleichungen

Zur geschlossenen Berechnung der Determinanten \mathcal{F}_{N-1} bzw. \mathcal{D}_N sind lineare homogene Differenzgleichungen bzw. Systeme von linearen Differenzgleichungen 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten zu lösen.

Zunächst werden zwei literaturbekannte Lösungsverfahren [53, 94] für Differenzgleichungssysteme angegeben und diese dann auf das Brückensystem mit NNN- und NN-Wechselwirkung angewandt.

D.1 Lineare homogene Differenzgleichungen mit konstanten Koeffizienten

Die lineare homogene Differenzgleichung n -ter Ordnung mit konstanten Koeffizienten a_i lautet in Normalform [94]¹

$$y_{k+n} + a_{n-1} y_{k+n-1} + \dots + a_1 y_{k+1} + a_0 y_k = 0 \quad , \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad . \quad (\text{D.1})$$

Ihr charakteristisches Polynom $p[\lambda]$ ist gegeben durch

$$p[\lambda] = \lambda^n + a_{n-1} \lambda^{n-1} + \dots + a_1 \lambda + a_0 \quad (\text{D.2})$$

und besitzt nach dem Fundamentalsatz der Algebra [8] n Wurzeln $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$. Die Lösungen λ_i können reelle oder komplexe Zahlen sein, wobei komplexe Wurzeln für reelle Konstanten a_i immer in konjugiert komplexen Paaren auftreten.

Die allgemeine Lösung von (D.1) kann angegeben werden als [53]

$$y_k = \sum_{i=1}^d a_i \sum_{j=0}^{m_i-1} c_j k^j \lambda_i^k \quad , \quad (\text{D.3})$$

d gibt die Zahl der verschiedenen Wurzeln von Gl. (D.2) an und m_i deren Multiplizität. Die Koeffizienten $A_{ij} := a_i c_j$ werden durch die n Anfangsbedingungen y_0, y_1, \dots, y_{n-1} der Differenzgleichung (D.1) festgelegt.

¹Es wird im folgenden nur der Lösungsweg ohne Beweise dargestellt. Für eine detaillierte Behandlung von Differenzgleichung sei auf die entsprechende mathematische Fachliteratur [53, 94] hingewiesen.

D.2 Lineare Differenzgleichungssysteme 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten

Jede homogene Differenzgleichung n -ter Ordnung (D.1) kann durch die Substitution

$$y_1(k) := y_k, \quad y_2(k) := y_1(k+1) = y(k+1), \quad \dots, \quad y_n(k) := y_{n-1}(k+1) = y(k+n-1), \quad (\text{D.4})$$

als ein homogenes lineares Differenzgleichungssystem 1. Ordnung dargestellt werden

$$\mathbf{y}(k+1) = \mathbf{M} \cdot \mathbf{y}(k), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{D.5})$$

mit der $n \times n$ -Matrix

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & \dots & M_{1n} \\ M_{21} & M_{22} & \dots & M_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{n1} & M_{n2} & \dots & M_{nn} \end{pmatrix} \quad (\text{D.6})$$

und dem Spaltenvektor

$$\mathbf{y}(k) = \begin{pmatrix} y_1(k) \\ y_2(k) \\ \vdots \\ y_n(k) \end{pmatrix} \quad (\text{D.7})$$

Die allgemeine Lösung des Systems linear homogener Differenzgleichungen 1. Ordnung ist gegeben durch den Ausdruck

$$\mathbf{y}(k) = \mathbf{M}^k \mathbf{y}(0), \quad (\text{D.8})$$

wobei $\mathbf{y}(0)$ durch die Anfangsbedingungen festgelegt wird. Zur Bildung der k -ten Potenz von \mathbf{M} empfiehlt es sich, durch eine Ähnlichkeitstransformation mittels einer Transformationsmatrix \mathbf{A} die Diagonalmatrix \mathbf{D} zu bestimmen

$$\mathbf{D} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{M} \mathbf{A} \quad (\text{D.9})$$

und durch

$$\mathbf{M}^k = \mathbf{A} \mathbf{D}^k \mathbf{A}^{-1} \quad (\text{D.10})$$

die gewünschte Potenz von \mathbf{M} zu bilden.

Eine weitere elegante Methode zur Potenzbildung einer Matrix, auf die im nachfolgenden zurückgegriffen wird, führt mit Hilfe des Satzes von Cayley-Hamilton [136, 94] auf die Beziehung

$$\mathbf{M}^k = a_0 \mathbf{I} + a_1 \mathbf{M}^1 + a_2 \mathbf{M}^2 + \dots + a_{n-1} \mathbf{M}^{n-1}, \quad (\text{D.11})$$

wobei die Koeffizienten a_i mit Hilfe der Eigenwerte λ_i von \mathbf{M} eine eindeutige Lösung des Gleichungssystems darstellen, dessen n Gleichungen wie folgt gegeben sind.

i) λ_i ist einfacher Eigenwert:

$$\lambda_i^k = a_0 + a_1 \lambda_i + a_2 \lambda_i^2 + \cdots + a_{n-2} \lambda_i^{n-1} \quad (\text{D.12})$$

ii) λ_s ist r-facher Eigenwert ($1 < r \leq n$):

$$\begin{aligned} \lambda_s^k &= a_0 + a_1 \lambda_s + a_2 \lambda_s^2 + \cdots + a_{n-2} \lambda_s^{n-1} \\ k \lambda_s^{k-1} &= a_1 \lambda_s + 2a_2 \lambda_s^2 + \cdots + (n-1)a_{n-1} \lambda_s^{n-2} \\ &\dots \\ k(k-1)\cdots(k-r+2) \lambda_s^{k-r+1} &= \\ &(r-1)\cdots 2 a_{s-1} + \cdots + (n-1)\cdots(n-r+1)a_{n-1} \lambda_s^{n-r} \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

D.3 NNN-Wechselwirkung

D.3.1 Berechnung von \mathcal{F}_{N-1}

Die Berechnung der Determinante $\mathcal{F}_{N-1} = \det \mathbf{B}(1|N)$ führt auf eine lineare homogene Rekursionsgleichung 4. Ordnung (Gl. (C.1)), die folgendes charakteristisches Polynom besitzt

$$\tilde{\lambda}^4 - \tilde{\lambda}^3 + \tilde{t}_{bb} \Delta \tilde{\varepsilon}_b \tilde{\lambda}^2 - (\tilde{t}_{bb})^2 \tilde{\lambda} + (\tilde{t}_{bb})^4 = 0 \quad (\text{D.14})$$

mit den Abkürzungen $\tilde{\lambda} = \frac{\lambda}{t_b}$, $\tilde{t}_{bb} = \frac{t_{bb}}{t_b}$ und $\Delta \tilde{\varepsilon}_b = \frac{\Delta \varepsilon_b}{t_b}$. Die Lösungen von Gl. (D.14) können angegeben werden als [65]

$$\tilde{\lambda}_{1/2} = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \sqrt{\xi} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt[4]{\xi}} \sqrt{\sqrt{\xi} \left(1 - 2\tilde{t}_{bb} \Delta \tilde{\varepsilon}_b - 4(\tilde{t}_{bb})^2\right) + \xi} \quad (\text{D.15})$$

