Markus Grimm

Lokalisierungs- und Transportphänomene in ungeordneten exzitonischen Systemen

Cuvillier Verlag Göttingen

Lokalisierungs– und Transportphänomene in ungeordneten exzitonischen Systemen

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

Vorgelegt von
Markus Grimm
aus Heilbronn

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr. h.c. M. Wagner
Mitberichter: Prof. Dr. G. Mahler
Tag der mündlichen Prüfung : 18.Juli 2002

Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart

2002

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis **7**

Abbildungsverzeichnis **11**

Kurzfassung **17**

1 Einleitung **21**

2 Transporttheorien **29**

2.1 Historie 29

2.2 Boltzmann–Gleichung 30

2.3 Kubo–Formalismus 32

2.3.1 „Linear-response“-Theorie 33

2.3.2 Beispiel: Elektrische Leitfähigkeitsformel 34

2.4 Lokale Transportbeschreibung 34

2.4.1 Phänomenologischer Hintergrund 34

2.4.2 Lokale Temperaturanregung 36

2.4.3 Räumliche Ausbreitung der lokalen Anregung 37

2.5 Eigenbasis 38

2.6 Unitäre Transformation: Diagonalisierung eines Einzelzustandes und seiner Nachbarschaft 38

2.6.1 Grundlagen 39

2.6.2 „Single–State–Diagonalization“ 40

3 Das Exzitonenmodell **43**

3.1 Allgemeines 43

3.1.1 Exzitonenhamiltonoperator 44
3.2 Anwendung des Kubo–Formalismus 45
3.2.1 Lokale exzitonische Operatoren 45
3.2.2 Lokale Dichteoperatoren 46
3.3 Lokale Transportbeschreibung 47

4 Ausbreitung einer räumlich begrenzten Anregung („lokale Konzeption“) 49
4.1 Korrelationsfunktionen 49
4.2 Fundamentale Differentialgleichung 51
4.3 Transportgrößen und Momente 52

5 Das eindimensionale Exzitonenproblem 55
5.1 Der ungestörte Fall 56
5.2 Statistisch verteilte Störungen der „Onsite“-Energien 61
5.2.1 Temperaturabhängigkeit 65
5.3 Statistisch Verteilung der Störungen der „Transfer“-Energien 69
5.4 Korrelierte Unordnung 72
5.5 Energietransport 75
5.6 Fazit 77

6 Zwei– und dreidimensionales Exzitonenproblem 79
6.1 Der ungestörte Fall 79
6.2 Gestörter zweidimensionaler Fall 81
6.3 Gestörter dreidimensionaler Fall 84
6.4 Dimensionsvergleich 86
6.5 Fazit 88

7 Fibonaccikette 91
7.1 Grundlagen 91
7.1.1 Fibonaccifolge 92
7.1.2 Hamiltonoperator 93

7.2 Transporteigenschaften des diagonalen Modells 96
7.3 Transporteigenschaften des nichtdiagonalen Modells 101
7.4 Fazit 104

8 Transportbeschreibung mittels unitärer Transformationen 107
8.1 Gestörtes Exzitonenproblem 108
8.2 Transportberechnung 116
8.3 Fazit 118

9 Zusammenfassung 119

A Verbindung von Kubo–Formel und Peierls–Boltzmann–Gleichung 125
A.0.1 Archetypische Relaxationszeiten 127

B Lokale Transportbeschreibung des Phononenproblems 131

Literaturverzeichnis 135

Danksagung 141

Lebenslauf 143

Symbolverzeichnis

$\|m\rangle$	Ortsfunktion
$a_{\vec{l}}, a_{\vec{l}}^{\dagger}$	Elektronenoperatoren
$\tilde{A}$	transformierter Operator
$\langle B \rangle_t$	Erwartungswert eines Operators B
$\langle B \rangle_T$	thermischer Erwartungswert eines Operators B
$\langle \delta B \rangle_T$	Änderung des Erwartungswertes eines Operators B
β	inverse Temperatur
c	Schallgeschwindigkeit
$c_{\vec{l}}, c_{\vec{l}}^{\dagger}$	Exzitonenoperatoren
C_V	Spezifische Wärme
$C_{\vec{m},\vec{n},\vec{m'},\vec{n'}}(\theta)$	Korrelationsfunktion
$d_{\vec{l}}, d_{\vec{l}}^{\dagger}$	Defektelektronenoperatoren
D	Diffusionskonstante
$D(t)$	Diffusionsfunktion
Δ	Störstärke einer einzelnen Onsitestörung
E	Energie
E_m	Onsiteenergie am Gitterplatz m
ϵ_k	Energieeigenwerte
$\delta\epsilon$	maximale Störstärke der Onsiteenergie
$\eta_m(k)$	Eingenfuntion
$f(\vec{x}, \vec{v}, t)$	Verteilungsfunktion
$\mathbf{g_{mn}^{(0)}(E)}$	ungestörte Greensche Funktion
γ	Quasiperiodizität

H	Hamiltonoperator
$H_{m,n}$	Hamiltionoperator in projektiver Darstellung
H_0	ungestörter Hamiltonoperator
$H_1(t)$	Störanteil des Hamiltonoperators
$h(\vec{x},t)$	lokale Energie (Kontinuum)
$h_m(t)$	lokale Energie bezogen auf einen Gitterplatz m
κ	Wärmeleitfähigkeit
j	Stromstärke
$J_m(z)$	m-te Besselfunktion eines komplexen Argumentes z
Λ, λ_β	Transformationsparameter
$M_\mu(t)$	μ-tes Moment
$M_L^{(0)}(t)$	eingeschränktes nulltes Moment
n_m	Besetzung am Gitterort m
N	Anzahl der Gitterpunkte
ϕ_α	Wellenfunktion
$\tilde{\phi_\alpha}$	transformierte Wellenfunktion
$P(\kappa)$	Maß der Lokalisierung des Eigenvektors κ
Φ	Zustandsvektor
$\rho(t)$	Dichtematrix
ρ_T	thermische Dichtematrix
$\Delta\rho(t)$	Dichtematrixänderung
$\vec{Q}$	Wärmefluß
σ	elektrische Leitfähigkeit
T	Temperatur
T	Transferenergiekonstante
θ	Relaxationszeit
θ	imaginäre Zeit
$\delta\theta$	maximale Störstärke der Transferenergie
$T_{m,n}$	Matrixelemente zwischen Gitterort m und n

$\Theta(E)$	Modendichte
U	unitärer Transformationsparameter
ω	Frequenz
$W_{\alpha,\beta}$	Störoperator
$\chi_{AB}(\omega)$	Admittanzfunktion
$X_n^(m)(\theta)$	dynamische Größe
Z	Zustandssumme

Abbildungsverzeichnis

1.1 Wärmeleitfähigkeit verschiedener amorpher Substanzen [8] 22

1.2 Wärmeleitfähigkeit verschiedener Ouasikristalle [7] 23

5.1 Ideale Exzitonenkette: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho$, Anfangsverteilung $\langle \delta n_m \rangle_{t=0}$ auf das nullte Moment M_0 normiert für verschiedene Temperaturen, $A = n_0$, siehe Gleichung 5.2 58

5.2 Ideale Exzitonenkette: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$, Zeitevolution des zweiten Momentes für verschiedene Temperaturen des ungestörten Problems; Transfer–Energie $T = 1$ 59

5.3 Ideale Exzitonenkette: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$, zeitliche Evolution der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 0.1$; $0 \leq z \leq 1$ 60

5.4 Ideale Exzitonenkette: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$, Momentaufnahme der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 0.1$ zur Zeit $t/T = 40$ 60

5.5 Exzitonenkette: statistisch verteilte „Onsite "-Störungen, Lokalisierung der Moden; Numerierung der Moden: $\kappa = 2\pi\nu/(N+1); 0 \leq \nu \leq (N+1)/2; \nu$; für verschiedene Störstärken 62

5.6 Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite"-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; zeitliche Evolution des eingeschränkten nullten Moments $M_0^{(L)}(t)/M_0$ für $\beta = 0.2$, $L = 20$ und verschiedene Störstärken . 63

5.7 Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite"-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; zeitliche Evolution der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 0.1$; Onsite–Störung der Stärke $\delta\epsilon = 0.4$ 63

5.8 Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite"-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Abweichung des zweiten Momentes vom t^2–Verhalten für inverse Temperatur $\beta = 1$ und verschiedene Störstärken 64

5.9 Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Potenzgesetz des zweiten Momentes für inverse Temperatur $\beta = 1$ und verschiedene Störstärken; Vergleich mit dem kohärenten und diffusivem Grenzfall 64

5.10 Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Abweichung des relativen zweiten Momentes M_2/M_0 vom t^2–Verhalten für Störstärke $\delta\epsilon = 0.4$ und für verschiedene inverse Temperaturen 65

5.11 Gestörte Exzitonenkette: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho$, Anfangsverteilung $\langle \delta n_m \rangle_{t=0}$ auf das nullte Moment M_0 normiert für verschiedene Temperaturen, $A = n_0$; Störstärke $\delta\epsilon = 0.4$ 66

5.12 Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Eingeschränktes nulltes Moment mit $L = 20$ für Störstärke $\delta\epsilon = 0.4$ und verschiedene inverse Temperaturen 67

5.13 Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Diffusionsfunktion $D(t) = M_2(t)/(tM_0)$ für Störstärke $\delta\epsilon = 0.8$ und verschiedene inverse Temperaturen 67

5.14 Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Diffusionskonstante D_∞ für Störstärke $\delta\epsilon = 0.8$ in Abhängigkeit der Temperatur 68

5.15 Exzitonkette: Statistisch verteilte Störungen, Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Vergleich von Onsite- und Transfer-Störung; inverse Temperatur $\beta = 1$ und Störstärke $\delta\epsilon = \delta T = 0.4$ 69

5.16 Exzitonkette: Statistisch verteile Transferstörungen, Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Diffusionsfunktion $D(t)$ für inverse Temperatur $\beta = 0.1$ und verschiedene Störstärken 70

5.17 Exzitonkette: Vergleich der Lokalisierung der Moden für Transfer– und Onsitestörungen verschiedener Störstärken; Numerierung der Moden: $\kappa = 2\pi\nu/(N+1); 0 \leq \nu \leq (N+1)/2;$ 71

5.18 Exzitonkette: Statistisch verteilte Störungen, Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Zweites Moment für Störstärken $\delta\epsilon = 2\delta T = 0.8$, inverse Temperatur $\beta = 1$ 72

5.19 Korrelierte Unordnung in der Exzitonenkette. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho(0), A = n_0$. Zweites Moment für verschiedene Konzentrationen c der „Dimer-Defekte"; Onsite-Energie $\epsilon = 1$; inverse Temperatur $\beta = 1$. Vergleich mit kohärentem und superdiffusivem Verhalten; $m = 0$ ist kein Dimerplatz 73

5.20 Korrelierte Unordnung in der Exzitonenkette. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho(0), A = n_0$. Diffusionsfunktion für Konzentration $c = 0.2$ der „Dimer-Defekte", inverse Temperatur $\beta = 1$. Vergleich von korrelierter mit unkorrelierter Unordnung derselben Störkonzentration $c = 0.4$ und -stärke an Onsitestörungen 74

5.21 Energietransport in der gestörten Exzitonenkette. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho(0), A = h_0$; Zweites Moment für verschiedene Onsite-Störstärken $\delta\epsilon$. Inverse Temperatur $\beta = 1$ 76

5.22 Energietransport in der gestörten Exzitonenkette. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho(0), A = h_0$; Vergleich zwischen der Änderungen der lokalen Energie $\langle \delta h_m \rangle$ und der lokalen Besetzung $\langle n_m \rangle$. Inverse Temperatur $\beta = 1$, reine Onsite-Störstärke $\delta\epsilon = 0.4$ 76

6.1 2D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite"- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Eingeschränktes nulltes Moment für verschiedene Störstärken bei inverser Temperatur $\beta = 1.0$, $L = 10$ 82

6.2 2D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite"- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Zweites Moment $M_2(t)/M_0 t^2$ nach Glg. 6.10 für verschiedene Störstärken bei inverser Temperatur $\beta = 1.0$ 83

6.3 2D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite"- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Zweites Moment nach Glg. 6.10 für Störstärke $\delta\epsilon = 0.8$ bei inverser Temperatur $\beta = 0.2$. Superdiffusives Verhalten. . 83

6.4 3D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite"- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Eingeschränktes nulltes Moment für verschiedene Störstärken bei inverser Temperatur $\beta = 0.2$, $L = 8$ 84

6.5 3D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Zweites Moment nach Glg. 6.10 für verschiedene Störstärken bei inverser Temperatur $\beta = 0.2$; Vergleich mit diffusivem und superdiffusivem Transportverhalten 85
6.6 3D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Diffusionsfunktion $D(t) = M_2(t)/(M_0 t)$ nach Glg. 6.10 für verschiedene Störstärken bei Temperatur $\beta = 0.2$ 85
6.7 3D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Diffusionsfunktion $D(t) = M_2(t)/(m_0 t)$ nach Glg. 6.10 für verschiedene sehr große Störstärken bei inverser Temperatur $\beta = 0.2$; Bandbreite $6T, T = 1$ 87
6.8 Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Eingeschränktes nulltes Moment bei inverser Temperatur $\beta = 0.2$, Störstärke $\epsilon = 2.0$ für verschiedene Dimensionen 88
6.9 Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Diffusionsfunktion $D(t) = M_2(t)/(m_0 t)$ nach Glg. 6.10 bei Temperatur $\beta = 0.2$, Störstärke $\delta\epsilon = 2.0$ für verschiedene Dimensionen 89

7.1 Spektrum einer Fibonacci–Kette der Länge $N = 1000$ und der Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 0.2$, diagonales Modell 94
7.2 Spektrum einer Fibonacci–Kette der Länge $N = 1000$ und der Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 1.0$, diagonales Modell. Gestrichelt: ideale Exzitonenkette 95
7.3 Vergleich des Spektrums von Fibonacci-Folgen der Onsite– „diagonales“ Modell, und Transfer–Energieterme, „nichtdiagonales“ Modell. Quasiperiodizitäten $\gamma_{on} = \gamma_{tr} = 1.0$, $N = 1000$. 95
7.4 Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Zeitliche Evolution der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 1.0$ und Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 0.5$; $N = 1000$. 97
7.5 Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Momentaufnahme der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 1.0$ und Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 0.5$ zur Zeit $t = 50$; $N = 1000$ 97

7.6 Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Momentaufnahme der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 1.0$ und Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 1.0$ zur Zeit $t = 50$; $N = 1000$ 98
7.7 Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Eingeschränktes nulltes Moment ($L = 20$) für $\beta = 1.0$ und verschiedene Quasiperiodizitäten; $N = 1000$ 99
7.8 Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Diffusionsfunktion für $\beta = 1.0$ und verschiedene Quasiperiodizitäten. Anregung wie in Figur 7.4; $N = 1000$ 99
7.9 Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Diffusionsfunktion für $\gamma_{on} = 1.0$ und verschiedene Temperaturen. Anregung wie in Figur 7.4; $N = 1000$. 100
7.10 Transport in der Fibonacci-Kette (nichtdiagonales Modell). Diffusionsfunktion für inverse Temperatur $\beta = 1.0$ und verschiedene Quasiperiodizitäten; $N = 1000$. 102
7.11 Transport in der Fibonacci-Kette (nichtdiagonales Modell). Eingeschränktes nulltes Moment ($L = 10$) für inverse Temperatur $\beta = 1.0$ und verschiedene Quasiperiodizitäten; $N = 1000$. 103
7.12 Transport in der Fibonacci-Kette (nichtdiagonales Modell). Diffusionsfunktion für $\gamma_{tr} = 0.5$ bei verschiedenen Temperaturen; $N = 1000$. 103
7.13 Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales und nichtdiagonales Modell). Diffusionsfunktion für $\gamma_{on} = \gamma_{tr} = 0.5$ bei inverser Temperatur von $\beta = 1.0$; $N = 1000$. 104

8.1 Kartesische Projektion des zweitobersten durch die unitäre Transf. generierten geraden Näherungseigenvektors $|\Psi_\kappa\rangle = U |\kappa\rangle, \kappa = (\pi - \frac{2\pi}{N+1})$ für verschiedene Störstärken, $N = 1000$ 111
8.2 Vergleich der Diagonalelemente des transformierten Hamiltonians (auch ungerade Moden eingezeichnet) , der numerisch exakten Energiezustände und der des ungestörten Problems; Störstärke $\Delta = 0.04$ 112
8.3 Vergleich der Diagonalelemente des transformierten Hamiltonians, der numerisch exakten Energiezustände und der des ungestörten Problems; Störstärke $\Delta = 1$; nur die geraden Moden werden gestört 113

8.4 Mittlere quadratische Unschärfe der genäherten Erwartungswerte $\langle\kappa|\,\tilde{H}\,|\kappa\rangle$ des transformierten Hamiltonoperators für verschiedene Störstärken . 113
8.5 Nichtdiagonalelemente von $\tilde{H}$ für Störstärke $\Delta = 0.04$; die Diagonalelemente werden nicht gezeigt 114
8.6 Nichtdiagonalelemente von $\tilde{H}$ für Störstärke $\Delta = 1$; die Diagonalelemente werden nicht gezeigt 115
8.7 Änderung der Zustandsdichte aufgrund der Störung und Vergleich von exaktem mit dem durch die Transformation erhaltenem Ergebnis; Störstärke $\Delta = 1$ 115
8.8 Zeitliche Evolution der Besetzungsänderung $\langle\delta n_m\rangle_t / M_0$; Berechnung mittels der durch die Transformation erhaltenen angenäherten Eigenwerte und -vektoren; Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; $\Delta = 1.0$ inverse Temperatur $\beta = 1$; $0 \leq \langle\delta n_m\rangle / M_0 \leq 1$ 117
8.9 Eingeschränktes Nulltes Moment ($L = 10$) Berechnung mittels der durch die Transformation erhaltenen angenäherten Eigenwerte und -vektoren; Störstärke $\Delta = 1$ und verschiedene Temperaturen; Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$ 118

Kurzfassung

Motiviert wird die vorliegende Arbeit durch die Diskussion über die Rolle der Unordnung für die Transporteigenschaften nichtmetallischer amorpher Systeme. Diese Materialien haben im Gegensatz zu Kristallen drei charakteristische Bereiche im Temperaturverhalten der Wärmeleitfähigkeit. Bei tiefen Temperaturen zeigen sie einen T^2-Anstieg im Gegensatz zum T^3-Anstieg bei Kristallen, einen sich daran anschließenden Plateau–Bereich und einen erneuten Anstieg für hohe Temperaturen.

In der vorliegenden Arbeit sollen insbesondere die Unordnungsphänomene, die für die ersten beiden Bereiche verantwortlich sind, untersucht werden. Der erneute Anstieg der Wärmeleitung erfolgt aufgrund von Anharmonizität [1].

Es wird eine Transportbeschreibung entwickelt, die die Schwierigkeit der expliziten Berechnung von Eigenwerten und Eigenvektoren insbesondere bei gestörten Systemen umgeht. Dabei wird die Evolution einer räumlich lokalisierten Temperaturanregung („thermische Anregung“) betrachtet und die Transportgrößen durch die Momente der räumlichen Besetzungänderung erfaßt. Die lokalisierte Anregung wird durch eine lokale Änderung der Dichtematrix realisiert. Für bilineare Systeme können die Korrelationsfunktionen durch bestimmte dynamische Größen beschrieben werden, die einem linearen System von Bewegungsgleichungen im komplexen Zeitraum, der von der reellen Zeit und der inversen Temperatur aufgespannt wird, gehorchen. Durch diesen Formalismus ist es möglich, den thermischen Transport in bilinearen Quantensystemen ohne Kenntnis der Eigenwerte und Eigenvektoren zu untersuchen.