$$\tilde{\lambda}_{3/4} = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \sqrt{\xi} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt[4]{\xi}} \sqrt{\sqrt{\xi} \left(1 - 2\tilde{t}_{bb} \Delta \tilde{\varepsilon}_b - 4(\tilde{t}_{bb})^2\right) - \xi} \quad , \quad (\text{D.16})$$

wobei die Akürzung $\xi = 1 - 4\tilde{t}_{bb} \Delta \tilde{\varepsilon}_b + 8(\tilde{t}_{bb})^2$ gewählt wurde. $\xi = 0$ entspricht dem Fall, daß die Tunnelenergie E_t genau auf der unteren Bandkante der Brücke (im ∞ -Limes) liegt, wohingegen $\xi < 0$ bzw. $\xi > 0$ den Fall beschreiben, bei dem sich E_t außerhalb bzw. innerhalb des Brückenenergiebandes befindet. Das Lösungsverhalten von \mathcal{F}_{N-1} hängt vom Lösungsspektrum von $\tilde{\lambda}_i$ ab. Es ist sinnvoll, eine Fallunterscheidung bezüglich der dimensionslosen Größe ξ durchzuführen

$\xi > 0$:

Dies ist äquivalent zur Parameterkonstellation $\Delta \tilde{\varepsilon}_b < \frac{1+8(\tilde{t}_{bb})^2}{4|\tilde{t}_{bb}|}$. Die Wurzeln $\tilde{\lambda}_i$ lassen sich dann vereinfachen zu

$$\tilde{\lambda}_{1/2} = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \sqrt{\xi} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \sqrt{\left(1 - 2\tilde{t}_{bb} \Delta \tilde{\varepsilon}_b - 4(\tilde{t}_{bb})^2\right) + \sqrt{\xi}} \quad (\text{D.17})$$

$$\tilde{\lambda}_{3/4} = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \sqrt{\xi} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \sqrt{\left(1 - 2\tilde{t}_{bb} \Delta \tilde{\varepsilon}_b - 4(\tilde{t}_{bb})^2\right) - \sqrt{\xi}} \quad (\text{D.18})$$

Die Größe $\Xi := \left(1 - 2\tilde{t}_{bb} \Delta\tilde{\varepsilon}_b \pm 4(\tilde{t}_{bb})^2\right) - \sqrt{\xi}$ in Gl. (D.18) kann dabei Werte $<, =, > 0$ annehmen, d.h. das Lösungsspektrum von $\tilde{\lambda}_i$ kann aus zwei Paaren konjugiert komplexer Wurzeln ($\Xi < 0$), zwei reellen Wurzeln zweiter Ordnung ($\Xi = 0$) oder aus vier reellen Wurzeln ($\Xi > 0$) bestehen.

$\xi = \mathbf{0}$:

Für diesen Spezialfall sind die Wurzeln von Gl. (D.14) von zweiter Ordnung und reell. Sie nehmen unter Berücksichtigung von $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = \frac{1+8(\tilde{t}_{bb})^2}{4\tilde{t}_{bb}}$ die einfache Form

$$\tilde{\lambda}_{1/2} = \frac{1}{4} \pm \frac{1}{4} \sqrt{1 - 16(\tilde{t}_{bb})^2} \quad (\text{D.19})$$

an.

$\xi < \mathbf{0}$:

Dann ist $\Delta\tilde{\varepsilon}_b > \frac{1+8(\tilde{t}_{bb})^2}{4|\tilde{t}_{bb}|}$ und es treten zwei Paare von konjugiert komplexen Wurzeln $\lambda_{1/2}$ bzw. $\lambda_{3/4}$ auf.

Geschlossene analytische Lösung von \mathcal{F}_{N-1}

Die geschlossene Lösung von \mathcal{F}_{N-1} läßt sich gemäß Lösungsformel (D.3), je nach Eigenwertspektrum von \mathcal{F}_{N-1} , unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen (C.4), angeben als

i) vier reelle Wurzeln 1. Ordnung

$$\mathcal{F}_{N-1} = c_1 \lambda_1^{N-1} + c_2 \lambda_2^{N-1} + c_3 \lambda_3^{N-1} + c_4 \lambda_4^{N-1} \quad (\text{D.20})$$

mit den Entwicklungskoeffizienten

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 \\ \lambda_1^2 & \lambda_2^2 & \lambda_3^2 & \lambda_4^2 \\ \lambda_1^3 & \lambda_2^3 & \lambda_3^3 & \lambda_4^3 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathcal{F}_0 \\ \mathcal{F}_1 \\ \mathcal{F}_2 \\ \mathcal{F}_3 \end{pmatrix} \quad (\text{D.21})$$

ii) zwei reelle Wurzeln 2. Ordnung

$$\mathcal{F}_{N-1} = (c_1 + c_2(N-1)) \lambda_1^{N-1} + (c_3 + c_4(N-1)) \lambda_2^{N-1} \quad (\text{D.22})$$

mit

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ \lambda_1 & \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_2 \\ \lambda_1^2 & 2\lambda_1^2 & \lambda_2^2 & 2\lambda_2^2 \\ \lambda_1^3 & 3\lambda_1^3 & \lambda_2^3 & 3\lambda_2^3 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathcal{F}_0 \\ \mathcal{F}_1 \\ \mathcal{F}_2 \\ \mathcal{F}_3 \end{pmatrix} \quad (\text{D.23})$$

iii) zwei Paar konjugiert komplexer Wurzeln

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{N-1} = & c_1 r_1^{N-1} \cos[(N-1)\Phi_1] + c_2 r_1^{N-1} \sin[(N-1)\Phi_1] \\ & + c_1 r_2^{N-1} \cos[(N-1)\Phi_2] + c_2 r_2^{N-1} \sin[(N-1)\Phi_2] \end{aligned} \quad (\text{D.24})$$

mit

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ r_1 \cos(\Phi) & r_1 \sin(\Phi) & r_2 \cos(\Phi_2) & r_2 \sin(\Phi_2) \\ r_1^2 \cos(2\Phi) & r_1^2 \sin(2\Phi) & r_2^2 \cos(2\Phi_2) & r_2^2 \sin(2\Phi_2) \\ r_1^3 \cos(3\Phi) & r_1^3 \sin(3\Phi) & r_2^3 \cos(3\Phi_2) & r_2^3 \sin(3\Phi_2) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathcal{F}_0 \\ \mathcal{F}_1 \\ \mathcal{F}_2 \\ \mathcal{F}_3 \end{pmatrix} \quad (\text{D.25})$$

wobei die Moivresche Darstellung der komplexen Wurzeln $\lambda_{1/2} = r_1 (\cos(\Phi_1) \pm \sin(\Phi_1))$ und $\lambda_{3/4} = r_2 (\cos(\Phi_2) \pm \sin(\Phi_2))$ gewählt wurde ($r_i = \sqrt{[\text{Re}(\lambda_i)]^2 + [\text{Im}(\lambda_i)]^2}$ und $\Phi_i = \arctan \frac{\text{Im}(\lambda_i)}{\text{Re}(\lambda_i)}$).

Näherungsformeln für \mathcal{F}_{N-1}

Für kleine NNN-Wechselwirkungen, d.h. für $\tilde{t}_{bb} \ll 1$, können in guter Näherung Terme $O(\tilde{t}_{bb}^2)$ in der Rekursionsformel (C.1) vernachlässigt werden, und es resultiert eine Rekursionsrelation zweiter Ordnung, deren charakteristisches Polynom die Lösung

$$\tilde{\lambda}_{1/2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b}}{2} \quad (\text{D.26})$$

besitzt. Zur Berechnung der Näherungslösungen von \mathcal{F}_{N-1} ist das Vorzeichen der Diskriminante $D_F = 1 - 4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b$ zu beachten und die Anfangsbedingungen $\mathcal{F}_0 = 1$ sowie $\mathcal{F}_1 = t_b$ zu berücksichtigen. Es wird im folgenden jeweils der Lösungsansatz sowie die analytische geschlossene Lösung angegeben.

$D_F > 0$:

$$\mathcal{F}_{N-1} = c_1 \lambda_1^{N-1} + c_2 \lambda_2^{N-1}, \quad \lambda_{1/2} \text{ reell} \quad (\text{D.27})$$

$$\mathcal{F}_{N-1} = \frac{1}{2} \left(\frac{t_b}{2}\right)^{N-1} \frac{\left(1 + \sqrt{1 - 4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b}\right)^{N-1} - \left(1 - \sqrt{1 - 4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b}\right)^{N-1}}{\sqrt{1 - 4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b}} \quad (\text{D.28})$$

$D_F = 0$:

$$\mathcal{F}_{N-1} = (c_1 + c_2^N) \lambda^N, \quad \lambda \text{ zweifach entartet} \quad (\text{D.29})$$

$$\mathcal{F}_{N-1} = 2 \left(\frac{t_b}{2}\right)^{N-1} \quad (\text{D.30})$$

$D_F < 0$:

$$\mathcal{F}_{N-1} = c_1 r^{N-1} \cos[(N-1)\Phi] + c_2 r^N \sin(N\Phi), \quad \lambda_{1/2} = r (\cos \Phi \pm i \sin \Phi) \quad (\text{D.31})$$

$$\mathcal{F}_{N-1} = (t_b)^{N-1} (\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b)^{\frac{N-1}{2}} \left\{ \cos[(N-1)\Phi] + \frac{\sin[(N-1)\Phi]}{\sqrt{4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b - 1}} \right\}, \quad (\text{D.32})$$

wobei die Abkürzung $\Phi \equiv \arctan \sqrt{4\tilde{t}_{bb}\Delta\tilde{\varepsilon}_b - 1}$ eingeführt wurde.

D.3.2 Berechnung von \mathcal{D}_N

Mittels der Ummumerierung und -bezeichnung

$$y_1(k) := \mathcal{D}_{N-4}, y_2(k) := \mathcal{D}_{N-3}, y_3(k) := \mathcal{D}_{N-2}, y_4(k) := \mathcal{D}_{N-1}, y_5(k) := \mathcal{L}_{N-2}, \quad (\text{D.33})$$

kann das homogene Differenzgleichungssystem höherer Ordnung (C.11),(C.12),(C.13) umgeschrieben werden zu einem homogenen System von Differenzgleichungen 1. Ordnung

$$\mathbf{y}(k+1) = \mathbf{M} \mathbf{y}(k)$$

$$\begin{pmatrix} y_1(k+1) \\ y_2(k+1) \\ y_3(k+1) \\ y_4(k+1) \\ y_5(k+1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ t_{bb}^4 & -\Delta\tilde{\varepsilon}_b t_{bb}^2 & -t_b^2 & \Delta\tilde{\varepsilon}_b & 2t_b t_{bb} \\ 0 & 0 & t_b & 0 & -t_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1(k) \\ y_2(k) \\ y_3(k) \\ y_4(k) \\ y_5(k) \end{pmatrix} \quad (\text{D.34})$$

Zur Berechnung der Lösung von (D.34) ist nach Gl. (D.8) die 5.te Potenz der Matrix \mathbf{M} zu bilden. Dazu werden zunächst die Eigenwerte von \mathbf{M} berechnet. Die Säkulargleichung $\det(\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I})$ führt auf die charakteristische Gleichung

$$\tilde{\lambda}^5 + (\tilde{t}_{bb} - \Delta\tilde{\varepsilon}_b) \tilde{\lambda}^4 + (1 - \Delta\tilde{\varepsilon}_b \tilde{t}_{bb}) \tilde{\lambda}^3 + (\tilde{t}_{bb}^2 \Delta\tilde{\varepsilon}_b - \tilde{t}_{bb}) \tilde{\lambda}^2 + \tilde{t}_{bb}^3 (\Delta\tilde{\varepsilon}_b - \tilde{t}_{bb}) \tilde{\lambda} - \tilde{t}_{bb}^5 = 0 \quad (\text{D.35})$$

mit den skalierten Größen $\tilde{\lambda} = \frac{\lambda}{t_b}$, $\tilde{t}_{bb} = \frac{t_{bb}}{t_b}$ und $\Delta\tilde{\varepsilon}_b = \frac{\Delta\varepsilon_b}{t_b}$. Die Wurzeln von (D.35) ergeben sich zu²

$$\tilde{\lambda}_1 = \tilde{t}_{bb} \quad (\text{D.36})$$

$$\tilde{\lambda}_{2/3} = -\frac{\tilde{t}_{bb}}{2} + \frac{\Delta\tilde{\varepsilon}_b}{4} + \frac{\tilde{w}}{4} \pm \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{1}{\sqrt[4]{\tilde{w}}} \left[\left(-4\tilde{t}_{bb}^2 + \Delta\tilde{\varepsilon}_b^2 + 4 \right) \sqrt{\tilde{w}} - 8\tilde{t}_{bb}^3 - 4\Delta\tilde{\varepsilon}_b \tilde{t}_{bb}^2 + 8\tilde{t}_{bb} + 2\tilde{t}_{bb} \Delta\tilde{\varepsilon}_b^2 - 4\Delta\tilde{\varepsilon}_b + \Delta\tilde{\varepsilon}_b^3 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{D.37})$$

$$\tilde{\lambda}_{4/5} = -\frac{\tilde{t}_{bb}}{2} + \frac{\Delta\tilde{\varepsilon}_b}{4} - \frac{\tilde{w}}{4} \pm \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{1}{\sqrt[4]{\tilde{w}}} \left[\left(-4\tilde{t}_{bb}^2 + \Delta\tilde{\varepsilon}_b^2 + 4 \right) \sqrt{\tilde{w}} - \left(-8\tilde{t}_{bb}^3 - 4\Delta\tilde{\varepsilon}_b \tilde{t}_{bb}^2 + 8\tilde{t}_{bb} + 2\tilde{t}_{bb} \Delta\tilde{\varepsilon}_b^2 - 4\Delta\tilde{\varepsilon}_b + \Delta\tilde{\varepsilon}_b^3 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{D.38})$$

mit $\tilde{w} := (\Delta\tilde{\varepsilon}_b + 2\tilde{t}_{bb})^2 - 4$. Unabhängig von der Parameterwahl besitzt die charakteristische Gleichung (D.35) immer den reellen Eigenwert \tilde{t}_{bb} . Das übrige Spektrum hängt vom Vorzeichen von \tilde{w} ab, das angibt, ob die Tunnelenergie E_t innerhalb ($\tilde{w} < 0$) oder außerhalb ($\tilde{w} > 0$) des Brückenbandes liegt, wobei dies unabhängig von der Größe von \tilde{t}_{bb} gilt!