Ein alternativer Zugang zur Transportbeschreibung wird im zweiten Teil (ab Kapitel 8) der Arbeit gewählt. Mit Hilfe einer speziellen unitären Transformation, der sogenannten „Single–State–Diagonalization“–Transformation, die bisher in der Beschreibung von Fano–Problemen und von solitären Moden in Fermi–Pasta–Ulam–

Ketten [2] verwendet wurde, werden die Eigenwerte und Eigenvektoren des Systems näherungsweise bestimmt. Der „Witz“ dieser Methode besteht darin, daß man die Parameter der unitären Transformation durch Berechnung einer einzelnen Eigenmode festlegt; die anderen Moden folgen dann durch die Transformation selbst aus dem ungestörten Satz der Moden.

Im eindimensionalen exzitonischen System bewirken statistische Störungen sowohl der Onsite– als auch der Transfer–Energieterme eine Lokalisierung und damit eine Verminderung des ballistischen Transportanteiles. Diese Lokalisierung nimmt mit zunehmender Störstärke zu. Bei geringen Störstärken wird damit der „thermische“ Transport für große Zeiten *superdiffusiv* (*sub-ballistisch*) ($M_2(t) \propto t^{3/2}$), bei stärkeren Störstärken *diffusiv* ($M_2(t) \propto t$). Dieses t^n–Gesetz ($2 \leq n \leq 1$) wurde bisher nur bei „nichtthermischen“ Anregungen in Oszillatorsystemen gefunden [3, 4].

Der Formalismus läßt sich einfach auf mehrdimensionale Systeme erweitern. Die für das Lokalisierungsproblem bei elektronischen Systemen gefundene kritische Dimension von $d = 2$ kann auch beim „thermischen“ Transport für ein ungeordnetes Quantensystem (Exzitonensystem) bestätigt werden [5]. Für $d = 3$ wird das Vorhandensein der sogenannten „mobility edges“, innerhalb denen die Zustände noch ausgedehnt sind, nachgewiesen.

Die 1984 von Shechtman et. al. [6] gefundenen Quasikristalle zeigen ein ganz ähnliches Verhalten der Wärmeleitfähigkeit [7] wie die amorphen Substanzen. Die Fibonacci–Kette ist ein einfaches bilineares Modell, um ein quasikristallines System zu beschreiben. Mit Hilfe des entwickelten Formalismus kann somit, ohne eine numerisch sehr aufwendige Berechnung der Eigenvektoren, der thermische Transport in einem solchen System untersucht werden. Auch hier findet man ein t^n–Gesetz wie schon im gestörten exzitonischen System. n ist dabei von der Größe der Quasiperiodizität abhängig und liegt ebenfalls im Bereich $2 \leq n \leq 1$.

Die „Single–State–Transformation“ wurde auf ein exzitonisches System mit einer speziellen Einzelstörung angewandt, so daß sich die lokalisierte Mode analytisch berechnen läßt und damit die Transformationsparameter bestimmt werden können. Die übrigen Moden folgen aus der Transformation selbst und sind näherungsweise Eigenmoden. Hierbei zeigt sich, daß insbesondere die transportrelevanten Moden in sehr guter Näherung wiedergegeben werden. Die damit berechneten Transportgrößen

werden ebenfalls in guter Näherung bestimmt. Auch bei komplizierteren Störungen kann in dieser Weise durch eine „geschickte“ Wahl eines einzelnen berechenbaren Eigenvektors über diese Transformation der Transport gut beschrieben werden.

Kapitel 1

Einleitung

Motiviert wurde die vorliegende Arbeit durch die Diskussion über die Rolle der Unordnung für die Transporteigenschaften nichtmetallischer amorpher Systeme. Diese stark gestörten Systeme haben in der jüngsten Vergangenheit ein starkes Interesse erfahren, nicht zuletzt wegen der zu erwartenden technologischen Relevanz dieser Materialien.
Die Transporteigenschaften bei sehr tiefen Temperaturen werden in dielektrischen Kristallen durch die langwelligen Phononen bestimmt. Die Wellenlänge akustischer Phononen ist bei Temperaturen um $1K$ von der Größenordnung tausend Angström, d.h. von einigen hundert Atomabständen. Die Phononen sollten daher von der strukturellen Unordnung amorpher Substanzen nicht wesentlich beeinflußt werden, so daß sich die thermodynamischen Eigenschaften nicht von denen der kristallinen Festkörper unterscheiden sollten.
Seit der grundlegenden Arbeit von Zeller und Pohl [8] Anfang der siebziger Jahre ist jedoch bekannt, daß gravierende Unterschiede zwischen kristallinen und nichtkristallinen, dielektrischen Festkörpern bestehen. Die von ihnen durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme an amorphen nichtleitenden Gläsern zeigten universelle Anomalien. Die spezifische Wärme gehorcht für tiefe Temperaturen nicht dem Debyeschen T^3–Gesetz, sondern läßt sich durch ein Gesetz der Form

$$C = \alpha T + \beta T^3 + \ldots \tag{1.1}$$

beschreiben. Für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit wurde ebenfalls ein universelles Verhalten gefunden. Im nichtleitenden Kristall nimmt die Wär-

meleitfähigkeit für tiefe Temperaturen mit T^3 zu, im amorphen System jedoch mit T^2. Zudem wurde unabhängig von der betrachteten amorphen Substanz ein Plateau bei einer Temperatur von ungefähr $10K$ beobachtet, gefolgt von einem erneuten Anstieg der Leitfähigkeit (siehe Abbildung 1.1).

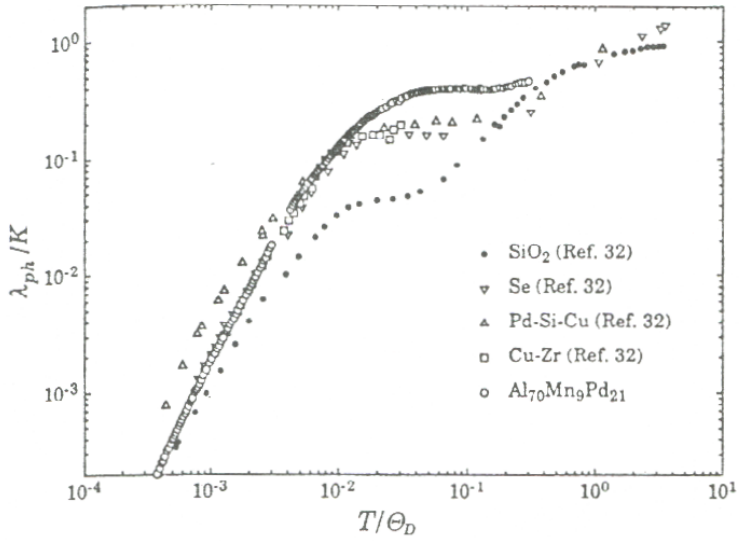

Abbildung 1.1: Wärmeleitfähigkeit verschiedener amorpher Substanzen [8]

Interessant ist, daß die 1984 von Shechtman et. al. [6] gefundenen Quasikristalle ein ganz ähnliches Verhalten der Wärmeleitfähigkeit zeigen [7] (vgl. Abbildung1.2).
Auch bei diesem Materialien nimmt die Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen mit T^2 zu, geht dann bei etwas höheren Temperaturen wie in amorphen Substanzen in ein Plateau über, um danach wieder anzusteigen. Bei Kristallen hingegen, fällt die Wärmeleitfähigkeit oberhalb ca. $10K$ exponentiell ab. Dieses Verhalten wurde Anfang der zwanziger Jahre von Peierls [9] , [10] im Rahmen einer Störungtheorie untersucht. Die Anharmonizität führt zur Wechselwirkung zwischen den Phononen, wobei die sogenannten „Umklapp–Prozesse“ einen Energieaustausch zwischen den Moden und damit eine Thermalisierung und endliche Wärmeleitfähigkeit verursachen sollten. Diese Umklapp–Prozesse werden oberhalb $10K$ thermisch aktiviert. Ob diese Umklapp–Prozesse wirklich die Wirkung von Streuprozessen haben, die zum thermischen Gleichgewicht führt, kann durch numerische Simulation untersucht werden.
Fermi, Pasta und Ulam [1] untersuchten Mitte der fünfziger Jahre im ersten Compu-

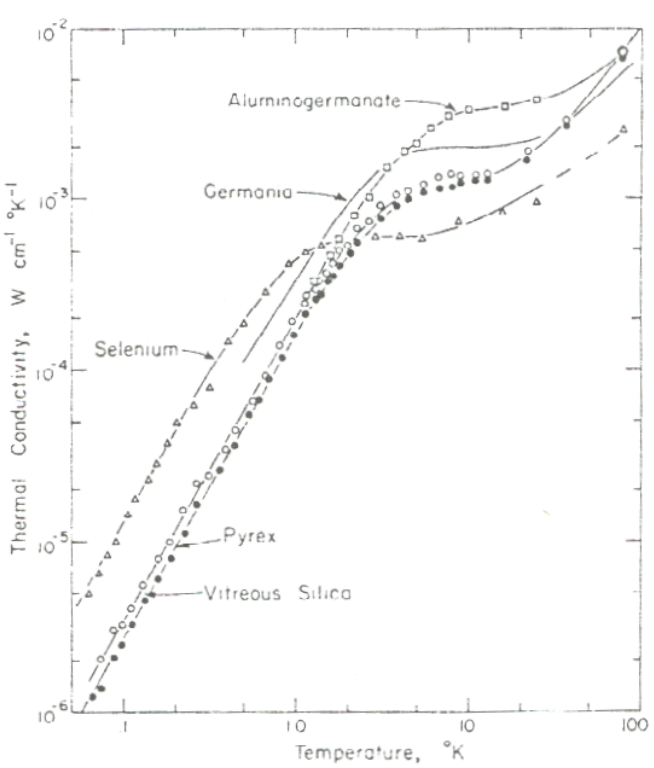

Abbildung 1.2: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Ouasikristalle [7]

terexperiment der Physik auf dem Großrechner MANIAC–I ein harmonisches, eindimensionales System mit schwacher Anharmonizität. Das Ziel dieser Untersuchungen war, eine der fundamentalen Annahmen der statistischen Mechanik zu testen: die Gleichverteilung der Energie zwischen den Moden in einem harmonischen System mit einer schwachen anharmonischen Störung. Zu ihrer Überraschung fanden sie bei der Anregung einer einzelnen Eigenmode in der Zeitevolution des Systems keine Gleichverteilung der Energie. Vielmehr befand sich nach einer bestimmten Zeitdauer nahezu die gesamte anfängliche Energie in der Ausgangsmode wieder. Diese Wiederkehr der Energieanregung ist als „FPU–recurrence“ bekannt. Auf der Suche nach einer Erklärung der „FPU–recurrence“ untersuchten Zabusky und Kruskal [11] im Jahre 1965 die Korteweg–de–Vries Gleichung, die im Kontinuumslimes die FPU–Kette mit kubischer Anharmonizität beschreibt. Es wurden solitäre Wellen mit teilchenartigem Charakter gefunden und damit eine qualitative Erklärung der „FPU–recurrence“ gegeben.

Auch bei akustischen Messungen an Gläsern [12] zeigen die nichtleitenden amorphen Materialien ein universelles Verhalten, das von dem der kristallinen Gegenstücke ab-

weicht. Neutronenstreuexperimente von Buchenau et.al. [13] bestätigen dieses Verhalten und zeigen, daß bei tiefen Temperaturen eine gegenüber den kristallinen Substanzen erhöhte Modendichte existiert. Man kann die niederfrequenten, harmonischen Moden mit librationsartigen Schwingungen gekoppelter SiO_4–Tetraeder identifizieren. Die tiefen Frequenzen deuten auf eine weiche Kopplung dieser Tetraeder an den atomaren Hintergrund hin.

Zur Erklärung des Tieftemperaturverhaltens von Gläsern wurde schon früh von Anderson, Halperin und Varma [14] und parallel dazu von Phillips [15] ein phänomenologisches Tunnelmodell vorgeschlagen. Dabei wird davon ausgegangen, daß gewisse Molekülgruppen in amorphen Systemen mehrere Gleichgewichtslagen einnehmen können. Dem wird durch ein Doppelmuldenpotential Rechnung getragen. Die beiden Minima sind energetisch verschieden und durch eine Energiebarriere voneinander getrennt. Damit kann bei einer geeigneten Parameterwahl für die Modendichte der Tunnelanregungen und für die Ankopplung an die akustischen Phononen das T^2 Verhalten der Wärmeleitfähigkeit erklärt werden, nicht jedoch das Plateau und der erneute Anstieg der Leitfähigkeit oberhalb des Plateaus. Konzeptionelle Schwierigkeiten des Modell bestehen zum einen darin, daß für $\omega \to 0$ eine endliche Dichte der Tunnelaufspaltungen existieren muß und andererseits darin, daß die mikroskopische Natur der Tunnelzentren bis heute noch nicht geklärt ist.

Dieses Modell wurde von Karpov et.al. [16] phänomenologisch verfeinert, indem die Tunnelzentren durch ein „weiches“ anharmonisches Potential mit temperaturabhängigen Parametern konkretisiert wurden. Durch Anpassen dieser Parameter [17] („Soft–Potential–Modell“) können die Experimente gut beschrieben werden.

Ein alternativer Erklärungsversuch ist das fraktale Konzept von Orbach [18] und Alexander [19]. Im Temperaturbereich der Plateaus wird dabei davon ausgegangen, daß die Gitterschwingungen lokalisiert und von fraktaler Natur sind. Sie werden „Fraktonen“ genannt. Oberhalb des Plateaus wird dann mit zunehmender Temperatur eine steigende Anharmonizität indiziert, wodurch die Fraktonen miteinander wechselwirken. Die Leitfähigkeit steigt wieder an. Es ist jedoch fraglich, inwieweit amorphen Substanzen eine fraktale Struktur zugesprochen werden kann. Einzig Aerogele sind amorphe Materialien, bei denen diese Eigenschaft direkt beobachtet wird [20].

Die bisher beschriebenen Modelle sind alle phänomenologischer Natur.

Für eine mikroskopische Beschreibung kann man von der Peierls–Boltzmann–Gleichung [21] oder von der Kubo–Formel [22] für den Wärmetransport ausgehen. Die Peierls–Boltzmann–Beschreibung [23] involviert eine Streutheorie von Quasiteilchen eines translationsinvarianten Referenzsystems. Die transportierenden Quasiteilchen sind durch einen Wellenzahlvektor $\vec{k}$ gekennzeichnet. In translationsinvarianten Systemen wird die Energie in Wellenpaketen wohldefinierter Gruppengeschwindigkeit ballistisch und damit kohärent transportiert. Streuprozesse aufgrund von Unordnung oder Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilchen führen zu einer mittleren freien Weglänge und damit zu einem Übergang zu diffusivem Transport.

Zur Anwendung der Kubo–Formel für die Beschreibung des Wärmetransportes ist ein Stromdichteoperator zu definieren [24]. Im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit gibt es beim Wärmetransport kein äußeres Feld, das den Strom antreibt. Diese Schwierigkeit wurde durch Kubo [22] mit Hilfe thermodynamischer Argumentation (Onsager–Relationen, Verknüpfung mit der elektrischen Leitfähigkeit) und durch Luttinger [25], der ein Schwerefeld als „treibendes“ Feld einführte, überwunden.

In ungeordneten harmonischen Systemen wird häufig eine Darstellung im Bild der Eigenmoden gewählt. Es müssen daher alle Eigenwerte und Eigenvektoren des Systems ermittelt werden. Für stark gestörte und mehrdimensionale Systeme erfordert dies einen immensen numerischen Aufwand. Die Arbeit von Allen und Feldmann [26] ist eine der wenigen Arbeiten, bei denen die Kubo–Formel für ungeordnete harmonische Systeme verwendet wurde. Sie konnten die Kubo–Formel jedoch nicht in einer ab–initio–Beschreibung verwenden und mussten Hilfsgrößen wie eine energieabhängige Diffusivität einführen.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Unordnung ist die Lokalisierung von Zuständen. Bereits der Einbau eines einzelnen Störatoms in ein translationsinvariantes System kann zu einer sogenannten lokalisierten Mode [27] führen, deren Energie um den Ort des Störung konzentriert ist. Mit zunehmender Anzahl von Störstellen nimmt auch die Anzahl dieser lokalisierten Zustände zu [28], [29], [30]. Bei harmonischen Systemen bleibt die Projektion der Anfangsanregung auf die Eigenmoden des Systems zeitlich fixiert. Dies bewirkt, daß die Projektion auf die lokalisierten Störmoden nicht zum Transport beiträgt.

Unordnung ist einer der dominierenden Streumechanismen in Festkörpern. Im allgemeinen wird angenommen, daß sie zu einer Verringerung der Leitfähigkeit beiträgt. Die „Unordnungslokalisierung“ wurde von Anderson [14] im Jahre 1958 in seiner berühmt gewordenen Arbeit für elektronische Systeme vorhergesagt und heißt daher „Anderson–Lokalisierung“. Sie wurde für elektronische Systeme [31], [4] und für phononische Systeme [32], [33] nachgewiesen. Für ungeordnete harmonische eindimensionale Systeme wurde unter der Annahme einfacher Modelle qualitativ gezeigt, daß nur eine Modenzahl der Ordnung $\sqrt{N}$ (N ist die Anzahl Atome) nicht lokalisiert sind. Diese Moden führen zusammen mit lokalisierten Moden großer räumlicher Ausdehnung zu einem superdiffusivem Transport. Ein solches Verhalten wurde auch numerisch für eindimensionale ungeordnete phononische Systeme gefunden [3], [34].

In der vorliegenden Arbeit werden fundamentale Lokalisierungs- und Transportphänomene in ungeordneten Systemen in atomistischer Weise untersucht. Dies wird anhand des exzitonischen Systems gezeigt.

Das exzitonische System wurde gewählt, weil es einfacher als phononische oder gar gekoppelte Systeme (Elektron–Phonon,etc.) zu behandeln ist und trotzdem die fundamentalen Effekte zeigt. Die exzitonischen Anregungen sind gebundene Elektron–Loch–Paare (Frenkel-Exziton), die jeweils auf den einzelnen Molekülen des Kristalls lokalisiert sind und durch Wannierfunktionen beschrieben werden. Im einfachsten Fall führt dies zum sogenannten „Holstein–Modell“, das wir auch in dieser Arbeit benützen wollen. In diesem Modell haben die nichtdiagonalen Wannier–Terme gerade die Bedeutung eines Transfers von einem Gitterplatz zu den Nachbarplätzen. Hierdurch entsteht ein exzitonisches Band. In dieser Arbeit wird stets von einer einzelnen exzitonischen Anregung im System ausgegangen, d.h. keine Exziton–Exziton–Wechselwirkung betrachtet. Einziger Streuvorgang ist dann die Streuung an der strukturellen Unordnung des Systems.

Kapitel 2 gibt zunächst einen kurzen historischen Überblick über die Transportbeschreibungen und behandelt dann die wichtigsten Transportformalismen, die Peierls–Boltzmann–Formel und den Kubo–Formalismus. Es folgt ein Abschnitt über Begriff und Definition der Eigenbasis. Danach wird eine spezielle unitäre Transformation [35], [2] behandelt, die zur Beschreibung ungeordneter Systeme nützlich ist.

In Kapitel 3 wird der Hamiltonoperator des untersuchten exzitonischen Systems prä-

sentiert und danach die Kuboformel des Wärmetransportes auf dieses System angewandt.

In Kapitel 4 wird als Alternative zum Kubo–Formalismus eine „lokale Ausbreitungskonzeption“ zur Beschreibung der Transportgrößen entwickelt und für das untersuchte exzitonische System spezifiziert. Dieser Formalismus wird in Kapitel 5 dann auf das archetypische eindimensionale exzitonische Modellsystem angewandt. Für den ungestörten Fall können dabei analytische Ergebnisse erhalten werden. Als Unordnungsformen werden statistisch verteilte Störungen der „Onsite“–Energien, der „Transfer“– Energien sowie korrelierte Unordnung betrachtet. Dabei werden stets Besetzungsänderungen untersucht. Im Abschnitt 5.5 wird zunächst eine geeignete lokale Energiedefinition formuliert und damit der Energietransport in ungeordneten eindimensionalen exzitonischen Systemen betrachtet.

In Kapitel 6 werden mehrdimensionale gestörte Exzitonensysteme untersucht. Hierbei wird insbesondere auf die Abhängigkeit der Transportgrößen von der Dimension des Systems eingegangen („mobility–edges“).

Da die quasiperiodischen Substanzen ein analoges Wärmeleitungsverhalten wie die amorphen Materialien zeigen, lag es nahe mit Hilfe des lokalen Transportformalismus auch quasiperiodische Systeme zu untersuchen. Insbesondere gelingt dies bei der Fibonacci–Kette. Die Rechnungen werden in Kapitel 7 für das diagonale und das nichtdiagonale Fibonacci–Modell durchgeführt.

In Kapitel 8 wird eine spezielle unitäre Transformation, die sogenannte „Single–State–Diagonalization“–Transformation, die bisher in der Beschreibung von Fano–Problemen und von solitären Moden in Fermi–Pasta–Ulam–Ketten [2] verwendet wurde, zur genäherten Berechnung der Eigenmoden eines gestörten exzitonischen Systems verwendet. Diese Transformation diagonalisiert eine Mode exakt und auch die transportrelevanten Moden noch in guter Näherung. Es wird die Güte der Transformation untersucht, d.h. wie nahe die transformierten Moden den exakten kommen. Die damit erhaltene genäherte Eigenbasis wird zur Berechnung der relevanten Transportgrößen benützt.

In Kapitel 9 werden die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt und ein Ausblick auf noch zu untersuchende interessante Fragestellungen gegeben, die sich aus dieser Arbeit ergeben. Insbesondere wird gezeigt, daß keine Beschränkung auf Systeme mit

Nächster–Nachbar Wechselwirkung gemacht werden muß.
Im Anhang A wird der Zusammenhang zwischen der Kubo–Formel und der Boltzmann–Gleichung dargestellt und die Relaxationszeiten einiger archetypischer Modellsysteme berechnet.
Anhang B zeigt die Erweiterung des in Kapitel 3 abgeleiteten lokalen Formalismus auf phononische Systeme.

Kapitel 2

Transporttheorien

Eine der interessanten Fragen in der theoretischen Festkörperphysik ist die des Teilchen- und des Energietransportes in ungeordneten Materialien. Diese ist wichtig für das Verständnis der Teilchendiffusion, der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit amorpher Systeme aber auch quasikristalliner Medien [8].
In diesem Kapitel soll zunächst ein kurzer historischer Abriß der Transporttheorien gegeben werden. Im zweiten Abschnitt wird auf die wohl bekannteste Transportgleichung, die Boltzmann–Gleichung, eingegangen. Der dritte Abschnitt behandelt den Kubo–Formalismus („linear–response"–Theorie). Der letzte Abschnitt beschreibt eine lokale Formulierung des Transportproblems.

2.1 Historie

Im Jahre 1752 mißt G.W. Richmann [36] den Temperaturverlauf entlang eines linearen, an einem Ende geheizten Wärmeleiters mit mehreren Quecksilberthermometern in gleichen Abständen und stellt eine nichtlineare Beziehung fest. Dies dürfte die erste wissenschaftliche Messung der Wärmeleitung sein. J.B. Fourier behandelt im Jahre 1822 [37] das allgemeine Problem der Randwertaufgaben am Beispiel der Wärmeleitung. Die mathematischen Methoden werden von Laplace, Green, Gauß, Riemann und anderen entwickelt. G. Wiedemann und R. Franz finden 1853 experimentell eine einfache Beziehung zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit. Diese Beziehung ist heute als „Wiedemann–Franz"– sches Gesetz bekannt. Im Jahre

1872 formuliert L. Boltzmann seine berühmte Gleichung für die zeitliche Änderung einer Wahrscheinlichkeitsdichte für Teilchen unter dem Einfluß von Stößen. Sie wurde zunächst im Rahmen der kinetischen Gastheorie entwickelt, wurde aber in vielen Bereichen der Physik als eine fundamentale Transportgleichung benützt (z.B. in der Elektronentheorie der Metalle und Halbleiter). A. Sommerfeld formuliert 1928 erstmals die moderne Elektronentheorie der Metalle auf der Basis der Fermi–Dirac–Statistik [38].
P. Debye führt 1914 die Wärmeleitung in Isolatoren auf Gitterwellen zurück und hält die Streuung an Anharmonizitäten für den wichtigsten Mechanismus zur Erklärung des Wärmewiderstandes [39], während Born die Unordnung für die Ursache des Wärmewiderstandes hält. Die grundlegenden Vorstellungen für eine Wärmeleitung wurde im Jahre 1929 von R. Peierls [9] entwickelt. Er formuliert eine Quantentheorie der Wärmeleitung in Isolatoren, wobei Phononen als eine Art „Wärmeteilchen“ eingeführt werden, die mittels einer Boltzmann–artigen Gleichung beschrieben werden können („Peierls–Boltzmann–Gleichung“). Danach tragen in ausgedehnten translationsinvarianten reinen Isolatoren nur die Umklapp–Prozesse zum Wärmewiderstand bei. Anfang der fünfziger Jahre führte Green die lineare Antwort eines Systems auf Korrelationsfunktionen [40],[41] zurück. Diese Beziehung wurde zunächst für den Transport in Flüssigkeiten abgeleitet. Kubo entwickelte 1959 [42], [22] seinen „Antwort“-Formalismus für die elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern. Diese Vorstellungen können auf den Wärmetransport übertragen werden.

2.2 Boltzmann–Gleichung

Die Boltzmann–Gleichung [43],[21] ist die wohl berühmteste und bekannteste Gleichung in der Transporttheorie. Partiell integrierte Formen hiervon sind die Diffusions- und die Wärmeleitungsgleichung. In dieser Beschreibung wird davon ausgegangen, daß sich die Teilchen zwischen zwei Stößen ballistisch bewegen und die Wechselwirkung der Teilchen untereinander zu einer mittleren freien Weglänge und damit zu einer diffusiven Ausbreitung führt.
Die Teilchen werden durch eine Verteilungsfunktion $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$

$$\int d\vec{x} d\vec{v}\, f(\vec{x}, \vec{v}, t) \quad = \quad N \tag{2.1}$$

beschrieben, wobei $\vec{x}$ den Ort, $\vec{v}$ die Geschwindigkeit der Teilchen charakterisiert. Die zeitliche Änderung dieser Verteilungsfunktion ist gegeben durch

$$\frac{d}{dt}f(\vec{x},\vec{v},t) \;=\; \frac{\partial f}{\partial t} \;+\; (\vec{v}\,\nabla)_{\vec{x}} f \;+\; \frac{\vec{F}}{m}\,\nabla_{\vec{v}} f = \left(\frac{df}{dt}\right)_{coll} \quad . \tag{2.2}$$

Der erste Term gibt die partielle Zeitänderung, der zweite den Driftterm und der dritte den Einfluß der äußeren Kräfte an. Der Term auf der rechten Seite beschreibt die zeitliche Änderung aufgrund von Streuung (oder Stößen in Gasen) und ist der interessanteste Term. Er wird in der Regel in der sogenannten „Relaxationszeitnäherung“ angegeben

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{coll} \;=\; -\frac{f - f_{equi}}{\tau} = \frac{\Delta f}{\tau} \quad . \tag{2.3}$$

Physikalisch bedeutet dies, daß jede Abweichung Δf vom Gleichgewichtswert f_{equi} exponentiell mit einer Zeitkonstante τ, der Relaxationszeit zerfällt. τ ist dabei die mittlere Relaxationszeit aus allen erlaubten Zerfallskanälen und ist ein Maß für die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen.

Die quantenmechanische Erweiterung der Boltzmann–Gleichung auf den Wärmetransport durch Peierls führt auf die bekannte „Peierls–Boltzmann–Gleichung“. Die Quasiteilchen (Phononen) werden durch eine Verteilungsfunktion $f(\vec{x},\vec{k},t)$ charakterisiert, die vom Ort $\vec{x}$, einem Wellenvektor $\vec{k}$ und der Zeit t abhängt. Streuprozesse aufgrund von Unordnung, Anharmonizität oder Randstreuung können zu einer Begrenzung der Weglänge (mittleren freien Weglänge) und damit zu diffusivem Transport führen. Im Falle des Wärmetransportes aufgrund eines statischen Temperaturgradienten ergibt die Boltzmann-Gleichung von (2.2) in der Relaxationszeitnäherung

$$-(\vec{v}(\vec{k})\,\nabla T)\,\frac{df}{dT} \;=\; -\frac{f - f_{equi}}{\tau} = \frac{\Delta f}{\tau} \quad . \tag{2.4}$$

In der Zeit τ zwischen zwei Streuprozessen legt das Quasiteilchen mit der Gruppengeschwindigkeit $v(\vec{k})$ die mittlere freie Weglänge $l(\vec{k}) = v(\vec{k})\tau$ zurück. Der Wärmefluß $\vec{Q}$ in Richtung von ∇T für ein Quasiteilchen ist festgelegt durch

$$\vec{Q} \;=\; \sum_{\lambda} \int \Delta f(\vec{k}) E_{\vec{k}} \frac{\vec{k}\nabla T}{|\vec{k}||\nabla T|} \vec{v_\lambda}(\vec{k}) d^3k \quad , \tag{2.5}$$

$E_{\vec{k}}$ ist die Energie des Quasiteilchens, λ die Polarisationsrichtung. Der Wärmefluß ist proportional zum Temperaturgradienten. Der Proportionalitätsfaktor wird Wärmeleitfähigkeit κ genannt.

$$\vec{Q} = \kappa \nabla T \tag{2.6}$$

Nun läßt sich damit und mit der Definition der Wärmekapazität C_V die Wärmeleitfähigkeit κ bestimmen zu

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{\lambda} \int \tau v_{\lambda}^2(\vec{k}) C_V(E_{\vec{k}}) d^3k \tag{2.7}$$

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{\lambda} \int \frac{l_{\lambda}^2}{\tau} C_V(E_{\vec{k}}) d^3k \quad . \tag{2.8}$$

Diese Gleichung bezeichnet man als „Peierls–Boltzmann–Formel“ für die Wärmeleitfähigkeit, die eine Verallgemeinerung der Wärmeleitungsbeziehung aus der Gaskinetik $\kappa = \frac{1}{3} C_V v^2 \tau$ darstellt.
Die Boltzmann–Gleichung und insbesondere ihre quantenmechanische Formulierung ist zur Berechnung von Transportgrößen weit verbreitet. Für die theoretische Formulierung des Energietransportes in stark gestörten Materialien ist sie jedoch nicht geeignet, da eine Gruppengeschwindigkeit der Moden, die die Energie transportieren, nur in Systemen mit schwach gestörter Translationsinvarianz definierbar ist.

2.3 Kubo–Formalismus

In vielen Experimenten der Festkörperphysik wird die lineare Antwort des Systems auf einen äußeren Stimulus („linear response“) gemessen. Dieser Stimulus kann zum Beispiel ein elektromagnetisches Feld, ein Temperatur- oder ein Druckgradient sein. Lineare Antwort bedeutet, daß das experimentelle Meßergebnis direkt proportional zur Größe der äußeren Störung ist.
Es soll im folgenden der Kuboformalismus und die Ableitung der Kubo-Formel [44] kurz skizziert werden. In Kapitel 3 wird der Kubo–Formalismus für das exzitonische Modell näher spezifiziert.

2.3.1 „Linear-response"-Theorie

Der Hamiltonoperator lasse sich in eine ungestörten Anteil H_0 und in eine äußere Störung $H_1(t)$ aufteilen. Die Störung $H_1(t)$ werde adiabatisch eingeschaltet

$$H_1(t) = -AF(t)e^{\epsilon t} \quad \epsilon = 0_+ \quad . \tag{2.9}$$

Die Dichtematrix $\rho(t)$ besteht dann aus der thermischen Dichtematrix ρ_T und einer Abweichung $\Delta\rho(t)$ vom thermischen Mittelwert aufgrund des äußeren Feldes H_1. Berücksichtigt man nur lineare Terme in der Bewegungsgleichung für die Dichtematrix, so ergibt sich als formale Lösung für die Abweichung $\Delta\rho(t)$

$$\Delta\rho(t) \;=\; i\int_{-\infty}^{t} dt' F(t') e^{\epsilon t'} e^{-i(t-t')H}[A,\rho_T]e^{i(t-t')H} \quad . \tag{2.10}$$

Gesucht sind Erwartungswerte von Operatoren B

$$\langle B\rangle_t \;=\; \langle B\rangle_T + \langle \delta B\rangle_t \quad , \tag{2.11}$$

die sich aus dem thermischen Mittelwert und der Abweichung aufgrund von $H_1(t)$ zusammensetzen. Es gilt

$$\langle \delta B\rangle_t \;=\; Tr\left(\Delta\rho(t)B\right) \tag{2.12}$$

und damit

$$\langle \delta B\rangle_t \;=\; i\int_{-\infty}^{t} dt' F(t') e^{\epsilon t'} Tr\left([A,\rho_T]B(t-t')\right) \quad . \tag{2.13}$$

Die Fouriertransformation von (2.13) definiert die Admittanzfunktion $\chi_{BA}(\omega)$

$$\langle \delta B\rangle_\omega \;=\; \chi_{BA}(\omega)F(\omega) \tag{2.14}$$

$$\chi_{BA}(\omega) \;=\; \frac{1}{i}\int_0^\infty dt\, \langle [A,B(t)]\rangle_T \, e^{i(\omega+i\epsilon)t} \quad . \tag{2.15}$$

Gleichung (2.15) ist die *erste Kubo–Formel.*
Mit Hilfe der Beziehung

$$A(t) \;=\; A(0) + \int_0^t dt' \dot{A}(t') \tag{2.16}$$

folgt schließlich die *zweite Kubo–Formel*

$$\chi_{BA}(\omega) \;=\; \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \left\langle \dot{A}(-i\lambda)B(t)\right\rangle_T e^{i(\omega+i\epsilon)t} \quad . \tag{2.17}$$

Die prinzipielle Schwierigkeit bei der Verwendung der Kubo–Formel besteht darin, daß die Korrelationsfunktionen $< \dot{A}(-i\lambda)B(t) > = < \dot{A}(0)B(t+i\lambda) >$ für alle komplexen Zeiten $t + i\lambda$ bekannt sein müssen.

2.3.2 Beispiel: Elektrische Leitfähigkeitsformel

Die Gleichung (2.17) kann direkt zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit σ benützt werden. Das äußere Feld ist das angelegte elektrische Feld $E(t)$ und der Operator B die Stromstärke $j_\alpha(\alpha = x, y, z)$, so daß sich

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) \quad = \quad V \int_0^\beta d\lambda \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\epsilon)t} \langle j_\beta j_\alpha(t + i\lambda)\rangle \tag{2.18}$$

ergibt. Der Transportkoeffizient $\sigma_{\alpha\beta}$ ist proportional zur einer Strom–Strom–Korrelationsfunktion.
Im thermischen Fall liegt die Schwierigkeit der Formulierung einer Kubo–Formel darin, daß es keinen Term im Hamiltonoperator gibt, der den Wärmetransport von außen treibt, so wie zum Beispiel das angelegte elektrische Feld den Stromtransport antreibt. Diese Schwierigkeit wurde durch Kubo [22] mit Hilfe thermodynamischer Argumentation (Onsager–Relationen), und von Luttinger [25] durch Argumentation mittels der Schwerkraft als Antriebskraft für den thermischen Transport, überwunden. Hiermit ließen sich geeignete Stromoperatoren für den Wärmestrom finden und somit die Kubo–Formel auch für den Wärmetransport rechtfertigen.

2.4 Lokale Transportbeschreibung

In einem ersten Teil wird der phänomenologische Hintergrund der lokalen Transportbeschreibung aufgezeigt und in einem zweiten die mikroskopische Formulierung der Transportkoeffizienten.

2.4.1 Phänomenologischer Hintergrund

Hierzu wird der Energietransport über eine diffusive Wellengleichung für die lokale Änderung der Energie $\delta h(\vec{x}, t)$ betrachtet

$$\left[\Delta - \frac{1}{D}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right] \delta h(\vec{x}, t) \quad = \quad 0 \quad , \tag{2.19}$$

wobei gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta h(\vec{x}, t) d\vec{x} \quad = \quad \text{konstant} \quad . \tag{2.20}$$

D ist die thermische Diffusionskonstante und c eine mittlere charakteristische Geschwindigkeit, die den ballistischen Transport beschreibt. Für rein harmonische Systeme ist c eine mittlere Schallgeschwindigkeit, während für stark anharmonische Systeme, bei denen Umklapp–Prozesse eine wesentliche Rolle spielen, c die Geschwindigkeit des zweiten Schalls ist.
Gleichung (2.19) besitzt zwei Grenzfälle, die unterschiedliche physikalische Situationen beschreiben. Für $D \to 0$ erhält man eine gewöhnliche Wellengleichung, in diesem Fall spricht man von *kohärenter* Ausbreitung [45]. Für $c \to \infty$ geht die Gleichung in die gewöhnliche Diffusionsgleichung

$$\left[\Delta - \frac{1}{D}\frac{\partial}{\partial t}\right] \delta h(\vec{x},t) \;=\; 0 \tag{2.21}$$

über. Der Zusatzterm $\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}$ in Gleichung (2.19) verhindert somit die unendlich schnelle Ausbreitung der Energie und macht aus Gleichung (2.20) eine physikalisch konsistente Gleichung.
Es lassen sich nun Momente bezüglich der lokalen Energieänderung definieren

$$M_\mu \;=\; \int_{-\infty}^{\infty} d^3x |\vec{x}|^\mu \delta h(\vec{x},t) \quad . \tag{2.22}$$

Das nullte Moment M_0 muß wegen der Energie-Erhaltung (vgl. Gleichung (2.20)) eine Konstante sein. Für eine lokalisierte Anregung, die durch

$$\begin{aligned} \lim_{|\vec{x}|\to\infty} \nabla \delta h(\vec{x},t) &= 0 \\ \lim_{|\vec{x}|\to\infty} |\vec{x}| \delta h(\vec{x},t) &= 0 \end{aligned} \tag{2.23}$$

festgelegt wird, kann eine Bestimmungsgleichung für das zweite Moment $M_2(t)$ aufgestellt werden

$$\left(\frac{1}{c^2}\frac{d^2}{dt^2} + \frac{1}{D}\frac{d}{dt}\right) M_2(t) = 2M_0 \quad , \tag{2.24}$$

welche formal gelöst werden kann durch

$$\begin{aligned} M_2(t) &= M_2(0) + 2DM_0 t \\ &- \frac{D}{c^2}\left\{\left(\frac{dM_2}{dt}\right)_{t=0} + 2DM_0\right\}\left(e^{-c^2 t/D} - 1\right) \quad . \end{aligned} \tag{2.25}$$

Aus dieser lassen sich die phänomenologischen Definitionen der Transportkoeffizienten bestimmen

$$c^2 = \left[2M_0 - \frac{1}{D}\left(\frac{dM_2}{dt}\right)_{t=0}\right]^{-1} \lim_{t\to 0}\frac{d^2}{dt^2}M_2(t) \tag{2.26}$$

$$D = \frac{1}{2M_0}\lim_{t\to\infty}\frac{d}{dt}M_2(t) \quad . \tag{2.27}$$

Zur Charakterisierung des Transportes ist es also nötig, das nullte und das zweite Moment zu bestimmen. Wie aus Gleichung (2.27) zu sehen ist, gibt es eine endliche Diffusionskonstante nur dann, wenn sich das zweite Moment für große Zeiten proportional zur Zeit t verhält. Das zweite Moment kann also zur Charakterisierung des Transportes herangezogen werden. Ist $M_2 \propto t$, so ist der Transport diffusiv, gilt $M_2 \propto t^2$, dann ist der Transport kohärent und es läßt sich eine Teilchengeschwindigkeit definieren (vgl. (2.26)). Im Fall $M_2 \propto t^{3/2}$ spricht man von „superdiffusivem“ Transport.