Die Lösungen von \mathcal{D}_N führen nach Abschnitt D.2 auf längliche Ausdrücke, weswegen im folgenden eine Beschränkung auf die Näherungsformeln für $O(\tilde{t}_{bb}^2)$ erfolgt.

²Der Wert $\tilde{w} = 0$ (d.h. die Tunnelenergie E_t liegt exakt auf der Bandkante) ergibt eine Wurzel 2. Ordnung und ist gesondert zu betrachten.

Näherungsformel für \mathcal{D}_N

Die Rekursionsgleichungen (C.5),(C.6),(C.7) lassen sich unter Vernachlässigung von Termen $O(\tilde{t}_{bb}^2)$ vereinfachen zu

$$\mathcal{D}_N = \Delta\varepsilon_b \mathcal{D}_{N-1} - t_b^2 \mathcal{D}_{N-2} + 2 t_b t_{bb} \mathcal{L}_{N-2} \quad (\text{D.39})$$

$$\mathcal{L}_{N-1} = t_b \mathcal{D}_{N-2} - t_{bb} \mathcal{L}_{N-2} \quad (\text{D.40})$$

was zu folgendem Differenzengleichungssystem führt

$$\begin{pmatrix} y_1(k+1) \\ y_2(k+1) \\ y_3(k+1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -t_b^2 & \Delta\varepsilon_b & 2 t_b t_{bb} \\ t_b & 0 & -t_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1(k) \\ y_2(k) \\ y_3(k) \end{pmatrix} \quad (\text{D.41})$$

mit den Abkürzungen

$$y_1(k) := \mathcal{D}_{N-2}, y_2(k) := \mathcal{D}_{N-1}, y_3(k) := \mathcal{L}_{N-2} \quad k = -2, -1, 0, 1, \dots \quad (\text{D.42})$$

sowie den Anfangsbedingungen

$$y_1(-2) = 1(= \mathcal{D}_{N=0}), y_1(-1) = y_2(-2) = \Delta\varepsilon_b(= \mathcal{D}_{N=1}), y_3(-2) = 0(= \mathcal{L}_{N=0}) \quad . \quad (\text{D.43})$$

Die charakteristische Gleichung von (D.42)

$$\tilde{\lambda}^3 + (-\Delta\tilde{\varepsilon}_b + \tilde{t}_{bb}) \tilde{\lambda}^2 + (1 - \Delta\tilde{\varepsilon}_b \tilde{t}_{bb}) \tilde{\lambda} - \tilde{t}_{bb} = 0 \quad (\text{D.44})$$

besitzt nach der Cardanischen Lösungsformel folgende Wurzeln

$$\tilde{\lambda}_1 = u + v, \tilde{\lambda}_2 = s_1 u + s_2 v, \tilde{\lambda}_3 = s_2 u + s_1 v \quad (\text{D.45})$$

mit den Abkürzungen

$$u = \sqrt[3]{-q + \sqrt{q^2 + p^3}}, v = \sqrt[3]{-q - \sqrt{q^2 + p^3}}, s_{1/2} = -\frac{1}{2} \pm i \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (\text{D.46})$$

$$p = \frac{1}{3} [1 - \Delta\tilde{\varepsilon}_b \tilde{t}_{bb} - (\Delta\tilde{\varepsilon}_b + \tilde{t}_{bb})^2] \quad (\text{D.47})$$

$$q = \frac{1}{3} \left[-\frac{1}{9} \Delta\tilde{\varepsilon}_b^3 - \frac{1}{6} \Delta\tilde{\varepsilon}_b^2 \tilde{t}_{bb} + \frac{1}{6} \Delta\tilde{\varepsilon}_b \tilde{t}_{bb}^2 + \frac{1}{9} \tilde{t}_{bb}^3 \frac{1}{2} \Delta\tilde{\varepsilon}_b - 2\tilde{t}_{bb} \right] \quad (\text{D.48})$$

Das Lösungsspektrum wird durch die Diskriminate D_D bestimmt

$$\begin{aligned} D_D &= q^2 + p^3 \\ &= \frac{1}{9} \left[\left(-\frac{1}{12} \Delta\tilde{\varepsilon}_b^2 - \frac{1}{3} \right) \tilde{t}_{bb}^4 + \left(-\frac{1}{6} \Delta\tilde{\varepsilon}_b^2 - \frac{1}{3} \right) \Delta\tilde{\varepsilon}_b \tilde{t}_{bb}^3 \right. \\ &\quad \left. + \left(-\frac{1}{12} \Delta\tilde{\varepsilon}_b^4 + \frac{7}{6} \Delta\tilde{\varepsilon}_b^2 - \frac{11}{3} \right) \tilde{t}_{bb}^2 + \left(\frac{1}{2} \Delta\tilde{\varepsilon}_b^2 - \frac{7}{3} \right) \Delta\tilde{\varepsilon}_b \tilde{t}_{bb} - \frac{1}{12} \Delta\tilde{\varepsilon}_b^2 + \frac{1}{3} \right] \end{aligned} \quad (\text{D.49})$$

und kann im vorliegenden Fall die Werte $D_D >, <, = 0$ annehmen, d.h. das Lösungsspektrum ist qualitativ bestimmt durch eine reelle und zwei komplexe Wurzeln ($D_D > 0$) oder drei

verschiedene reelle Wurzeln ($D_D < 0$) oder einer reellen Dreifachwurzel ($D_D = 0, p = q = 0$) bzw. einer reellen Doppelwurzel und einer einfachen reellen Wurzel ($D_D = 0, p^3 = -q^2 \neq 0$).

i) drei reelle Wurzeln 1. Ordnung ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$)