2.4.2 Lokale Temperaturanregung

Das thermodynamische Gleichgewicht werde nur wenig gestört, d.h. die Dichtematrix unterscheidet sich von der Gleichgewichtsdichtematrix ρ_T nur durch eine kleine Änderung $\Delta\rho(t)$. Es werden Anregungen betrachtet, die sich als eine räumlich lokale Abweichung der Dichtematrix von ihrem Gleichgewichtswert darstellen lassen, d.h. es gilt

$$\rho(0) = \frac{e^{-(\beta H+\alpha A)}}{Tr\left(e^{-(\beta H+\alpha A)}\right)} \quad , \alpha \ll \beta \quad . \tag{2.28}$$

Die Änderung des thermischen Mittelwertes einer Observablen B von ihrem Gleichgewichtswert $\langle B\rangle_T = Tr(\rho_T B)$ ist gegeben durch

$$\langle \delta B\rangle_t = \langle B\rangle_t - \langle B\rangle_T = Tr(\Delta\rho(t)B) \quad . \tag{2.29}$$

Die Änderung vom thermischen Gleichgewichtswert soll nun durch eine räumlich lokalisierte Anregung generiert werden.

Dabei wird dem System ein geometrisches Referenzgitter zugrundegelegt, wodurch auf jedem Punkt auf diesem Gitter eine lokale Observable f_m definiert werden kann. Diese Observable kann zum Beispiel eine (allgemeine) lokale Besetzung $f_m = n_m$ oder eine lokale Energie $f_m = h_m$ sein. Die Wahl $A = n_0$ bedeutet nun eine Änderung

des Gleichgewichtszustandes durch eine lokale Änderung der Besetzung, und das Entsprechende gilt für die Energie.

2.4.3 Räumliche Ausbreitung der lokalen Anregung

Wie im Abschnitt über den phänomenologischen Hintergrund aufgezeigt, soll der Transport über die Momente der Änderung einer lokalen Größe f_m [3], z.B. der lokalen Energie („Gitterplatz–Energie"), charakterisiert werden. In einer Dichtematrix-Formulierung bedeutet dies die Berechnung von

$$\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho(0) \tag{2.30}$$

$$\langle \delta f_m \rangle_t = \langle f_m \rangle_t - \langle f_m \rangle_T = Tr\left(\Delta\rho(0) f_m(t)\right) \quad , \tag{2.31}$$

mit der obigen Annahme (vgl. (2.28)) für die Anfangsdichtematrix, wobei $f_m(t)$ die Heisenbergdarstellung bedeutet. Da stets die hierarchische Beziehung $\alpha \ll \beta$ gelten soll, liegt es nahe, eine Entwicklung bezüglich des kleinen Parameters α/β durchzuführen. Dabei wird die Goldberger–Adams–Entwicklung [46] benützt

$$e^{-\beta(a+b)} = e^{-\beta a}\left(1 - \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda a} b e^{-\lambda a} + O(b^2)\right) \quad . \tag{2.32}$$

Setzt man dies in Gleichung (2.28) ein, so ergibt sich für die Dichtematrix-Änderung

$$\Delta\rho(0) = \rho_T \frac{\alpha}{\beta} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H} \left(A - \langle A \rangle_T\right) e^{-\lambda H} \quad . \tag{2.33}$$

Mit Gleichung (2.30) folgt schließlich

$$\langle \delta f_m \rangle_t = \frac{\alpha}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle A f_m(t + i\lambda) \rangle_T - \langle A \rangle_T \langle f_m \rangle_T \quad . \tag{2.34}$$

Damit lassen sich die Momente analog zu Gleichung (2.22) angeben

$$M_\mu(t) = \sum_m m^\mu \langle \delta f_m \rangle_t \quad , \tag{2.35}$$

und somit die Transportkoeffizienten nach Gleichung (2.26) und (2.27) berechnen.
Bis jetzt wurde das System nicht näher spezifiziert, abgesehen von der Annahme, daß sich die relevante Observable des Systems in Operatoren auf den einzelne Plätzen eines Referenzgitters zerlegen läßt. D.h. dieser Formalismus ist auf alle möglichen Energie-transportierenden Systeme, wie Exzitonen, Phononen, Spins etc., anwendbar.

2.5 Eigenbasis

Die in den Abschnitten 2.3 und 2.4 beschriebenen Transporttheorien benötigen Strom–Strom–Korrelationsfunktionen bzw. Korrelationsfunktionen zwischen lokalen Operatoren. Um diese zu berechnen, ist gewöhnlich die explizite Kenntnis der Eigenbasis $\{\eta_m(\kappa)\}$ des Problems erforderlich. Ist H der Hamiltionoperator des Problems, so gilt in projektiver Darstellung

$$H = \sum_{m,n} H_{m,n} \left|m\right\rangle \left\langle n\right| \quad , \tag{2.36}$$

und für die Kenntnis der Eigenbasis muß

$$\sum_n H_{mn}\eta_n(\kappa) \;=\; \epsilon_\kappa \eta_m(\kappa) \tag{2.37}$$

gelöst werden, d.h. die Matrix (H_{mn}) diagonalisiert werden. In dieser Arbeit werden zwei alternative Konzepte vorgestellt, die diese Diagonalisierung, welche in der Regel numerisch aufwendig ist, umgehen.
Zum einen wird in Kapitel 3 die lokale Transportbeschreibung für den exzitonischen Fall so formuliert, daß die Kenntnis der Eigenbasis überflüssig wird. Zum anderen wird in Abschnitt 2.6.2 eine unitäre Transformation vorgestellt, die eine genäherte Eigenbasis liefert.

2.6 Unitäre Transformation: Diagonalisierung eines Einzelzustandes und seiner Nachbarschaft

Im ersten Abschnitt sollen die Grundlagen zu unitären Transformationen und die wichtigsten Notationen kurz aufgezeigt werden. Dem interessierten Leser sei das Buch von M.Wagner [35] empfohlen. Unitäre Transformationen erfreuen sich vielfältigster Anwendungen und können, wie im Kapitel 8 ausgeführt wird, wichtige Impulse in der Transporttheorie ungeordneter Systeme geben. In einem zweiten Abschnitt wird eine spezielle Transformation behandelt, die es erlaubt, einen Zustand exakt zu diagonalisieren und die in der vorliegenden Arbeit verwendet wird.

2.6.1 Grundlagen

Ein unitärer Operator U ist definiert durch

$$UU^\dagger = U^\dagger U = 1 \tag{2.38}$$

und läßt sich in exponentieller Weise schreiben

$$U = e^S \tag{2.39}$$

$$S^\dagger = -S \quad . \tag{2.40}$$

Der Exponent S ist also antihermitisch.
Die Transformation eines Operators A ist gegeben durch

$$\tilde{A} \equiv T : A = U^\dagger A U = e^{-S} A e^S \tag{2.41}$$

$$\tilde{A} \equiv T : A = A + \frac{1}{1!}[A,S] + \frac{1}{2!}[[A,S],S] + \ldots \quad , \tag{2.42}$$

die eines Zustandsvektors Ψ durch

$$T : \Psi \equiv \tilde{\Psi} \equiv U^\dagger \Psi = e^{-S}\Psi \quad . \tag{2.43}$$

Die unitäre Transformation läßt Skalarprodukte invariant, d.h. es gilt die Erhaltung der Orthonomalität

$$\langle \phi_\alpha | \, \phi_\beta \rangle = \left\langle \tilde{\phi_\alpha} \right| \left. \tilde{\phi_\beta} \right\rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad , \tag{2.44}$$

ebenso wie die Invarianz der Matrixelemente

$$\langle \phi_\alpha | \, A \, | \phi_\beta \rangle = \left\langle \tilde{\phi_\alpha} \right| \tilde{A} \left| \tilde{\phi_\beta} \right\rangle \quad . \tag{2.45}$$

Prinzipiell existiert für jeden hermitischen Operator eine Transformation, die ihn diagonalisiert. Das Auffinden dieser ist in der Regel jedoch genauso komplex, wie die Diagonalisierung selbst.
Der Vorteil unitärer Transformationen liegt darin, daß der Hamiltonoperator bei geeigneter Wahl der Transformation nach deren Anwendung „diagonaler“ wird, oder daß, wie im Fall der bekannten Fröhlich-Transformation beim Elektron-Phonon--System, die Subsysteme dynamisch näherungsweise getrennt werden.

2.6.2 „Single–State–Diagonalization“

In dieser Arbeit wird eine spezielle unitäre Transformation betrachtet, die in bilinearen Systemen zur Diagonalisierung bezüglich einer Mode verwendet werden kann („Single–State–Diagonalization“).
Für die Transportberechnung sind insbesondere die Moden von Interesse, die eine große Gruppengeschwindigkeit besitzen und somit wesentlich zum Transport beitragen. Wählt man z.B. die Mode größter Geschwindigkeit als zu diagonalisierende, so sollten die benachbarten Moden, die fast ebenso stark transportierend sind, durch die Transformation näherungsweise ebenfalls diagonalisiert werden.
Der Hamiltonoperator in projektiver Form sei

$$\begin{aligned} H &= H_{\alpha\alpha} |\alpha\rangle \langle\alpha| + \sum_{\beta\neq\alpha} H_{\beta\beta} |\beta\rangle \langle\beta| + \sum_{\beta\neq\alpha} [W_{\alpha\beta} |\alpha\rangle \langle\beta| + h.c.] \\ &\quad + \sum_{\beta,\beta'\neq\alpha} W_{\beta\beta'} |\beta\rangle \langle\beta'| \quad , \end{aligned} \tag{2.46}$$

wobei α der Zustand ist, der diagonalisiert werden soll. Es wird nun folgende Transformation $U = e^S$ gewählt

$$S = \sum_{\beta\neq\alpha} [\lambda_\beta |\alpha\rangle \langle\beta| - h.c.] \quad , \tag{2.47}$$

mit den Eigenschaften

$$S^2 = -\Lambda^2 |\alpha\rangle \langle\alpha| - \sum_{\beta,\beta'\neq\alpha} \lambda^*_\beta \lambda_{\beta'} |\beta\rangle \langle\beta'| \tag{2.48}$$

$$S^3 = -\Lambda^2 S \tag{2.49}$$

und der Abkürzung

$$\Lambda^2 = \sum_{\beta\neq\alpha} \lambda_\beta \lambda^*_\beta \quad . \tag{2.50}$$

Damit folgt für die Transformation

$$U \equiv e^S = I + \frac{1}{\Lambda} S \sin\Lambda + \frac{1}{\Lambda^2} S^2 (1 - \cos\Lambda) \tag{2.51}$$

und für die transformierten Zustände $\beta, \beta' \neq \alpha$

$$U |\alpha\rangle = \cos\Lambda |\alpha\rangle - \sin\Lambda \sum_{\beta\neq\alpha} \frac{\lambda^*_\beta}{\Lambda} |\beta\rangle \tag{2.52}$$

$$U |\beta\rangle = |\beta\rangle - (1 - \cos\Lambda) \sum_{\beta'\neq\alpha} \frac{\lambda_\beta}{\Lambda} \frac{\lambda^*_{\beta'}}{\Lambda} |\beta'\rangle + \frac{\lambda_\beta}{\Lambda} \sin\Lambda |\alpha\rangle \quad . \tag{2.53}$$

Das Besondere an der Transformation (2.51) ist die Tatsache, daß sie in geschlossener Form darstellbar ist. Der transformierte Hamiltonoperator ist gegeben durch

$$\begin{aligned} T : H &= U^\dagger H U = E_\alpha \left|\alpha\right\rangle \left\langle\alpha\right| + \sum_{\beta\neq\alpha} \left[\tilde{H}_{\alpha\beta} \left|\alpha\right\rangle \left\langle\beta\right| + h.c.\right] \\ &+ \sum_{\beta\beta'\neq\alpha} \tilde{H}_{\beta\beta'} \left|\beta\right\rangle \left\langle\beta'\right| \end{aligned} \tag{2.54}$$

mit den Matrixelementen

$$\tilde{H}_{\alpha\alpha} \equiv E_\alpha = H_{\alpha\alpha}\cos^2\Lambda + (\Pi + L)\sin^2\Lambda - \frac{1}{2}(\Gamma + \Gamma^*)\sin 2\Lambda \tag{2.55}$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{\alpha\beta} &= \frac{\lambda_\beta}{\Lambda}\left[\frac{1}{2}(H_{\alpha\alpha} - \Pi - L)\sin 2\Lambda - (H_{\beta\beta} - \Pi - L)\sin\Lambda - \Gamma^*\cos\Lambda - \Gamma^*\cos^2\Lambda\right. \\ &\left. + \Gamma\sin^2\Lambda\right] + W_{\alpha\beta}\cos\Lambda - \Delta_\beta\sin\Lambda \end{aligned} \tag{2.56}$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{\beta\beta'} &= \frac{\lambda^*_\beta\lambda_\beta}{\Lambda^2}\left[H_{\alpha\alpha}\sin^2\Lambda - (H_{\beta\beta} + H_{\beta'\beta'})(1-\cos\Lambda) + (\Pi + L)(1-\cos\Lambda)^2\right. \\ &\left. - (\Gamma + \Gamma^*)\sin\Lambda(1-\cos\Lambda)\right] + H_{\beta\beta}\delta_{\beta\beta'} + \frac{W_{\alpha\ b'}\lambda^*_\beta + W_{\beta\alpha}\lambda_{\beta'}}{\Lambda}\sin\Lambda + W_{\beta\beta'} \\ &- \frac{\Delta_{\beta'}\lambda^*_\beta + \Delta^*_\beta\lambda_{\beta'}}{\Lambda}(1-\cos\Lambda) \end{aligned} \tag{2.57}$$

und den Abkürzungen

$$\Lambda^2 = \sum_{\beta\neq\alpha} \lambda_\beta\lambda^*_\beta \tag{2.58}$$

$$\Pi = \sum_{\beta\neq\alpha} H_{\beta\beta}\frac{\lambda_\beta\lambda^*_\beta}{\Lambda^2} = \Pi^* \tag{2.59}$$

$$\Gamma = \sum_{\beta\neq\alpha} \frac{\lambda_\beta}{\Lambda} W_{\beta\alpha} \tag{2.60}$$

$$\Delta_\beta = \sum_{\beta'\neq\alpha} \frac{\lambda_{\beta'}}{\Lambda} W_{\beta'\beta} \tag{2.61}$$

$$L = \sum_{\beta\neq\alpha} \Delta_\beta\frac{\lambda^*_\beta}{\Lambda} = L^* \quad . \tag{2.62}$$

Es gelte die Projektion

$$\left|\psi_\alpha\right\rangle = \sum_k \eta_k(\alpha)\left|k\right\rangle \quad , \tag{2.63}$$

wobei $\left|\psi_\alpha\right\rangle$ die exakte Eigenfunktion von H sei,

$$H\left|\psi_\alpha\right\rangle = E_\alpha\left|\psi_\alpha\right\rangle \tag{2.64}$$

und die $|k\rangle$ ein vollständiges Orthonormalsystem bilden. Wählt man $|\alpha\rangle$ als Eigenvektor des transformierten Hamiltonoperators,

$$\tilde{H}\,|\alpha\rangle \;=\; E_\alpha\,|\alpha\rangle \quad , \tag{2.65}$$

so gilt

$$U\,|\alpha\rangle \stackrel{!}{=} |\psi_\alpha\rangle \quad , \tag{2.66}$$

oder

$$\sum_{kk'} H_{kk'}\eta_{k'}(\alpha) \;=\; E_\alpha\eta_k(\alpha) \quad . \tag{2.67}$$

Damit bestimmen sich mit Gleichungen (2.52, 2.53) die Transformationskoeffizienten zu

$$\eta_\alpha(\alpha) \;=\; \cos\Lambda \tag{2.68}$$

$$\eta_\beta(\alpha) \;=\; -\frac{\sin\Lambda}{\Lambda}\lambda_\beta \quad , \beta \neq \alpha \quad . \tag{2.69}$$

Die Größen $\eta_\alpha(\alpha), \eta_\beta(\alpha)$ seien durch die Diagonalisierung des Zustandes $|\alpha\rangle$ bekannt und bestimmen die Transformationsparameter λ_β. Bei dieser Fixierung der Transformationsparameter verschwinden die Kopplungsmatrixelemente $\tilde{H}_{\alpha\beta}, \alpha \neq \beta$ exakt.

Kapitel 3

Das Exzitonenmodell

In diesem Kapitel wird zunächst das Exzitonenproblem formuliert und der zugehörige Hamiltonoperator hergeleitet. Danach soll der Kubo–Formalismus und die lokale Transportbeschreibung auf dieses Problem angewandt und die relevanten Korrelationsfunktionen abgeleitet werden.

3.1 Allgemeines

Im Jahre 1931 wurde von Frenkel die Existenz von „Exzitonen“, d.h. von Anregungen in Form einer kohärenten Bewegung gebundener Elektron–Loch–Paare postuliert [47]. Die experimentelle Bestätigung erfolgte in den dreißiger und vierziger Jahren, und seitdem spielen Exzitonen eine wichtige Rolle bei der Beschreibung elektronischer Anregungen in organischen [48] und anorganischen Materialien [49],[50],[51].
Es werden zwei Grenztypen gebundener Elektron-Loch-Paare unterschieden. Ist zum einen der Abstand zwischen Elektron und Loch (Defektelektron) relativ groß, so bewegen sie sich wie zwei Teilchen entgegengesetzter Ladung die eine Coulombsche Anziehungskraft spüren. Es ergeben sich damit Bindungszustände mit wasserstoffähnlichem Spektrum. Sie werden „Wannier-Exzitonen“ genannt. Zum anderen gibt es insbesondere in Molekülkristallen den Grenzfall, daß Elektron und Loch am gleichen Atom sitzen, dann wird von einem „Frenkel-Exziton“ gesprochen. Hierbei werden die Feldoperatoren $\Psi^\dagger(\vec{x})$ und $\Psi(\vec{x})$ nach lokalen Wannierfunktionen entwickelt.
Die Frenkelexzitonen können sich aufgrund von Austauschwechselwirkungen im Kri-

stall bewegen. In organischen Molekülen ist dies als „Försterprozeß“ bekannt.

3.1.1 Exzitonenhamiltonoperator

Beschreibe der Operator $a_{\vec{l}}^{\dagger}$ die Erzeugung eines Elektrons am Ort $\vec{l}$ und der Operator $d_{\vec{l}}^{\dagger}$ die Erzeugung eines Defektelektrons am Ort $\vec{l}$, so beschreiben die Operator-Paare

$$a_{\vec{l}}^{\dagger} d_{\vec{l}}^{\dagger} = c_{\vec{l}}^{\dagger} \tag{3.1}$$

$$d_{\vec{l}} a_{\vec{l}} = c_{\vec{l}} \tag{3.2}$$

die Erzeugung bzw. Vernichtung eines am Ort $\vec{l}$ lokalisierten Exzitons.
Der Hamiltonoperator für ein exzitonisches System ohne Exziton–Exziton Wechselwirkung ist

$$H = \sum_{\vec{l}} E_{\vec{l}} c_{\vec{l}}^{\dagger} c_{\vec{l}} + \sum_{\vec{l},\vec{m}} W_{\vec{l}-\vec{m}} c_{\vec{m}}^{\dagger} c_{\vec{l}} = \sum_{\vec{l}} h_{\vec{l}} \tag{3.3}$$

$$h_{\vec{l}} = \sum_{\vec{m}} \left[E_{\vec{l}} \delta_{\vec{l},\vec{m}} + W_{\vec{l}-\vec{m}} \right] c_{\vec{m}}^{\dagger} c_{\vec{l}} \quad , \tag{3.4}$$

wobei $E_{\vec{l}}$ die „Onsite–Energie“ des Ortes $\vec{l}$ und $W_{\vec{l}-\vec{m}}$ die Transferenergie zwischen Ort $\vec{l}$ und $\vec{m}$ ist.
Für Berechnungen mit den neuen exzitonischen Operatoren (3.1) sind deren Vertauschungsrelationen von Bedeutung.
In der vorliegenden Arbeit werden jedoch nur Ein–Exzitonen–Probleme untersucht, und damit ergeben sich die Vertauschungsrelationen

$$[c_{\vec{m}}, c_{\vec{l}}^{\dagger}]_{-} = \delta_{\vec{m},\vec{l}} \quad . \tag{3.5}$$

Aus der orthonormalen Transformation

$$c_{\vec{m}} = \sum_{\vec{k}} \eta_{\vec{m}}(\vec{k}) c_{\vec{k}} \tag{3.6}$$

$$c_{\vec{k}} = \sum_{\vec{m}} \eta_{\vec{m}}^{*}(\vec{k}) c_{\vec{m}} \tag{3.7}$$

wobei die Eigenvektoren $\eta_{\vec{m}}(\vec{k})$ des Hamiltonoperators des Systems (siehe Gleichung 3.3) benützt wurden, folgt die Vertauschungsrelation

$$[c_{\vec{k}}, c_{\vec{k}'}^{\dagger}]_{-} = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \quad . \tag{3.8}$$

Der exzitonische Besetzungsoperator $n_{\vec{l}}$ am Ort $\vec{l}$ ist wie folgt definiert

$$n_{\vec{l}} \;=\; c^{\dagger}_{\vec{l}} c_{\vec{l}} \quad . \tag{3.9}$$

3.2 Anwendung des Kubo–Formalismus

In diesem Abschnitt soll der in Abschnitt 2.3 beschriebene Kubo–Formalismus auf das Exzitonenmodell angewendet werden und die relevanten Korrelationsfunktionen abgeleitet werden. Dabei werden zunächst die lokalen Operatoren spezifiziert.

3.2.1 Lokale exzitonische Operatoren

Unser Ziel ist die raum–zeitliche Evolution „lokaler“ exzitonischer Operatoren $f_{\vec{m}}(t)$ zu berechnen, wobei

$$F \;=\; \sum_{\vec{m}} f_{\vec{m}}(t) \tag{3.10}$$

Erhaltungsgrößen bedeuten, d.h. es gilt $[F, H]_- = 0$. Insbesondere werden wir die Spezifikationen

$$f_{\vec{m}} = h_{\vec{m}} \quad , \tag{3.11}$$

d.h. den lokalen Energieoperator und

$$f_{\vec{m}} = n_{\vec{m}} \quad , \tag{3.12}$$

d.h. den lokalen Besetzungsoperator betrachten. Die lokalen exzitonischen Operatoren $f_{\vec{m}}$ lassen sich formal in kontinuierliche umschreiben und wie folgt definieren (siehe [52])

$$f(\vec{r}, t) \;\equiv\; \sum_{\vec{m}} f_{\vec{m}}(t)\, \delta(\vec{r} - \vec{m}) \quad . \tag{3.13}$$

Dabei gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\dot{f}(\vec{r}, t) \,+\, div\vec{j}(\vec{r}, t) \,= 0 \quad , \tag{3.14}$$

wobei $\vec{j}$ die zu f gehörende Stromdichte ist. Aus der Kontinuitätsgleichung folgt nach Fouriertransformation

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q},\vec{m}} e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{m})}\, \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|^2}\, i\frac{\partial}{\partial t} f_{\vec{m}}(t) \quad , \tag{3.15}$$

wobei der „transversale“ Anteil von $\vec{j}(\vec{r},t)$ vernachlässigt wurde ($rot\vec{j}=0$). Damit ergibt sich für den Gesamtstrom

$$\vec{J}=\int_V \vec{j}(\vec{r},t)dV=\sum_{\vec{m}}\vec{m}\frac{\partial}{\partial t}f_{\vec{m}}(t)=-i\sum_{\vec{m}}\vec{m}\,[f_{\vec{m}}(t),H] \quad . \tag{3.16}$$

3.2.2 Lokale Dichteoperatoren

Wählt man für die lokalen Operatoren f_m zum Beispiel die lokalen Besetzungsoperatoren n_m (s. Gleichung (3.12), so folgt aus Gleichung (3.16) nach Einsetzen des exzitonischen Hamiltonoperators (3.3) für den Gesamtstrom

$$\begin{aligned}\vec{J} &= -\sum_{\vec{m},\vec{n}}\vec{m}\,(E_{\vec{m}}\delta_{\vec{m},\vec{n}}+W_{\vec{m}-\vec{n}})\left[c^\dagger_{\vec{m}}c_{\vec{n}}-c^\dagger_{\vec{n}}c_{\vec{m}}\right]\\ &= -\sum_{\vec{m},\vec{n}}(\vec{m}-\vec{n})W_{\vec{m}-\vec{n}}c^\dagger_{\vec{m}}c_{\vec{n}} \quad .\end{aligned} \tag{3.17}$$

Wie im vorangegangenen Kapitel am Beispiel der elektrischen Leitfähigkeit gezeigt wurde, sind die Transportkoeffizienten über die Kubo–Formel mit einer Strom–Strom–Korrelationsfunktion verknüpft. Die Transportkoeffizienten $\sigma_{\alpha\beta}$ für den exzitonischen Transport werden also über Korrelationsfunktionen der Art

$$C_{\vec{m}\vec{n}\vec{m}'\vec{n}'}(\tau)=\left\langle c^\dagger_{\vec{m}}(0)c_{\vec{n}}(0)c^\dagger_{\vec{m}'}(\tau)c_{\vec{n}'}(\tau)\right\rangle_T \tag{3.18}$$

berechnet, die im komplexen Zeit–Raum $\tau=t+i\lambda;\lambda\in(0\ldots\beta)$ definiert sind. Zur expliziten Berechnung sind daher die Eigenwerte und die Eigenfunktionen vonnöten. Im Folgenden wollen wir uns aufgrund der einfacheren Schreibweise und übersichtlicheren Darstellung auf eine *eindimensionale Beschreibung* beschränken. Die Korrelationsfunktionen (3.18) treten sowohl bei der Wahl $f_m=n_m$ (lokale Dichteoperatoren) als auch bei $f_m=h_m$ (lokale Energieoperatoren) auf. Bei lokalen Operatoren f_m, die sich in der Form

$$f_m = \sum_n g_{m,n}c^\dagger_m c_n \tag{3.19}$$

schreiben lassen und für die gilt

$$[\sum_m f_m,H] = 0 \tag{3.20}$$

treten Korrelationsfunktionen der Form (3.18) auf. Die Form des Stromoperators (siehe Gleichung (3.17)), insbesondere in größeren ungeordneten exzitonischen Systemen, machen die Berechnung der exzitonischen Transportgrößen über die Kubo–Formel sehr Rechenzeit-aufwendig.
Im nächsten Kapitel soll daher eine Vereinfachung der Transportbeschreibung aufgezeigt werden, die diese Schwierigkeiten umgeht.

3.3 Lokale Transportbeschreibung

Die in Abschnitt 2.4 beschriebene lokale Transportbeschreibung soll nun auf das Exzitonenmodell angewendet und die relevanten Korrelationsfunktionen abgeleitet werden.
Die fundamentale Gleichung in diesem Transportformalismus ist Gleichung (2.34). Sie beschreibt die Änderung einer lokalen Observablen der Form $\langle \delta f_m \rangle_t$ aufgrund einer Dichtematrix–Anregung A, siehe Gleichung (2.28). Läßt sich die Dichtematrix–Anregung in der Form

$$A = \sum_{m,n} a_{m,n} c_m^\dagger c_n \tag{3.21}$$

schreiben, so folgen gemäß Gleichung (2.30) für die relevanten Korrelationsfunktionen wieder Ausdrücke der Art (3.18).

Kapitel 4

Ausbreitung einer räumlich begrenzten Anregung („lokale Konzeption“)

Die im Abschnitt 2.4 aufgeführte lokale Transportbeschreibung soll in diesem Kapitel weiter entwickelt werden. Wie in einem ersten Abschnitt aufgezeigt wird, ist zur expliziten Berechnung die Kenntnis aller Eigenwerte und Eigenfunktionen vonnöten. Der zweite Abschnitt erläutert dann, wie dieses Problem umgangen werden kann und führt auf die fundamentale Differentialgleichung der lokalen Beschreibung im komplexen Zeit-Raum. In einem dritten Abschnitt werden dann die relevanten Transportgrößen bestimmt.

4.1 Korrelationsfunktionen

In dem Kapitel 3 wurde gezeigt, daß sowohl für den Kubo–Formalismus wie auch für die lokale Transportbeschreibung die entscheidenden Größen Korrelationsfunktionen gemäß Gleichung (3.18) sind. Sind diese bekannt, dann lassen sich lokale Dichte- oder Energieänderungen und die dazugehörigen Momente, aber auch die Kubo–Formel für den Transport berechnen.

Es sei

$$\begin{aligned} C_{mnm'n'}(\tau) &= \left\langle c_m^\dagger(0) c_n(0) c_{m'}^\dagger(\tau) c_{n'}(\tau) \right\rangle_T \\ &= \frac{1}{Z} Tr \left\langle c_m^\dagger(0) c_n(0) c_{m'}^\dagger(\tau) c_{n'}(\tau) e^{-\beta H} \right\rangle \end{aligned} \tag{4.1}$$

die zu berechnende Korrelationsfunktion. Sie ist zur einfachen Betrachtung in eindimensionaler Form formuliert. Sei H der Hamiltonoperator des untersuchten Systems, so gilt

$$H = \sum_{m,n} H_{mn} c_m^\dagger c_n \tag{4.2}$$

und daraus ergibt sich die Eigenwertgleichung

$$\sum_n H_{mn} \eta_n(\kappa) = \epsilon_\kappa \eta_m(\kappa) \quad . \tag{4.3}$$

Mit der Darstellung

$$c_m = \sum_\kappa \eta_m(\kappa) c_\kappa, \quad H = \sum_\kappa \epsilon_\kappa c_\kappa^\dagger c_\kappa \tag{4.4}$$

erhält man für die Zeitevolution der Operatoren c_κ

$$c_\kappa(\tau) = e^{iH\tau} c_\kappa(0) e^{-iH\tau} = c_\kappa(0) e^{-i\epsilon_\kappa \tau} \quad . \tag{4.5}$$

Mittels der Eigenvektoren $\eta_m(\kappa)$ des Problems

$$\begin{aligned} C_{mnm'n'}(\tau) = \sum_{\kappa,\kappa'} \sum_{\mu,\mu'} & \eta_m^*(\kappa) \eta_n(\mu) \eta_{m'}^*(\kappa') \eta_{n'}(\mu') \\ & \times \left\langle c_\kappa^\dagger(0) c_\mu(0) c_{\kappa'}^\dagger(0) c_{\mu'}(0) \right\rangle_T e^{i(\epsilon_{\kappa'} - \epsilon_{\mu'})\tau} \quad . \end{aligned} \tag{4.6}$$

Aus der Beschränkung auf das Einexzitonenproblem ergeben sich die Vereinfachungen

$$\left\langle c_\kappa^\dagger(0) c_\mu(0) c_{\kappa'}^\dagger(0) c_{\mu'}(0) \right\rangle_T = \frac{1}{Z} e^{-\beta\epsilon_\kappa} \delta_{\kappa\mu'} \delta_{\kappa'\mu} \quad . \tag{4.7}$$

Dabei ist

$$Z = \sum_\kappa e^{-\beta\epsilon_\kappa} \tag{4.8}$$

die Zustandssumme. Mit den Gleichungen (4.6), (4.5) sowie (4.7) ergibt sich für die Korrelationsfunktion

$$C_{mnm'n'}(\tau) = \frac{1}{Z^2} \left(\sum_\kappa \eta_m^*(\kappa) \eta_{n'}(\kappa) e^{-i\epsilon_\kappa(\tau - i\beta)} \right) \left(\sum_\mu \eta_{m'}^*(\mu) \eta_n(\mu) e^{i\epsilon_\mu \tau} \right) . \tag{4.9}$$

Wir definieren als neue *dynamische Größen*

$$X_n^{(m)}(\tau) \equiv \sum_\kappa \eta_m^*(\kappa)\eta_n(\kappa)e^{-i\epsilon_\kappa\tau} \quad , \tag{4.10}$$

mit $\tau = t - i\lambda, t \geq 0_+$, die im komplexen Zeit-Raum aus reeller Zeit t und inverser Temperatur $\lambda \in 0 \ldots \beta$ definiert sind. Im rein reellen Zeit-Raum $\tau = t, t \geq 0_+$ würden sie der Fouriertransformierten der Resolventen [5] bzw. der bekannten Zubarev–Greenschen Funktion [53]

$$G_{m,n}(E) = \sum_\kappa \frac{\eta_m^*(\kappa)\eta_n(\kappa)}{E - \epsilon_\kappa} \tag{4.11}$$

entsprechen, mit komplexem $E = \omega + i0_+$. Für die dynamischen Größen gelten analoge Beziehungen wie für die Zubarev–Greenschen Funktionen, insbesondere

$$X_n^{(m)}(\tau) = X_m^{(n)}(\tau) \tag{4.12}$$

$$X_n^{(m)}(-\tau) = \left(X_n^{(m)}(\tau)\right)^* \quad . \tag{4.13}$$

Im nächsten Abschnitt wird für die dynamischen Größen $X_n^{(m)}(\tau)$ analog zu der „equation–of–motion"-Methode [54] eine fundamentale Differentialgleichung zur Berechnung hergeleitet, mit deren Hilfe man das Problem der notwendigen expliziten Kenntnis der Eigenfunktionen umgeht.

4.2 Fundamentale Differentialgleichung

Der Hamiltonoperator des Systems sei gemäß Gleichung (3.3) definiert

$$H = \sum_{\vec{m}} E_{\vec{m}} c_{\vec{m}}^\dagger c_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n},\vec{m}} W_{\vec{m}-\vec{n}} c_{\vec{m}}^\dagger c_{\vec{n}} := \sum_{m,n} T_{m,n} c_m^\dagger c_n \quad . \tag{4.14}$$

Somit gilt für die dynamischen Größen $X_n^{(m)}(\tau)$ folgende *fundamentale Differentialgleichung*

$$\boxed{i\tfrac{d}{d\tau} X_m^{(n)}(\tau) = \sum_{m'} T_{m,m'} X_{m'}^{(n)}(\tau)} \tag{4.15}$$

mit der Anfangsbedingung

$$\boxed{X_m^{(n)}(\tau = 0_+) = \delta_{m,n}} \quad . \tag{4.16}$$

Dies ist leicht nachzuprüfen. Mit der Eigenwertgleichung (2.37)

$$\epsilon_\kappa \eta_m(\kappa) = \sum_{m'} T_{m,m'} \eta_{m'}(\kappa) \quad , \tag{4.17}$$

der Definition (4.14), und mit Gleichung (4.10) folgt

$$\begin{aligned} i\frac{d}{d\tau} X_m^{(n)}(\tau) &= \sum_\kappa \epsilon_\kappa \eta_n^*(\kappa) \eta_m(\kappa) e^{-i\epsilon_\kappa \tau} \\ &= \sum_{m'} T_{m,m'} \sum_\kappa \epsilon_\kappa \eta_n^*(\kappa) \eta_{m'}(\kappa) e^{-i\epsilon_\kappa \tau} \\ &= \sum_\kappa T_{m,m'} X_{m'}^{(n)}(\tau) \quad . \end{aligned} \tag{4.18}$$

Die dynamischen Größen lassen sich also über die Differentialgleichung (4.15) berechnen, und damit sind alle relevanten Korrelationen bekannt, ohne daß die Lösung der globalen Dynamik (Eigenwerte und -vektoren) explizit bekannt sein muß. Zudem sind die Matrixelemente $T_{m,n}$ im allgemeinen kurzreichweitig (z.B. Nächste–Nachbar–Wechselwirkung). Somit bleibt die Zahl der involvierten Orte m endlich und beherrschbar für nicht zu große Zeiten, insbesondere bei stark gestörten Systemen, bei denen sich das diffusive Grenzverhalten schnell einstellt. Dieser Formalismus eignet sich daher besonders für die lokale Transportbeschreibung. Im Gegensatz zu einer störungstheoretischen Berechnung ist die Anwendung dieser Methode umso vorteilhafter, je stärker das System gestört ist. Zudem sind beliebige Störarten (wie korrelierte Störung, statische Störung, usw.) behandelbar.
Mit Hilfe dieser Methode wird das quantenmechanische Transportproblem auf eine „klassische“ Differentialgleichung abgebildet.

4.3 Transportgrößen und Momente

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Transportgrößen und die Momente mit Hilfe der dynamischen Größen $X_m^{(n)}(\tau)$ geschrieben. Die fundamentale Größe der lokalen Transportbeschreibung ist die Änderung der lokalen Energie am Platz m (vgl. Gleichung (2.34)).
Im exzitonischen Fall interessiert man sich vorwiegend für die Evolution des Ortserwartungswertes

$$\langle n_m \rangle_t = \left\langle c_m^\dagger c_m \right\rangle \quad . \tag{4.19}$$

Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, gilt

$$\Delta\rho(0) \;=\; \rho_T \frac{\alpha}{\beta} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H} \left(A - \langle A \rangle_T\right) e^{-\lambda H} \tag{4.20}$$

und damit für die Änderung des Ortserwartungswertes

$$\langle \delta n_m \rangle_t \;=\; \langle n_m \rangle_t - \langle n_m \rangle_T = Tr\left(\Delta\rho(0) n_m(t)\right)) \quad . \tag{4.21}$$

Wird eine Anregung am Ort $m = 0$ betrachtet ($A = n_0$), so folgt für die Besetzungsänderung

$$\langle \delta n_m \rangle_t \;=\; \frac{\alpha}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \left\langle n_0(0) n_m(t + i\lambda) \right\rangle_T \;-\; \alpha \left\langle n_0 \right\rangle_T \left\langle n_m \right\rangle_T \quad . \tag{4.22}$$

Die Erwartungswerte können im Bild der Eigenwerte und -vektoren berechnet werden. Dann wird Gleichung (4.22) zu

$$\begin{aligned} \langle \delta n_m \rangle_t \;=\; & \frac{\alpha}{Z\beta^2} \int_o^\beta d\lambda \sum_\kappa \eta_0^*(\kappa) \eta_m(\kappa) e^{-i\epsilon_\kappa (t + i\lambda - i\beta)} \sum_{\kappa'} \eta_m^*(\kappa') \eta_0(\kappa') e^{i\epsilon_{\kappa'}(t+i\lambda)} \\ & - \frac{\alpha}{Z^2} \sum_\kappa \eta_0^*(\kappa) \eta_0(\kappa) e^{-\beta\epsilon_\kappa} \sum_{\kappa'} \eta_m^*(\kappa') \eta_m(\kappa') e^{-\beta\epsilon_{\kappa'}} \quad . \end{aligned} \tag{4.23}$$

Die Summen können zu den oben definierten dynamischen Größen (siehe Gleichung (4.10)) zusammengefaßt werden, und $\langle \delta n_m \rangle_t$ wird dann

$$\langle \delta n_m \rangle_t \;=\; \frac{\alpha}{Z\beta^2} \int_o^\beta d\lambda \, X_m^{(0)}(\tau) \left(X_0^{(m)}(i\beta)\right)^* - \frac{\alpha}{Z^2} X_0^{(0)}(i\beta) X_m^{(m)}(i\beta) \quad , \tag{4.24}$$

wobei $\tau = t + i\lambda, t \geq 0_+$ gilt.