Die Koeffizienten a_i werden in diesem Fall aus dem Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} \lambda_1^k \\ \lambda_2^k \\ \lambda_3^k \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & \lambda_1^1 & \lambda_1^2 \\ 1 & \lambda_2^1 & \lambda_2^2 \\ 1 & \lambda_3^1 & \lambda_3^2 \end{pmatrix}}_{:=\mathbf{\Lambda}} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (\text{D.50})$$

berechnet

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\det(\mathbf{\Lambda})} \begin{pmatrix} \lambda_2 \lambda_3 (\lambda_3 - \lambda_2) & \lambda_2^2 - \lambda_3^2 & \lambda_3 - \lambda_2 \\ \lambda_1 \lambda_3 (\lambda_1 - \lambda_3) & \lambda_3^2 - \lambda_1^2 & \lambda_1 - \lambda_3 \\ \lambda_1 \lambda_2 (\lambda_2 - \lambda_1) & \lambda_1^2 - \lambda_2^2 & \lambda_2 - \lambda_1 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \lambda_1^k \\ \lambda_2^k \\ \lambda_3^k \end{pmatrix} \quad (\text{D.51})$$

mit

$$\det(\mathbf{\Lambda}) = \lambda_1(\lambda_2^2 - \lambda_3^2) + \lambda_2(\lambda_1^2 - \lambda_3^2) + \lambda_3(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) \quad , \quad (\text{D.52})$$

und es ergibt sich unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen (D.43) die homogene Lösung des Differenzgleichungssystems (D.40)

$$\begin{pmatrix} y_1(k) \\ y_2(k) \\ y_3(k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_0 + \Delta\varepsilon_b a_1 + (\Delta\varepsilon_b^2 - t_b^2) a_2 \\ \Delta\varepsilon_b a_0 + (\Delta\varepsilon_b^2 - t_b^2) a_1 + [2t_b^2(t_{bb} - \Delta\varepsilon_b) + \Delta\varepsilon_b^3] a_2 \\ t_b a_1 + t_b(\Delta\varepsilon_b - t_{bb}) a_2 \end{pmatrix} \quad (\text{D.53})$$

i) eine reelle (λ_1) und zwei konjugiert komplexe Wurzeln ($\lambda_{2/3}$)

Drückt man die beiden konjugiert komplexen Wurzeln in Polardarstellung aus $\lambda_{2/3} = \lambda_r \pm i \lambda_i = \lambda(\cos \Phi \pm i \sin \Phi)$ (mit $\lambda = \sqrt{\lambda_r^2 + \lambda_i^2}$ und $\Phi = \arctan\left(\frac{\lambda_i}{\lambda_r}\right)$), so resultiert folgende Bestimmungsgleichung für die Entwicklungskoeffizienten a_i

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \lambda_1^1 & \lambda_1^2 \\ 1 & \lambda \cos \Phi & \lambda^2 \cos 2\Phi \\ 1 & \lambda \sin \Phi & \lambda^2 \sin 2\Phi \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \lambda_1^k \\ \lambda \cos k\Phi \\ \lambda \sin k\Phi \end{pmatrix} \quad (\text{D.54})$$

bzw.

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\det(\mathbf{\Lambda})} \times \begin{pmatrix} \lambda^3 \sin \Phi & -\lambda_1 \lambda^2 \sin 2\Phi + \lambda_1^2 \lambda \sin \Phi & \lambda_1 \lambda^2 \cos 2\Phi - \lambda_1^2 \lambda \sin \Phi \\ -\lambda^2 \sin 2\Phi & \lambda^2 \sin 2\Phi & -\lambda^2 \cos 2\Phi + \lambda_1^2 \\ \lambda \sin \Phi & -\lambda \sin \Phi & \lambda \cos \Phi - \lambda_1 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \lambda_1^k \\ \lambda^k \cos k\Phi \\ \lambda^k \sin k\Phi \end{pmatrix} \quad (\text{D.55})$$

mit

$$\det(\lambda) = \lambda_3(\lambda^2 + \lambda_1^2) \sin \Phi - \lambda^2 \lambda_1 \sin 2\Phi \quad . \quad (\text{D.56})$$

Die homogene Lösung ist wiederum durch Gl. (D.53) gegeben.

D.4 NN-Wechselwirkung

Die Lösung der Rekursionsbeziehung (C.14) ist gegeben durch

$$\mathcal{F}_{N-1} = t_b^{N-1} \quad , \quad (\text{D.57})$$

und die beiden Lösungen des charakteristischen Polynoms der Rekursionsformel (C.15) lauten

$$\lambda_{1/2} = \frac{\Delta\varepsilon_b}{2} \pm \frac{\sqrt{(\Delta\varepsilon_b)^2 - 4t_b^2}}{2} \quad (\text{D.58})$$

Das Lösungsverhalten der beiden Wurzeln wird durch die Diskriminante $D_D = \sqrt{(\Delta\varepsilon_b)^2 - 4t_b^2}$ festgelegt. Es sind die drei Fälle $D_D > 0$, $D_D = 0$ sowie $D_D < 0$ zu unterscheiden und die Anfangsbedingungen $D_0 = 1$ und $D_1 = \Delta\varepsilon_b$ zu berücksichtigen. Die Berechnung von D_N erfolgt analog zum NNN-Fall und ist in Abschnitt 8.2.2, Gl. (8.14), explizit angegeben und diskutiert.

Anhang E

Matrixelemente der Greenschen Funktionen

E.1 Lineare Kette mit zyklischen Randbedingungen

Die lineare Kette mit zyklischen Randbedingungen besitzt die Dispersionsrelation

$$E_k := E(k) = \varepsilon_b + 2t_b \cos\left(\frac{k\pi}{N}\right) \quad \text{mit } k = 1, \dots, N. \quad (\text{E.1})$$

Für $N \rightarrow \infty$ kann von der Summation \sum_k zur Integration über die 1. Brillouinzone $\int_{1.BZ} dk$ übergegangen werden

$$G_{mn}(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk \frac{e^{ik(m-n)}}{z - \varepsilon_b - 2t_b \cos\left(\frac{k\pi}{N}\right)}. \quad (\text{E.2})$$

Das Integral läßt sich mit Hilfe des Residuensatzes [12] auswerten. Man erhält¹

$$G_{mn}^{\pm}(E) = \frac{1}{B} \frac{\mp i}{\sqrt{1-x^2}} \left(-x \mp i\sqrt{1-x^2}\right)^{|m-n|} \quad \text{für } x \in [-1, +1] \quad (\text{E.3})$$

$$G_{mn}(E) = \frac{1}{B} \frac{\pm 1}{\sqrt{x^2-1}} \left(-x \mp \sqrt{x^2-1}\right)^{|m-n|} \quad \text{für } x < -1 \text{ bzw. } x > +1 \quad (\text{E.4})$$

$B = 2t_b$ bezeichnet die halbe Bandbreite und $x = \frac{\varepsilon_b - E}{B}$ ist ein dimensionsloser Parameter für die Energie.

E.2 Zusammengesetzte Systeme

Mit Hilfe des Lifshitz-Formalismus (Abschnitt 3.1) werden die relevanten Matrixelemente der Greenschen Funktion berechnet.

¹ $G_{mn}^{\pm}(E)$ bezeichnet die retardierte bzw. avancierte Greensche Funktion. In der vorliegenden Arbeit wurde die retardierte Variante gewählt.

E.2.1 Dyadensystem

Für das Dyadensystem (Donor-Brücke- bzw. Brücke-Akzeptor-System) aus Abschnitt führt die Imaginärteilbildung auf

$$\text{Im}(g_{dd}) = -\frac{\Gamma_d(E)}{[E - \varepsilon_d - \Pi_d(E)]^2 + [\Gamma_d(E)]^2} \quad (\text{E.5})$$

$$\text{Im}(g_{aa}) = -\frac{\Gamma_a(E)}{[E - \varepsilon_a - \Pi_a(E)]^2 + [\Gamma_a(E)]^2} \quad (\text{E.6})$$

mit

$$\begin{aligned} \Gamma_d(E) &= t_d^2 \text{Im}(g_{11}) \quad \text{bzw.} \quad \Gamma_a(E) = t_a^2 \text{Im}(g_{NN}) \\ \Pi_d(E) &= t_d^2 \text{Re}(g_{11}) \quad \text{bzw.} \quad \Pi_a(E) = t_a^2 \text{Re}(g_{NN}) \quad . \end{aligned}$$

Die diagonalen Matrixelemente g_{ii} ($i = 1, N$) sind durch (E.4) gegeben.