Damit sind alle relevanten Größen zur Transportbeschreibung bekannt. Zur Integration der Differentialgleichung (4.15) muß noch bemerkt werden, daß diese im komplexen Zeit–Raum, der aus reeller Zeit t und inverser Temperatur $\lambda \in 0 \ldots \beta$ aufgespannt wird, erfolgt. D.h. man integriert Gleichung (4.15) für jeden Zeitschritt Δt zunächst entlang der reellen Zeitachse bis zu einer Zeit $t = t_0 + n\Delta t$ und dann entlang der inversen Temperaturachse von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \beta$. Mittels Gleichung (4.24) kann die Besetzungsänderung berechnet werden und daraus folgt gemäß

$$M_\mu(t) \;=\; \sum_m m^\mu \langle \delta n_m \rangle_t \quad , \mu = 0, 2 \tag{4.25}$$

das nullte und das zweite Moment und damit die Diffusionsfunktion

$$D(t) \;=\; \frac{1}{2M_0} \frac{d}{dt} M_2(t) \quad . \tag{4.26}$$

Das Potenzgesetz der Diffusionsfunktion bezüglich der reellen Zeit t charakterisiert dann den Transport. Besitzt $D(t)$ einen endlichen Grenzwert für große Zeiten, so spricht man von *diffusivem* Verhalten.
Ist hingegen $D(t) \propto t$, so ist der Transport ballistisch und man spricht von *kohärentem* Verhalten. Die Summe über die Besetzungsänderungen sind dann zeitlich konstant.
Für diffusives Verhalten ist der mittlere quadratische Abstand m^2 und damit auch das zweite Moment proportional zur Zeit t („random–walk“). Es läßt sich dann keine Gruppengeschwindigkeit definieren, und die Diffusionsfunktion bleibt endlich. Der Grenzwert, falls er existiert, heißt *Diffusionskonstante*.
Zwischen beiden Grenzfällen existiert der *super–diffusive* Transport, der 1989 in ungeordneten eindimensionalen elektronischen Systemen [4] und 1993 in ungeordneten eindimensionalen oszillatorischen Systemen [34] gefunden wurde, bei dem das zweite Moment proportional zu $t^{3/2}$ wird. Nach Anderson wäre die Lokalisierung von Zuständen direkt mit dem Fehlen eines Transportes verbunden. Es zeigte sich in harmonischen ungeordneten eindimensionalen Systemen, daß für kleine Frequenzen (in der Nähe von $\omega = 0$) bis zu $\sqrt{N}$ (N ist die Anzahl der Gitterpunkte) Moden zum Transport beitragen. Genauer gesagt, ist die Zahl der Moden in einem harmonischen ungeordneten eindimensionalen System, deren Ausdehnung größer ist als eine vorgegebene Länge L, vom Gewicht $\sqrt{N}$ ist [55]. Die bei Kundu [4] betrachteten Systeme hatten eine statistische Verteilung der elektronischen Nächsten–Nachbar–Kopplung. Eine detailliertere Analyse im Bild der Eigenmoden verifiziert diese Abhängigkeit bei gestörten eindimensionalen Gittern.

Kapitel 5

Das eindimensionale Exzitonenproblem

In diesem Kapitel wird der zuvor beschriebene Formalismus zur lokalen Transportbeschreibung auf das eindimensionale Exzitonenproblem angewendet und einige archetypische Unordnungsfälle untersucht.
Der erste Abschnitt behandelt das ungestörte Problem. Dieses ist in weiten Teilen analytisch lösbar und kann somit zur Überprüfung der Numerik (Runge-Kutta-Verfahren [56] zur Integration der Differentialgleichung (4.15)) dienen. Im zweiten Abschnitt wird auf „Onsite–Energie"–Störungen, die statistisch verteilt sind und im dritten Abschnitt auf analog verteilte Störungen in den „Transfer–Energie"-Termen eingegangen. Dabei ist stets eine lokale Anregung am Ort $m = 0$ angenommen, d.h. es gilt gemäß Gleichung (2.28) mit $A = n_0$

$$\begin{aligned} \rho(0) &= \frac{e^{-(\beta H + \alpha n_0)}}{Tr\left(e^{-(\beta H + \alpha n_0)}\right)} = \rho_T + \Delta\rho(0) && (5.1) \\ \langle \delta n_m(t) \rangle &= Tr(\Delta\rho(0) n_m(t)) \\ &= \frac{\alpha}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \, \langle n_0(0) n_m(t + i\lambda) \rangle_T - \alpha \, \langle n_0 \rangle_T \, \langle n_m \rangle_T \quad . && (5.2) \end{aligned}$$

Im vierten Abschnitt hingegen werden korrelierte Störungen behandelt, speziell Dimer–Störungen. Im fünften Abschnitt wird zunächst die lokale Energie definiert, die zur Beschreibung des Energietransportes vonnöten ist. Der letzte Abschnitt faßt die wichtigsten Ergebnisse zusammen.

5.1 Der ungestörte Fall

Es wird von folgendem eindimensionalen Hamiltonoperator (3.3) für das ungestörte Problem ausgegangen:

$$H = -T\sum_m \left(c_m^\dagger c_{m+1} + c_{m+1}^\dagger c_m\right) \quad . \tag{5.3}$$

Die Eigenfunktionen sind, aufgrund der Translationsinvarianz des Problems, ebene Wellen vom Bloch–Typus

$$\eta_m(\kappa) = \frac{1}{\sqrt{N+1}} e^{i\kappa m} \quad , \kappa = \frac{2\pi\nu}{N+1} \quad , \nu = -\frac{N}{2}\ldots\frac{N}{2} \tag{5.4}$$

und damit folgt für die Energieeigenwerte

$$\epsilon_\kappa = -2T\cos\kappa \quad . \tag{5.5}$$

Die Austauschwechselwirkung bewirkt ein Exzitonenband der Breite $4T$.
Setzt man die Gleichungen (5.4) und (5.5) in die Definitionsgleichung (4.10) der dynamischen Größen ein, so ergibt sich

$$X_m^{(n)}(\tau) = \frac{1}{N+1}\sum_\kappa e^{i\kappa(n-m)} e^{2iT\tau\cos\kappa} \quad . \tag{5.6}$$

Für große N kann die Summation durchgeführt werden und man erhält die zuordnete Besselfunktion $(m-n)$–ten Grades mit komplexem Argument ([57])

$$X_m^{(n)}(\tau) = i^{(m-n)} J_{m-n}(2T\tau) \quad . \tag{5.7}$$

Die Änderung der Besetzung ist damit (siehe Gleichung (5.2)) durch

$$\langle \delta n_m \rangle_t = \frac{\alpha}{Z^2\beta}\int_0^\beta d\lambda J_m(2T(t+i(\lambda-\beta)))\, J_m(2T(t-i\lambda)) - \frac{\alpha}{Z^2} J_0^2(iT\beta) \tag{5.8}$$

gegeben. Das Integral kann allerdings nur im Hochtemperaturlimes ($\beta \to 0$) analytisch angegeben werden.

Hochtemperaturlimes

In diesem Grenzfall kann die Besselfunktion gemäß Abramowitz-Stegun [58] entwickelt werden

$$J_m(z) = J_m(x+iy) = J_m(x) + iy\left.\frac{\partial J_m(z)}{\partial z}\right|_x - \frac{y^2}{2}\left.\frac{\partial^2 J_m(z)}{\partial z^2}\right|_x + \ldots \quad . \tag{5.9}$$

Die Ableitung der Besselfunktion kann in eine Differenz zweier Besselfunktionen anderen Grades umgeschrieben werden. Nach einigen Umformungen ergibt sich für die Besetzungsänderung

$$\begin{aligned}
\langle \delta n_m \rangle_t &= \frac{\alpha}{Z^2} \left[A(t) + B(t,\beta) \right] + O(\beta^3) && (5.10)\\
A(t) &= J_m^2(2Tt) && (5.11)\\
B(t,\beta) &= \frac{\beta^2}{6} \Big[\left(J_{m-1}(2Tt) - J_{m+1}(2Tt) \right)^2 - 2 J_m(2Tt) \\
&\quad \times \left(J_{m+2}(2Tt) + J_{m-2}(2Tt) - 2 J_m(2Tt) \right) \Big] \quad . && (5.12)
\end{aligned}$$

Das nullte Moment bei der vorliegenden Anregung ($A = n_0$, siehe Gleichungen (5.1,5.2)) ist dann in niedrigster Näherung

$$M_0 = \sum_m \langle \delta n_m \rangle_t = \frac{\alpha}{Z^2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m^2(2Tt) + O(\beta^2) \quad . \qquad (5.13)$$

Die Summe über die Quadrate der Besselfunktionen entspricht der Normierungsbedingung und somit folgt schließlich

$$M_0 = \frac{\alpha}{Z^2} + O(\beta^2) \quad . \qquad (5.14)$$

Das nullte Moment ist zeitlich konstant, dies folgt aus der Teilchenzahlerhaltung. Für das zweite Moment ergibt sich analog im Hochtemperaturgrenzfall

$$M_2(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} m^2 \langle \delta n_m \rangle_t = 2 \frac{\alpha}{Z^2} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 J_m^2(2Tt) + O(\beta^2) \qquad (5.15)$$

und mit [58]

$$2 \sum_{m=0}^{\infty} m^2 J_m^2(z) = \frac{z^2}{2} \qquad (5.16)$$

erhält man

$$M_2(t) = \frac{2\alpha T^2}{Z^2} t^2 + O(\beta^2) \quad . \qquad (5.17)$$

Der Hochtemperaturlimes zeigt also ein rein kohärentes Transportverhalten, wie man es für das translationsinvariante System mit Exzitonenzahlerhaltung auch erwartet (s. Abschnitt 4.3).

Temperaturabhängige Anfangsverteilung

Die in Abschnitt 2.4 beschriebene lokale Veränderung der thermischen Gleichgewichtsverteilung bewirkt nur eine kleine Deviation vom thermodynamischen Gleichgewicht über die Dichtematrix

$$\rho(0) \quad = \quad \rho_T + \Delta\rho(0) = \frac{e^{-(\beta H + \alpha n_0)}}{Tr\left(e^{-(\beta H + \alpha n_0)}\right)} \quad . \tag{5.18}$$

Im Gegensatz dazu würde eine extreme lokale Anregung des Systems am Einzelatom (z.B. durch optische Anregung mit Laserpulsen)

$$\rho(0) \quad = \quad c_0^\dagger c_0 \tag{5.19}$$

eine Situation weit weg vom Gleichgewicht etablieren. Die lokale Veränderung der

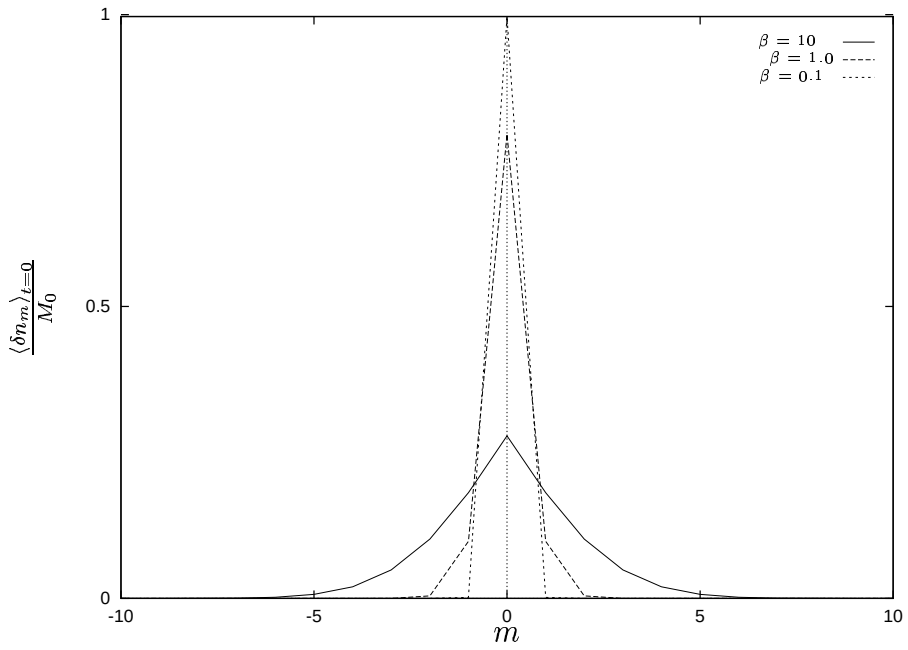

Abbildung 5.1: Ideale Exzitonenkette: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho$, Anfangsverteilung $\langle \delta n_m \rangle_{t=0}$ auf das nullte Moment M_0 normiert für verschiedene Temperaturen, $A = n_0$, siehe Gleichung 5.2

thermischen Dichtematrix gemäß Gleichung (5.18) induziert eine nicht-translationsinvariante exzitonische Verteilung zur Zeit $t = 0$ mit einer lokal erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Umgebung des Ortes $m = 0$. Sie ist zudem temperaturabhängig, wie in Figur 5.1 gezeigt ist. Diese Figur wurde mit Hilfe der Gleichung (5.2)

bei $t = 0$ gerechnet, d.h. die Integration der dynamischen Größen (vgl. Gleichung (4.15)) nur im inversen Temperaturraum ($0 \leq \lambda \leq \beta$) durchgeführt.

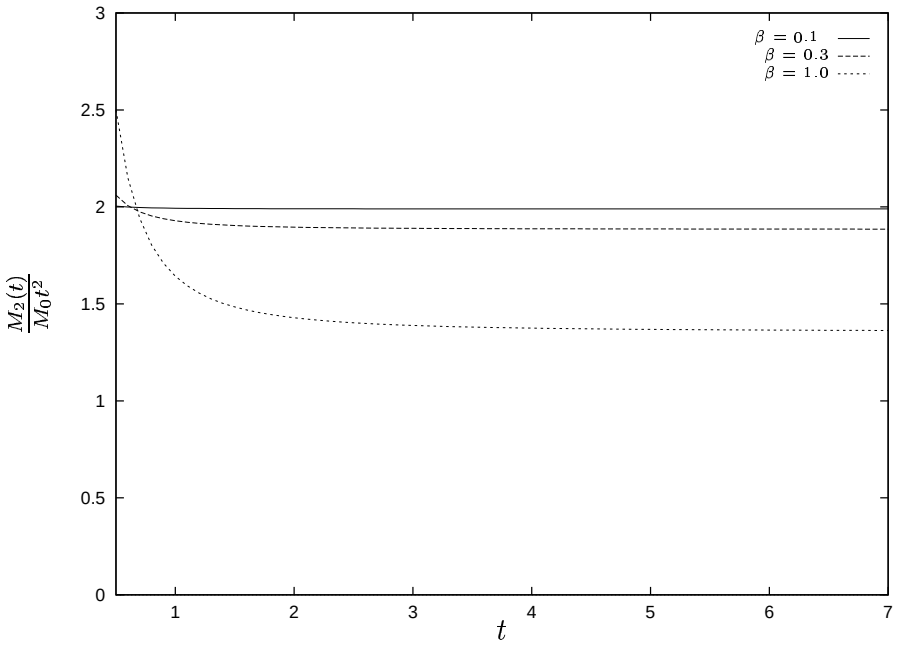

Abbildung 5.2: Ideale Exzitonenkette: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$, Zeitevolution des zweiten Momentes für verschiedene Temperaturen des ungestörten Problems; Transfer–Energie $T = 1$

Je größer die Temperatur ist, umso lokalisierter ist bei unserem vorgegebenen Anregungssystem (siehe Gl. 5.1) die exzitonische Verteilung zur Zeit $t = 0$. Im Grenzfall $\beta \to 0$ geht die Anfangsverteilung in eine lokale Anregung an einem Atom über, siehe Gleichung (4.16). In Figur 5.2 ist für die ideale Exzitonenkette das zweite Moment zu sehen. Mit steigender Temperatur werden zunehmend Moden hoher Geschwindigkeit besetzt.

Das Ansteigen von $\frac{M_2(t)}{M_0 t^2}$ zu kleinen Zeiten hin ergibt sich aus dem endlichen Wert des zweiten Momentes bei $t = 0$, da gemäß Figur 5.1 die anfängliche Besetzungsänderung abhängig von der Temperatur über mehrere Orte verteilt ist. Dadurch wird das zweite Moment zur Zeit $t = 0$ endlich. Bei sehr hohen Temperaturen ist die Besetzungsänderung am Ort $m = 0$ singulär lokalisiert und das zweite Moment verschwindet für $t = 0$.

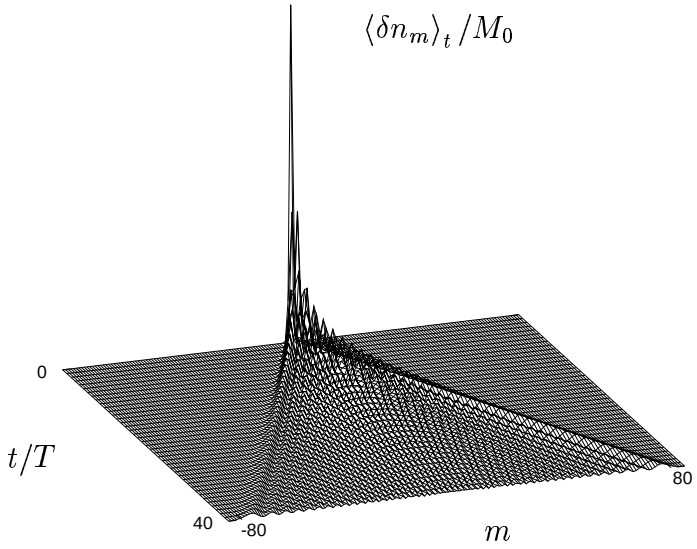

Abbildung 5.3: Ideale Exzitonenkette: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$, zeitliche Evolution der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 0.1$; $0 \leq z \leq 1$

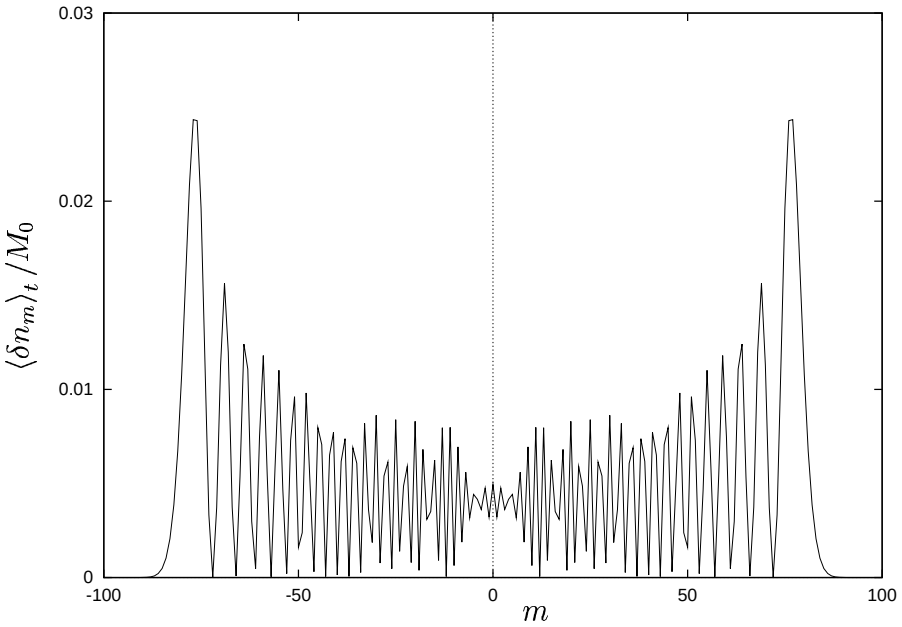

Abbildung 5.4: Ideale Exzitonenkette: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$, Momentaufnahme der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 0.1$ zur Zeit $t/T = 40$

In Figur 5.3 ist die zeitliche Evolution der Besetzungsänderung für die Temperatur $\beta = 0.1$ gezeigt. Man sieht, daß der Transport von den Moden größter Geschwindigkeit ($v_{max}(\kappa = \pi/2) = 2T$) bestimmt wird. Die Grenzen von $\langle \delta n_m \rangle_t$ sind an den Stellen $m'(t) = v_{max}t$, wobei v_{max} die „Schallgeschwindigkeit" angibt. Dies ist in Figur 5.4, die einen Zeitschnitt zeigt, nochmals verdeutlicht.
Als Zeitachse wurde hier wie im Folgenden t/T gewählt, damit die Orte $m'(t)$, die von Moden mit Schallgeschwindigkeit erreicht werden, immer gleich für jede Wahl von T sind.

5.2 Statistisch verteilte Störungen der „Onsite"-Energien

In diesem Abschnitt wird das Transportproblem bei statistischer Verteilung der „Onsite"-Energien E_m untersucht. Es soll folgender Hamiltonoperator betrachtet werden

$$H = \sum_m E_m c_m^\dagger c_m - T \sum_m \left(c_{m+1}^\dagger c_m + h.c. \right) \quad . \tag{5.20}$$

Die „Onsite"-Energien E_m werden im Intervall $-\delta\epsilon \leq E_m \leq \delta\epsilon$ zufällig gewählt und stets über mehrere Konfigurationen gemittelt, wobei $\delta\epsilon$ als Störstärke bezeichnet wird.
Im Folgenden wollen wir T als Energiemaß benützen ($T = 1$) und alle Energiegrößen $\delta T, \delta\epsilon, 1/\beta$ darauf beziehen.
Die Deviation der thermischen Gleichgewichtsdichtematrix ist durch Gleichung (2.28), mit $A = c_0^\dagger c_0$ gegeben.
Mit zunehmender Störung werden immer mehr Moden lokalisiert. Sie sind von den übrigen Moden durch sogenannte „Mobility–Edges" [5] getrennt. Diese Art der Lokalisierung wurde von P.W. Anderson gefunden und heißt daher *„Anderson–Lokalisierung"* [59].
Um die mit zunehmender Störstärke vermehrte Lokalisierung zu verdeutlichen, soll die Größe

$$P[\kappa] = \frac{1}{(N+1) \sum_{m=-N/2}^{N/2} |\eta_m(\kappa)|^4} \tag{5.21}$$

betrachtet werden. $\eta_m(\kappa)$ sind die Eigenvektoren des Hamiltonians aus Gleichung 5.20 (siehe Gleichung 2.37). $P[\kappa]$ ist in Figur 5.5 für verschiedene Störstärken dargestellt.

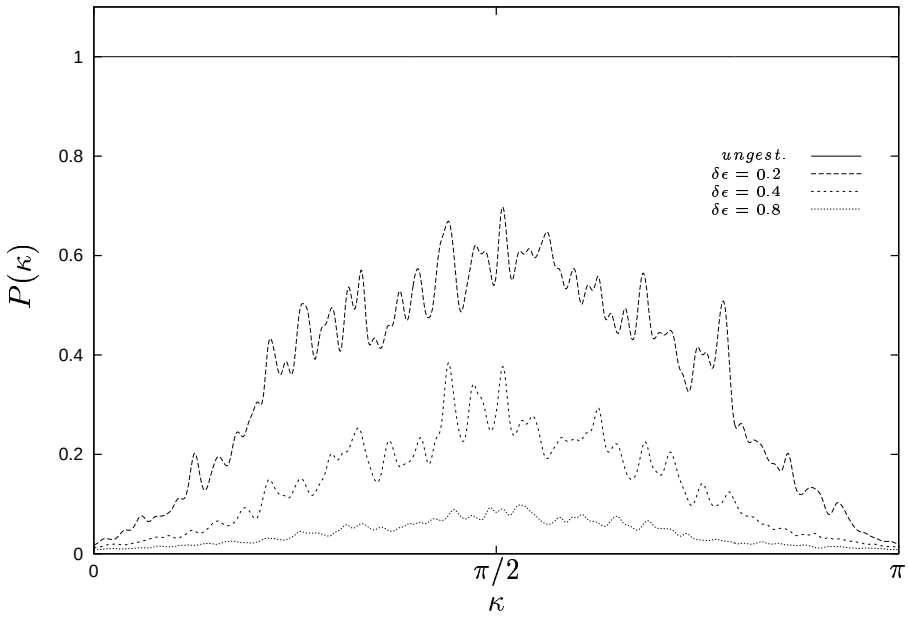

Abbildung 5.5: Exzitonenkette: statistisch verteilte „Onsite "-Störungen, Lokalisierung der Moden; Numerierung der Moden: $\kappa = 2\pi\nu/(N+1); 0 \leq \nu \leq (N+1)/2; \nu$; für verschiedene Störstärken

Die Berechnung erfolgte über eine numerische Diagonalisierung für $N = 1000$ bei statistischer Verteilung der Onsite–Energien. Ist eine Mode κ lokalisiert, so ist $|\eta_m(\kappa)|$ nur an wenigen Orten m von Null verschieden und $P(\kappa)$ wird von der Ordnung $1/N$ sein. Ist sie nicht lokalisiert, so wird $|\eta_m(\kappa)|$ an jedem Ort m nur von der Ordnung $1/\sqrt{N}$ sein und $P(\kappa)$ von der Ordnung 1.
Um solche Lokalisierungseffekte bei Transportprozessen beschreiben zu können, wird das eingeschränkte nullte Moment

$$M_0^{(L)}(t) \quad = \quad \sum_{m=-L}^{L} \langle \delta n_m \rangle_t \tag{5.22}$$

eingeführt. Es ist ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Exzitons im Bereich $-L \ldots L$ nach der Zeit t.
Figur 5.6 zeigt das eingeschränkte nullte Moment für verschiedene Störstärken. Je stärker die Störung, umso mehr bleibt von der anfänglichen Anregung im Bereich

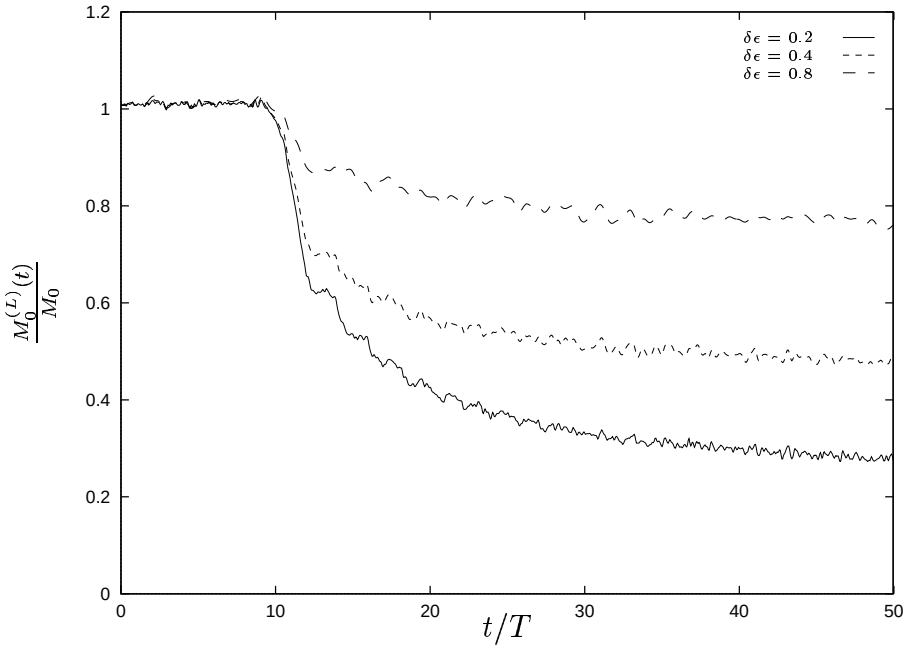

Abbildung 5.6: Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; zeitliche Evolution des eingeschränkten nullten Moments $M_0^{(L)}(t)/M_0$ für $\beta = 0.2$, $L = 20$ und verschiedene Störstärken

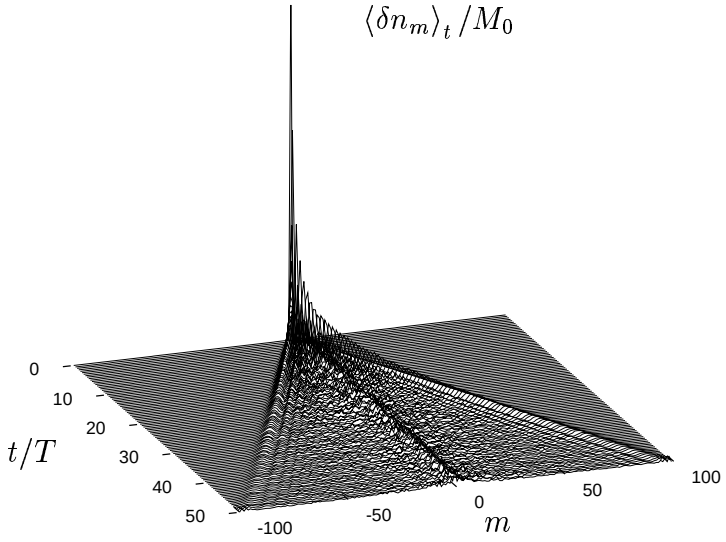

Abbildung 5.7: Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; zeitliche Evolution der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 0.1$; Onsite–Störung der Stärke $\delta\epsilon = 0.4$

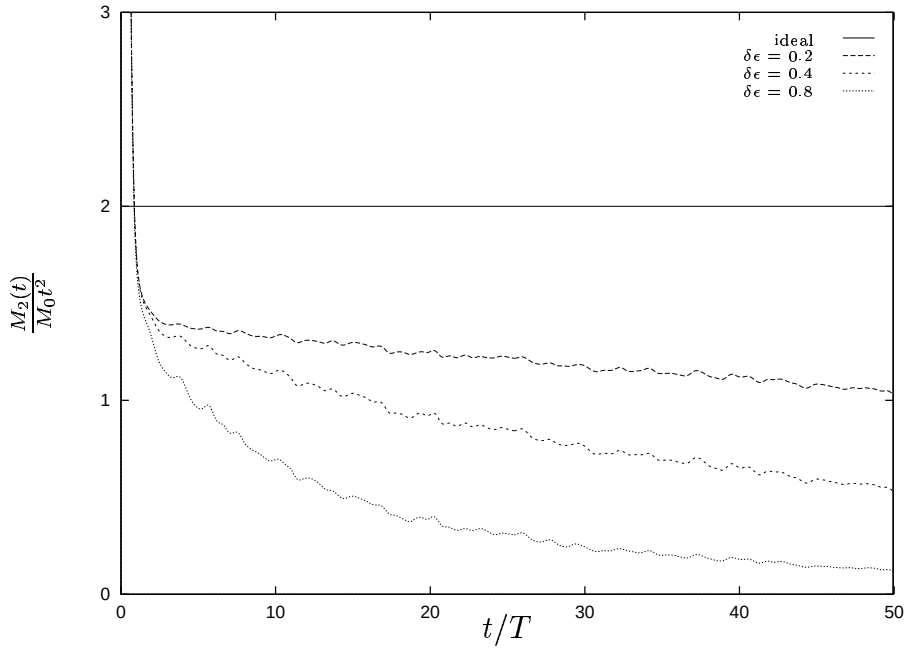

Abbildung 5.8: Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Abweichung des zweiten Momentes vom t^2–Verhalten für inverse Temperatur $\beta = 1$ und verschiedene Störstärken

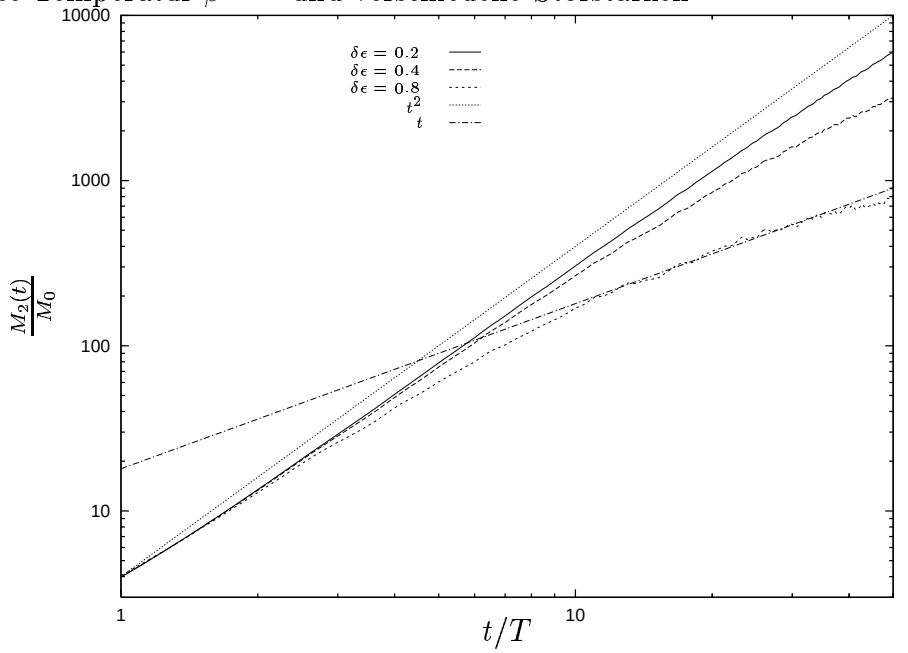

Abbildung 5.9: Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Potenzgesetz des zweiten Momentes für inverse Temperatur $\beta = 1$ und verschiedene Störstärken; Vergleich mit dem kohärenten und diffusivem Grenzfall

$m = -20 \ldots 20$ lokalisiert. Für eine Störung von $\delta\epsilon = 0.8$ ist dies ca. 80%. In Figur 5.7 ist die zeitliche Evolution der Besetzungsänderung aufgezeigt; die Lokalisierung um den Anregungsort ist deutlich zu sehen. Aufgrund der lokalisierten Moden, die nicht mehr zum Transport beitragen, ist zu erwarten, daß sich das zweite Moment nicht mehr proportional zur zweiten Potenz der Zeit verhalten wird.
Figur 5.8 bestätigt diese Vermutung und zeigt die Abweichung von diesem Zeitgesetz für unterschiedliche Störstärken. Wie in Figur 5.9 gezeigt ist, geht $M_2(t)$ mit zunehmender Störstärke vom kohärenten t^2– zum diffusiven t–Gesetz über.

5.2.1 Temperaturabhängigkeit

Hier wird wiederum die durch die Anregung erzeugte Exzessivbesetzung betrachtet. Die spezielle Form der Anregung über die Dichtematrixänderung, siehe Gleichung 2.28, bewirkt die Temperaturabhängigkeit der Exzessivbesetzung. Die Temperaturabhängigkeit des zweiten Momentes ist in Figur 5.10 gezeigt, die des eingeschränkten nullten Momentes in Figur 5.12.