E.2.2 Triadensystem

Der Imaginärteil der Matrixelemente g_{dd} bzw. g_{ad} ist für das Triadensystem bei lokaler Ankopplung des Donor- bzw. Akzeptorzustandes $|d\rangle$ bzw. $|a\rangle$ an die Brückenzustände $|b_1\rangle$ bzw. $|b_N\rangle$ durch folgenden Ausdruck gegeben²

$$\begin{aligned} \text{Im}[g_{dd}(E)] &= \left\{ [(E - \varepsilon_d - \Pi_d(E))(E - \varepsilon_a - \Pi_a(E)) - \Pi_{da}(E)]^2 + (\Gamma_{da}(E))^2 \right\}^{-1} \\ &\quad \left\{ -\Gamma_a(E)\Pi_{da}(E) - (E - \varepsilon_a - \Pi_a(E))^2 \Gamma_d(E) \right. \\ &\quad \left. - t_d^2 t_a^2 (E - \varepsilon_a - \Pi_a(E)) \left[\text{Re}(g_{1N}^{(0)})\text{Im}(g_{N1}^{(0)}) + \text{Re}(g_{N1}^{(0)})\text{Im}(g_{1N}^{(0)}) \right] \right\} \quad (\text{E.7}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Im}[g_{ad}(E)] &= t_d t_a \left\{ [(E - \varepsilon_d - \Pi_d(E))(E - \varepsilon_a - \Pi_a(E)) - \Pi_{da}(E)]^2 + (\Gamma_{da}(E))^2 \right\}^{-1} \\ &\quad \left\{ \text{Im}(g_{N1}^{(0)}) (E - \varepsilon_d - \Pi_d(E)) (E - \varepsilon_a - \Pi_a(E)) \right. \\ &\quad \left. + \text{Re}(g_{N1}^{(0)}) [(E - \varepsilon_a - \Pi_a(E)) \Gamma_d(E) + (E - \varepsilon_d - \Pi_d(E)) \Gamma_a(E)] \right. \\ &\quad \left. + t_d^2 t_a^2 \left[\text{Im}(g_{1N}^{(0)})\text{Im}(g_{N1}^{(0)})^2 + \text{Im}(g_{1N}^{(0)})\text{Re}(g_{N1}^{(0)})\text{Re}(g_{1N}^{(0)}) \right] \right. \\ &\quad \left. + \Gamma_d(E)\Gamma_a(E)\text{Im}(g_{N1}^{(0)}) \right\} \quad (\text{E.8}) \end{aligned}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} \Pi_d(E) &= t_d^2 \text{Re}(g_{11}^{(0)}) , \quad \Pi_a(E) = t_a^2 \text{Re}(g_{NN}^{(0)}) , \\ \Gamma_d(E) &= t_d^2 \text{Im}(g_{11}^{(0)}) , \quad \Gamma_a(E) = t_a^2 \text{Im}(g_{NN}^{(0)}) \\ \Pi_{da}(E) &= t_d^2 t_a^2 \left[\text{Re}(g_{1N}^{(0)})\text{Re}(g_{N1}^{(0)}) - \text{Im}(g_{1N}^{(0)})\text{Im}(g_{N1}^{(0)}) \right] + \Gamma_d(E)\Gamma_a(E) \\ \Gamma_{da}(E) &= -\Gamma_d(E)(E - \varepsilon_a - \Pi_a(E)) - \Gamma_a(E)(E - \varepsilon_d - \Pi_d(E)) \\ &\quad - t_d^2 t_a^2 \left[\text{Re}(g_{1N}^{(0)})\text{Im}(g_{N1}^{(0)}) + \text{Im}(g_{1N}^{(0)})\text{Re}(g_{N1}^{(0)}) \right] \end{aligned}$$

Die Matrixelemente der Greenschen Funktionen g_{ij} sind in Abschnitt E.1 angegeben.

²Bei der Berechnung des Imaginärteils von g_{dd} wurde der Imaginärteil des singulären Donorniveaus (η) im Vergleich zum Imaginärteil der Brücke ($\text{Im}(g_{11})$ bzw. $\text{Im}(g_{NN})$) vernachlässigt.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Aviram und M. Ratner, Chem. Phys. Lett. **29**, 281 (1974)
- [2] V. Balzani und F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood Limited, Chichester (1991)
- [3] D.N. Beratan, J.N. Onuchic und J.J. Hopfield, J. Chem. Phys. **83**, 5325 (1985); **86**, 4488 (1983)
J.N. Onuchic und D.N. Beratan, J. Chem. Phys. **92**, 722 (1990)
- [4] M. Bixon und J. Jortner, J. Chem. Phys. **48**, 715 (1968); J. Chem. Phys. **50**, 4061 (1969)
- [5] D. Bloor, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **234**, 1 (1993)
- [6] D.S. Boureaux, R.R. Chance, J.L. Brédas und R. Silbey, Phys. Rev. **28**, 6927 (1983)
- [7] M. Braga, A. Broo und S. Larsson, Chem. Phys. **156**, 1 (1991)
- [8] I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt/Main (1989)
- [9] F.L. Carter (Ed.), *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York (1982); *Molecular Electronic Devices II*, Marcel Dekker, New York (1987);
- [10] L.A. Curtiss, C.A. Naleway und J.R. Miller, Chem. Phys. **176**, 387 (1993)
- [11] D.L. Dexter, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953)
- [12] E.N. Economou, *Greens Functions in Quantum Physics*, Springer, Berlin (1990)
- [13] K. Elsäßer, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1992)
- [14] K. Elsäßer, Dissertation, Universität Stuttgart (1996)
- [15] P. Emele, Dissertation, Universität Stuttgart (1994)
- [16] V.J. Emery, R. Bruinsma und J. Barišić, Phys. Rev. Lett. **48**, 1039 (1982)
- [17] J.W. Evenson und M. Karplus, J. Chem. Phys. **96**, 5277 (1992); Science **262**, 1247 (1993)
- [18] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961)

- [19] E. Fermi, Nuclear Physics, Univ. Chicago Press, Chicago (1950)
- [20] F.K. Fong, *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*, Springer, Berlin (1976)
- [21] H. Feshbach, Ann. Phys. N.Y. **5**, 357 (1958); Ann. Rev. Nucl. Sci. **8**, 49 (1958); Ann. Phys. N.Y. **19**, 287 (1962)
- [22] A.L. Fetter, J.D. Walečka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill, New York (1971)
- [23] T. Förster, Z. Naturforschung Teil A **4**, 321 (1949); T. Förster, in *Modern Quantum Chemistry*, Hrsg. O. Sinanoglu, Academic, New York (1965)
- [24] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer Series in Solid-State Sciences 100, Berlin (1991)
- [25] A.A.S. da Gama, Theor. Chim. Acta **68**, 159 (1985)
- [26] M.F. Granville, B.E. Kohler und J.B. Snow, J. Chem. Phys. **75**, 3765 (1981)
- [27] P. Gribi, Dissertation, Universität Stuttgart (1992)
- [28] T.B. Grimley, in *Progress in Surface and Membrane Science*, Hrsg. D.A. Cadenhead und J.F. Danielli, Academic Press, San Francisco (1975)
- [29] C. Goldman, Phys.Rev. A **43**, 4500 (1991)
- [30] D. Gust, T.A. Moore, Adv. Photochem. **16**, 1 (1991)
- [31] E. A. Halevi, *Orbital Symmetrie and Reaction Mechanism*, Springer, Berlin (1992)
- [32] H. Haken und H.C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin (1992)
- [33] G.G. Hall, Proc. Roy. Soc. (London) A **205**, 541 (1951)
- [34] E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung, Grundlagen und Handhabung*, Verlag Chemie, Weinheim (1978), 2. Auflage
- [35] B. Heine, Dissertation, Universität Stuttgart (1989)
- [36] T. Hirsch, Dissertation, Universität Stuttgart (1996)
- [37] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963)
- [38] R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. **4**, 1 (1971)
- [39] N. Holl, Dissertation, Universität Stuttgart (1993)
- [40] J.J. Hopfield, J.N. Onuchic und D.N. Beratan, J. Phys. Chem. **93**, 6350 (1989)
- [41] M.A. Howson, J. Porter und G.J. Morgan, Physica C **173**, 51 (1991)

- [42] S. Hünig, *Synth. Metals* **27**, 181 (1988)
- [43] G. Isenmann, Dissertation, Universität Cottbus (1997)
- [44] S.S. Isied, M.Y. Ogawa und J.F. Wishart, *Chem. Rev.* **92**, 381 (1992)
- [45] K.D. Jordan und M.N. Paddon-Row, *Chem. Rev.* **92**, 395 (1992)
- [46] J. Jortner und M. Bixon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **234**, 29 (1993)
- [47] R. Piessens, E. deDoncker-Kapenga, C. Uberhuber, D. Kahaner *in: Series in Computational Mathematics, Bd. 1, Quadpack: a Subroutine Package for Automatic Integration*, Springer Verlag, Heidelberg (1983)
- [48] G.J. Kavarnos, *J. Top. Curr. Chem.* **156**, 21 (1990)
- [49] G.J. Kavarnos, *Fundamental of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, Weinheim (1993)
J. Chem. Phys. **103**, 6068 (1995)
- [50] H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **17**, 1198 (1949)
- [51] H. Kuhn und C. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 206 (1993)
- [52] I.V. Kurnikov und D.N. Beratan, *J. Chem. Phys.* **105**, 9561 (1996)
- [53] V. Lakshmikantham und D. Trigiante, *Theory of Difference Equations*, Academic Press, New York (1988)
- [54] S. Larsson, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4034 (1982); *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **79**, 1375 (1993)
- [55] S. Larsson, *Chem. Phys.* **176**, 367 (1993)
- [56] C. Liang und M.D. Newton, *J. Phys. Chem.* **96**, 2855 (1992)
- [57] I.M. Lifshitz, *Nuovo Cimento Supplement* 10, **3**, 716 (1956)
- [58] S.H. Lin, *J. Chem. Phys.* **90**, 7103 (1989)
- [59] I. Lindgren und J. Morrison, *Atomic Many-Body-Theorie*, Springer Series in Chemical Physics 13, Berlin (1982)
- [60] I. Lindgren, *J. Phys.* **B7**, 2441 (1994)
- [61] P.O. Loewdin, *J. Math. Phys.* **3**, 969 (1962); *Phys. Rev.* **A139**, 357 (1965)
- [62] G. Mahler, *Phys. Bl.* **47**, 831 (1991)
- [63] G. Mahler, V. May und M. Schreiber (Eds.), *Molecular Electronics*, Marcel Dekker, New York (1996)
- [64] S. Maier, Dissertation, Universität Stuttgart (1988)

- [65] Maple V Release 5 (1981-1997), Waterloo Maple Inc.
- [66] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss und I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, New York (1971)
- [67] R.A. Marcus und N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **811**, 265 (1985)
- [68] R.A. Marcus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 3905 (1996)
- [69] H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **35**, 508 (1961)
- [70] E.S. Medwedev, V.I. Osherov, *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules*, Springer, Berlin (1995)
- [71] D. Meyer, Dissertation, Universität Stuttgart (1995)
- [72] K.V. Mikkelsen und M.A. Ratner, *Chem. Rev.* **87**, 113 (1987)
- [73] V. Mujica, M. Kemp und M.A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **101**, 6856 (1994)
- [74] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford (1995)
- [75] D.M. Newns, *Phys. Rev.* **178**, 1123 (1969)
- [76] M.D. Newton, *Chem. Rev.* **91**, 767 (1991)
- [77] A. Nitzan und J. Jortner *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **327**, 367 (1972)
- [78] A. Nitzan, J. Jortner und B.J. Berne, *Molecular Physics* **26**, 281 (1973)
- [79] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik, 5. Quantenmechanik, Teil 2*, Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen (1993)
- [80] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling und B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C, The Art of Scientific Computing, Second Edition*, Cambridge University Press (1992)
- [81] S. Priyadarshy, S.S. Skourtis, S.M. Risser und D.N. Beratan, *J. Chem. Phys.* **104**, 9473 (1996)
- [82] G. Quapil, Dissertation, Universität Stuttgart (1995)
- [83] M.A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **94**, 4877 (1990)
- [84] A.A. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985)
- [85] A.A. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988)
- [86] J.R. Reimers und N.S. Hush, *Chem. Phys.* **134**, 323 (1989); **146**, 89 (1990)
- [87] J.R. Reimers und N.S. Hush, *Inorg. Chem.* **29**, 3686

- [88] J.R. Reimers und N.S. Hush, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **82**, 31 (1994)
- [89] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York (1990)
- [90] G.W. Robinson und R.P. Frosch, *J. Chem. Phys.* **37**, 1962 (1962)
- [91] G.W. Robinson und R.P. Frosch, *J. Chem. Phys.* **38**, 1187 (1963)
- [92] G. Roccasalvo, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1993)
- [93] L.S. Rodberg und R.M. Thaler, *Introduction to the Quantum Theory of Scattering*, Academic, New York (1967)
- [94] H. Rommelfanger, *Differenzgleichungen*, Bibliographisches Institut, Mannheim (1986)
- [95] S. Roth, *Z. Phys. B* **64**, 25 (1986)
- [96] S. Roth, *Physica Scripta T* **29**, 206 (1989)
- [97] P.O.J. Scherer und S.F. Fischer, *J. Phys. Chem.* **93**, 1633 (1989)
- [98] H. Schlosser, Dissertation, Universität Stuttgart (1988)
- [99] H.H. Schmidtke, *Quantenchemie*, VCH, Weinheim (1994)
- [100] G.D. Scholes, K.P. Ghiggino, A.M. Oliver und M.N. Paddon-Row, *J. Phys. Chem.* **97**, 11871 (1993)
- [101] G.D. Scholes und K.P. Ghiggino, *J. Phys. Chem.* **101**, 1251 (1994); *J. Phys. Chem.* **103**, 8873 (1995);
- [102] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag, Berlin (1988)
- [103] M. Seibold, Dissertation, Universität Stuttgart (1997)
- [104] Arbeits- und Ergebnisbericht 1986-1988, 1989-1991, 1992-1994 und 1995-1997, SFB 329 „Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik“
- [105] M.J. Shephard, M.N. Paddon-Row und K.D. Jordan, *Chem. Phys.* **176**, 289 (1993)
- [106] H. Shirakawa, T. Ito und S. Ikeda, *Polym. J.* **4**, 460 (1973)
- [107] K. Sienicki (Hrsg.), *Molecular Electronics and Molecular Electronic Devices, Bd. 1 und 2*, CRC Press, Boca Raton (1993)
- [108] E. Sigmund, B. Heine und P. Schulmeyer, *Int. J. Electronics* **69**, 145 (1990)
- [109] E. Sigmund, P. Gribi und G. Isenmann, *Appl. Sur. Sci.* **65/66**, 342 (1993)
- [110] W.T. Simpson und D.L. Peterson, *J. Chem. Phys.* **26**, 558 (1957)

- [111] T.A. Skotheim (Hrsg.), *Handbook of Conducting Polymers, Bd. 1 und 2*, Marcel Dekker, New York (1986)
- [112] S.S. Skourtis und J.N. Onuchic, Chem. Phys. Lett. **209**, 171 (1993)
- [113] S.S. Skourtis, D.N. Beratan und J.N. Onuchic, Chem. Phys. **176**, 501 (1993)
- [114] S.S. Skourtis und S. Mukamel, Chem. Phys. **197**, 367 (1995)
- [115] J.R. Smith (Ed.), *Theory of Chemisorption*, Topics in Current Physics, Springer, Berlin (1980)
- [116] S. Speiser, Chem. Rev. **96**, 1953 (1996)
- [117] J.J.P. Stewart, MOPAC 6.0, QCPE # 455
- [118] J.J.P. Stewart, J. Comp. Chem. **10**, 209, 221 (1989; **11**, 543 (1990)
- [119] J.J.P. Stewart, in: *Reviews in Computational Chemistry, Volume 2*, 45ff, Hrsg.: K.B. Lipkowitz und D.B. Boyd, VCH, Weinheim (1991)
- [120] R.J. Behm, N. Garcia und H. Rohrer (Eds.), *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, Kluwer Acad. Press, Dordrecht (1990)
- [121] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons, New York (1961)
- [122] W.P. Su, J.R. Schrieffer und A.J. Heeger, Phys. Rev. B **22**, 2099 (1980); Phys. Rev. B **28**, 1138 (1983)
- [123] Y.Y. Suzuki und J.L. Brédas, Phys. Scr. **49**, 509 (1994)
- [124] Y.Y. Suzuki, D. Beljonne und J.L. Brédas, J. Chem. Phys. **104**, 7270 (1996)
- [125] W. Tan, S. Datta, S. Hong, R. Reifengerger, J.I. Henderson und C.P. Kubiak J. Chem. Phys. **109**, 2874 (1998)
- [126] C. Tric, Chem. Phys. Lett. **21**, 83 (1973)
- [127] G.M. Tom, C. Creutz und H.J. Taube, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6771 (1974)
- [128] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, London (1991)
- [129] L. van Hove, Phys. Rev. **89**, 1189 (1953)
- [130] M. Wagner, *Elemente der Theoretischen Physik, Bd. 1*, Vieweg, Braunschweig (1980)
- [131] M. Wagner, J. Vázquez-Márquez, J. Phys. A: Math. Gen. **21**, 4377 (1988)
- [132] G.H. Wagnière, *Elementary Molecular Orbital Theory*, Springer, Berlin (1976)
- [133] H.P. Werner, Dissertation, Universität Stuttgart (1989)

-
- [134] M. Wolfsberg, L. Helmholtz, J. Chem. Phys. **20**, 837 (1952)
- [135] F.A. Würthner, Dissertation, Universität Stuttgart (1993)
- [136] R. Zurmühl, *Matrizen und ihre technischen Anwendungen*, Springer, Heidelberg (1964)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, danken:

- Meinen Eltern und meinen Schwestern Alesandra und Patrizia für die hilfreiche Unterstützung sowie insbesondere für die Geduld, die sie während meiner Promotion aufgebracht haben.
- Herrn Prof. Dr. E. Sigmund für die finanzielle Unterstützung der Arbeit im Rahmen des SFB 329 und für die Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung des Themas gewährt hat.
- Herrn Prof. Dr. M. Wagner für die freundliche Aufnahme an seinem Institut und für die Finanzierung der Schlußphase dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. G. Mahler für die interessierte Übernahme des Mitberichts.
- Frau I. Poljak für ihre große Hilfsbereitschaft und für die vielen Aufmunterungen.
- Den Rechnerbeauftragten Markus Grimm, Kolja Elsäßer, Götz Isenmann, Achim Sauerzapf, Hartwig Leser sowie Michael Brunner für die zeitintensive Betreuung des Rechnernetzes.
- Markus Grimm für die Lebensweisheiten und für die Unternehmungen außerhalb des Instituts.
- Meinem langjährigen Zimmerkollegen Achim Sauerzapf für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das Korrekturlesen.
- Dietmar Klemm für die vielen Diskussionen bei den gemeinsamen mittäglichen Spaziergängen.
- Thomas Frank für das Korrekturlesen sowie für die vielen anregenden Diskussionen rund um die Physik.
- Allen Institutsmitgliedern der vergangenen Jahre in Stuttgart und Cottbus für ihre Hilfsbereitschaft sowie für die abwechslungsreichen Kaffee- und Kuchenrunden.

Lebenslauf

Giuseppe Roccasalvo, geboren am 27. Dezember 1966 in Kirchheim/Teck

Eltern	Giovanni Roccasalvo Gesthimani Roccasalvo, geb. Nikolaidou
1973 – 1978	Grundschule in Plochingen
1978 – 1979	Realschule Plochingen
1979 – 1987:	Gymnasium Plochingen Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
Okt. 1987 – Juli 1993:	Studium (Diplom) an der Universität Stuttgart Diplomarbeit am Institut für Theoretische Physik III bei Prof. Sigmund zum Thema <i>„Struktur von Elementaranregungen auf kurzen Polymerketten“</i> Abschluß: Diplom-Physiker
Okt. 1993 – Sept. 1998 :	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik III der Universität Stuttgart Anfertigung der vorliegenden Dissertation im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 329 <i>„Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik“</i>
seit Okt. 1998 :	Mitarbeiter der Firma DERDATA, Informationsmanagement GmbH, Frankfurt am Main