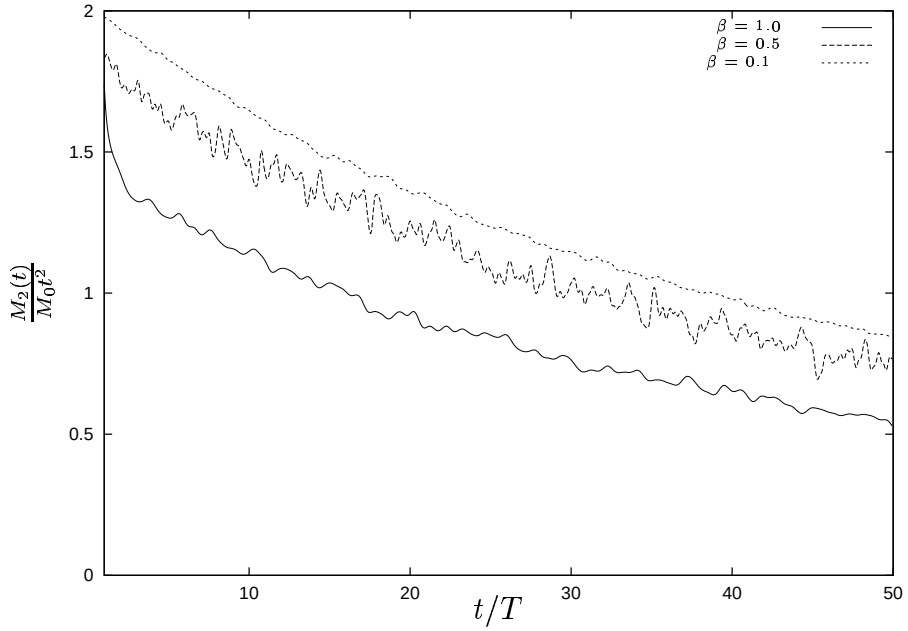

Abbildung 5.10: Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Abweichung des relativen zweiten Momentes M_2/M_0 vom t^2–Verhalten für Störstärke $\delta\epsilon = 0.4$ und für verschiedene inverse Temperaturen

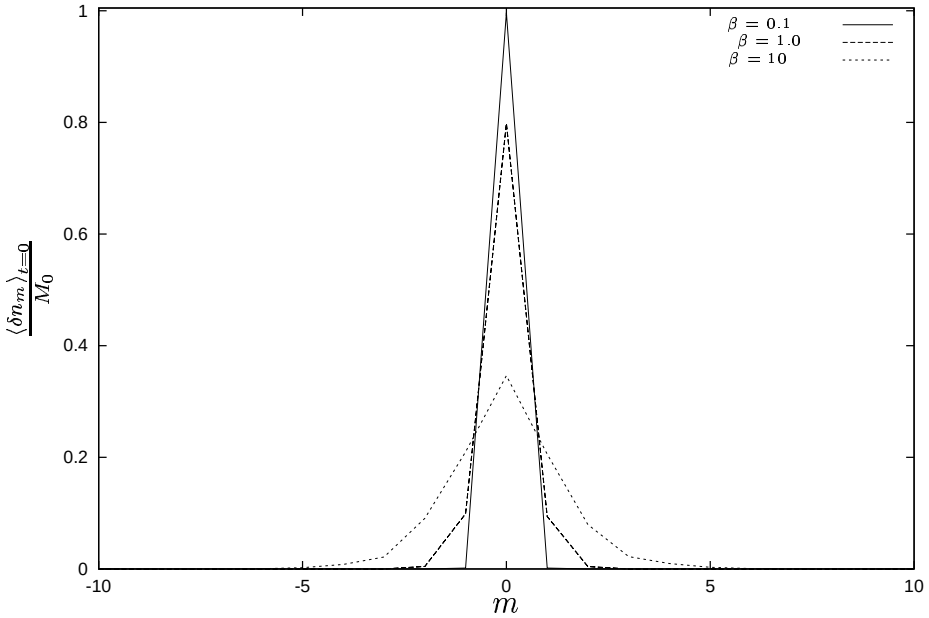

Abbildung 5.11: Gestörte Exzitonenkette: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho$, Anfangsverteilung $\langle \delta n_m \rangle_{t=0}$ auf das nullte Moment M_0 normiert für verschiedene Temperaturen, $A = n_0$; Störstärke $\delta\epsilon = 0.4$

Bei hoher Temperatur ist die Anregung zur Zeit $t = 0$ räumlich lokalisiert, siehe Figur 5.11. Hierbei sind auch die Eigenlösungen des gestörten Systems, im folgenden in Analogie zu den Eigenlösungen des ungestörten Systems auch „Moden“ genannt, mit hoher Energie stark besetzt. Bei niedriger Temperatur wird die Anregung ausgedehnter. Es sind vermehrt die niederenergetischen „Moden“ besetzt, die wenig zum Transport beitragen. Im ungestörten Fall haben die Moden in der Bandmitte ($\kappa = \pi/2$), die größte Gruppengeschwindigkeit, sie tragen also am meisten zum Transport bei. Durch die Störung werden zunächst die Moden an den Bandrändern lokalisiert, während die mitten im Band liegenden in ihrem Transportverhalten nur wenig verändert werden. Bei nicht zu großen Störstärken bleiben diese „Moden“ also transportrelevant. Das zweite Moment ist somit bei niedrigerer Temperatur kleiner als bei höherer Temperatur. Dies erklärt auch das kleinere eingeschränkte nullte Moment bei höheren Temperaturen, da hier mehr von der anfänglichen Anregung aus dem räumlichen Betrachtungsintervall ($-L < m < L$) wegtransportiert wird.
In Figur 5.13 ist die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsfunktion $D(t)$ (vgl. (4.14)) gezeigt. Wie schon beim eingeschränkten nullten Moment, läßt sich das Temperatur-

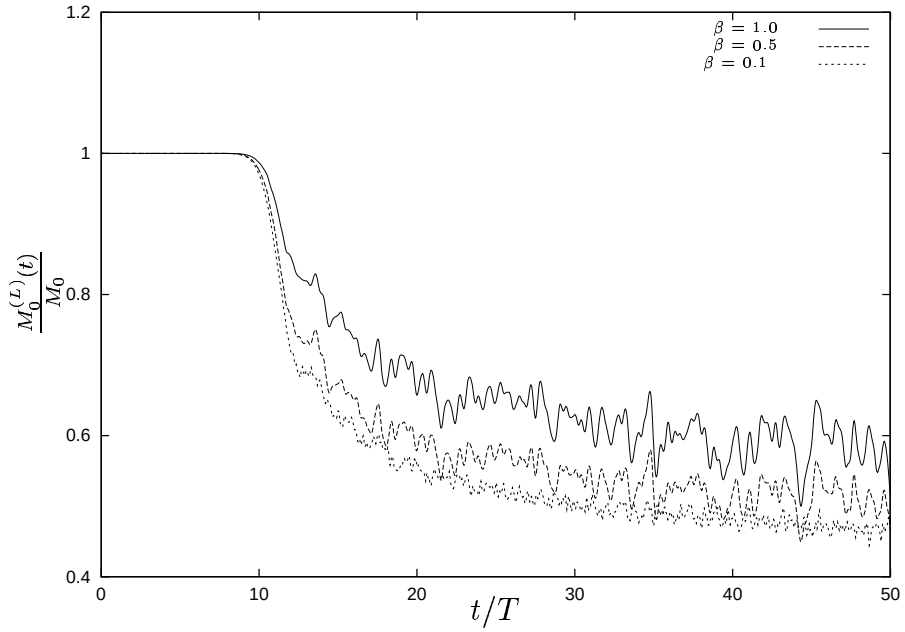

Abbildung 5.12: Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Eingeschränktes nulltes Moment mit $L = 20$ für Störstärke $\delta\epsilon = 0.4$ und verschiedene inverse Temperaturen

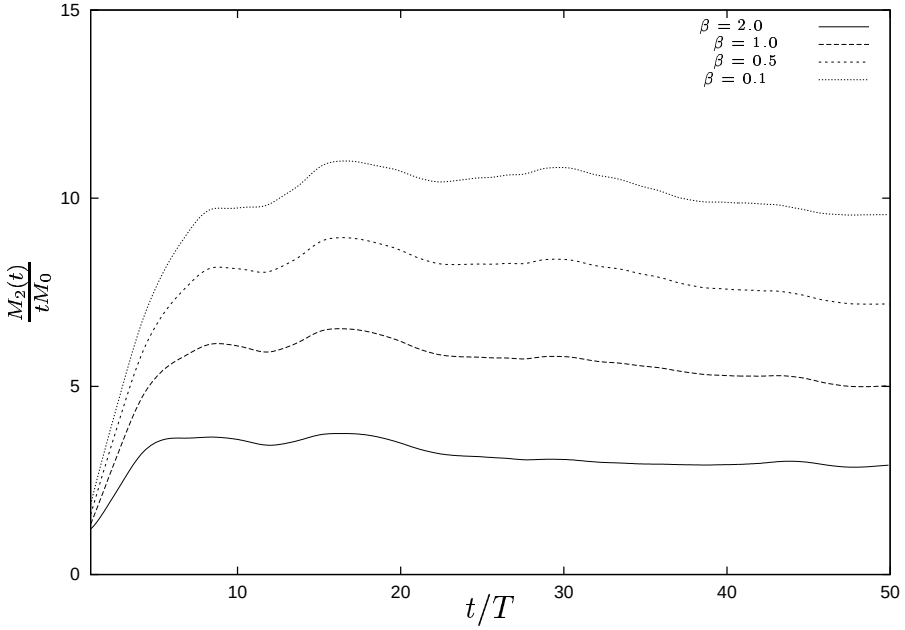

Abbildung 5.13: Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Diffusionsfunktion $D(t) = M_2(t)/(tM_0)$ für Störstärke $\delta\epsilon = 0.8$ und verschiedene inverse Temperaturen

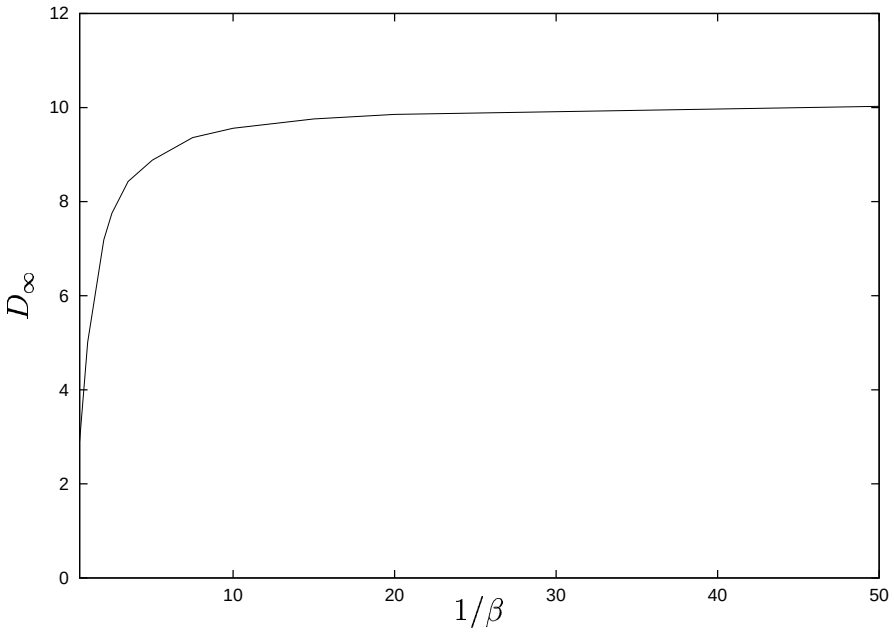

Abbildung 5.14: Exzitonkette: Statistisch verteilte „Onsite“-Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Diffusionskonstante D_∞ für Störstärke $\delta\epsilon = 0.8$ in Abhängigkeit der Temperatur

verhalten mit der Temperaturabhängigkeit der anfänglichen Exzessivbesetzung erklären.
Dies wird insbesondere in Figur 5.14 deutlich, in der die Abhängigkeit der Diffusionskonstante

$$D_\infty = \lim_{t\to\infty} D(t) \tag{5.23}$$

von der Temperatur dargestellt ist. Der Grenzübergang $t \to \infty$ kann natürlich in dem hier betrachteten numerischen Modell nicht exakt durchgeführt werden, dies würde ja eine unendliche lange Rechenzeit erfordern. Daher wurde als Diffusionskonstante der Wert von $D(t)$ zu einem Zeitpunkt t genommen, ab dem $D(t)$ konstant bleibt. Bei zunehmender Temperatur $1/\beta$ ($k_B = 1$ gesetzt) ändert sich die Besetzung der transportrelevanten Moden wenig, und das Transportverhalten bleibt dann nahezu unverändert.

5.3 Statistisch Verteilung der Störungen der „Transfer“-Energien

In diesem Fall werden die Kopplungsterme benachbarter Orte statistisch verteilt. D.h. es wird von folgendem Hamiltonoperator ausgegangen

$$\begin{aligned} H &= -\sum_m T_{m,m+1}\left(c^\dagger_{m+1}c_m + h.c.\right) \\ T_{m,m+1} &= -T + \delta T_{m+1}, \quad T_{m,m-1} = -T + \delta T_{m-1} \quad , \end{aligned} \tag{5.24}$$

wobei die δT_m aus dem Intervall $-\delta T \leq \delta T_m \leq \delta T$ zufällig gewählt werden und, wie schon im Fall der statistischen „Onsite“–Energiestörung, stets über mehrere Konfigurationen gemittelt wird. Als Nebenbedingung gilt stets

$$\delta T < T \quad . \tag{5.25}$$

δT wird in diesem Fall die Störstärke sein.

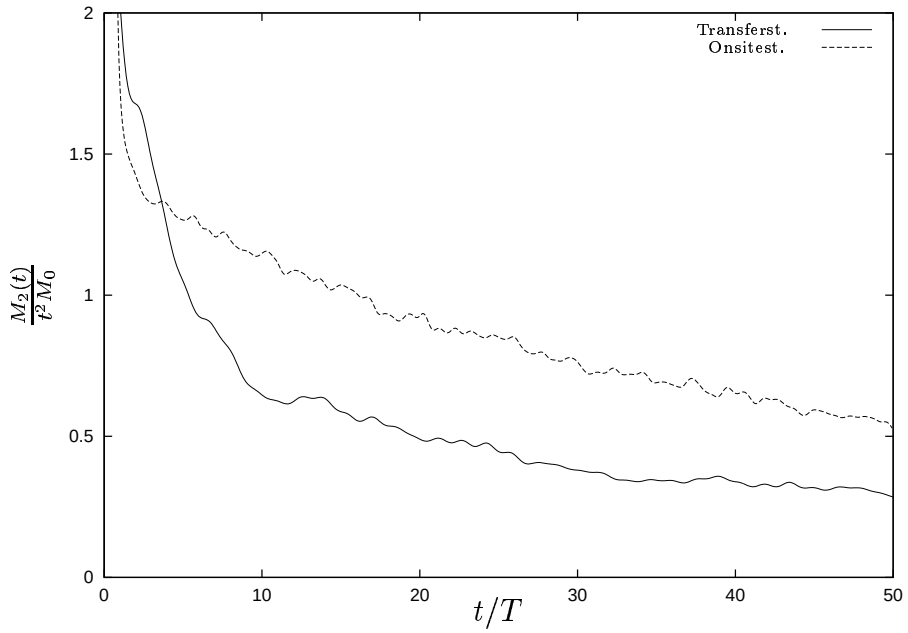

Abbildung 5.15: Exzitonkette: Statistisch verteilte Störungen, Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Vergleich von Onsite- und Transfer-Störung; inverse Temperatur $\beta = 1$ und Störstärke $\delta\epsilon = \delta T = 0.4$

Für $|\delta T| < T$ gibt es nun keine energetischen „Fallen“ für die exzitonische Anregung mehr. Diese entstünden nur dann, wenn die Störstärke δT gleich dem ungestörten Transfertermes T würde, da dann der Transport an einigen Orten zum benachbarten Ort ausgeschlossen wäre. Dies wollen wir ausschließen. Trotzdem bewirkt die Störform (Gleichung 5.24) zum einen eine Lokalisierung der Moden und damit eine Einschränkung des Transportes. Zum anderen wird der Transport aber durch die durch die Störung entstehenden größeren Transferterme im Vergleich zur reinen Onsitestörung, bei der alle Transferterme gleich groß sind, begünstigt.
Wie im Fall der statistisch verteilten „Onsite“–Energiestörungen soll die Änderung der Gleichgewichtsdichtematrix zur Zeit $t = 0$ nur über den Ort $m = 0$ vermittelt werden, d.h. es gilt auch hier Gleichung (2.28), mit $A = c_0^\dagger c_0$.

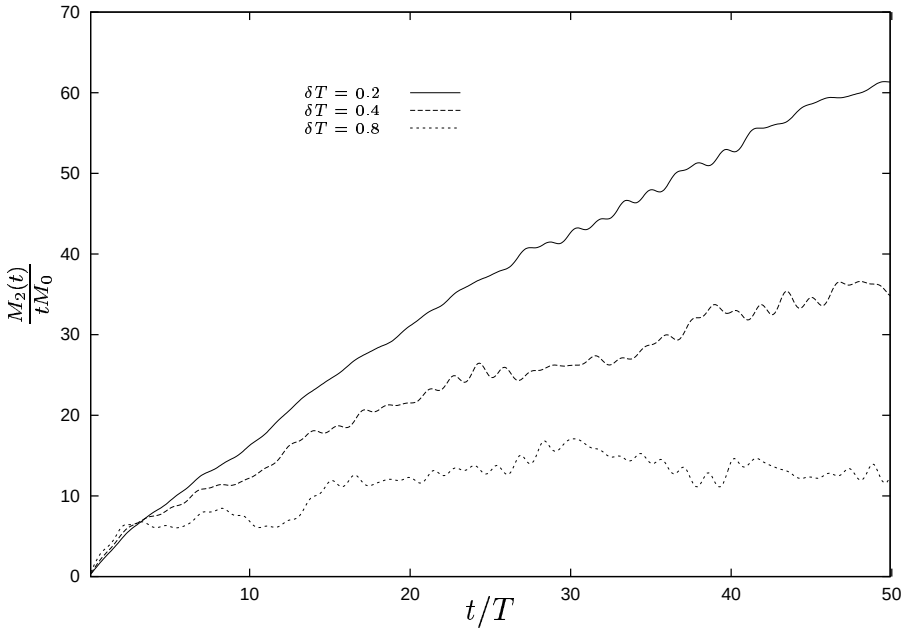

Abbildung 5.16: Exzitonkette: Statistisch verteile Transferstörungen, Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho$, $A = n_0$; Diffusionsfunktion $D(t)$ für inverse Temperatur $\beta = 0.1$ und verschiedene Störstärken

In Figur 5.15 ist ein Vergleich der Diffusionsfunktion $D(t) = M_2(t)/(M_0 t)$ von Transfer– und Onsite–Störung zu sehen. Dabei wird deutlich, daß eine Transferstörung der Stärke δT in etwa denselben Effekt wie eine Onsitestörung der Stärke $\delta\epsilon = 2\delta T$ hat. Dies zeigt sich insbesondere im Vergleich der Lokalisierung der Moden für reine Onsite– und reine Transferstörung, vgl. Figur 5.17. Hier zeigt sich ein

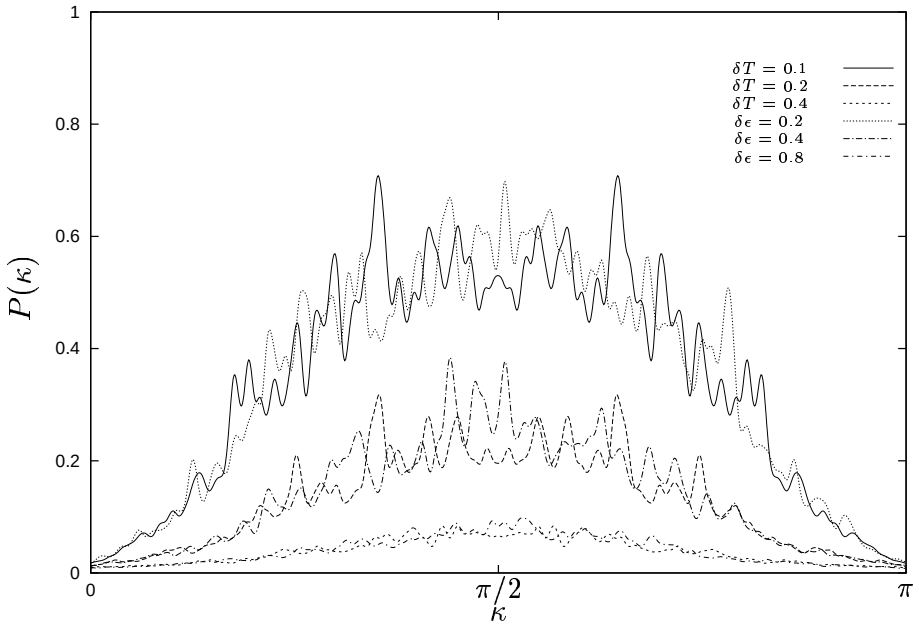

Abbildung 5.17: Exzitonkette: Vergleich der Lokalisierung der Moden für Transfer– und Onsitestörungen verschiedener Störstärken; Numerierung der Moden: $\kappa = 2\pi\nu/(N+1); 0 \leq \nu \leq (N+1)/2;$

vergleichbares Verhalten für die Stärke der Lokaliserung wie auch für die Anzahl der lokalisierten Moden. Bei gleicher Störstärke $\delta\epsilon = \delta T$ zeigt also die Transferstörung eine stärkere Lokalisierung als die Onsitestörung.
Eine reine Transferstörung kann, wie eine reine Onsite–Störung, bei genügender Stärke der Störung den Transport diffusiv machen, wie in Figur 5.16 gezeigt wird.
In Figur 5.18 ist das zweite Moment für reine Transfer–Störung und reine Onsite–Störung bei vergleichbarer Störstärke ($\delta\epsilon = 2\delta T$) dargestellt. Das zeitliche Verhalten des zweiten Momentes bei reiner Transfer–Störung wird für große Zeiten superdiffusiv ($M_2 \propto t^{3/2}; D \propto t^{1/2}$, siehe Abschnitt 4.3), während es für reine Onsite-Störung diffusiv wird, im Sinne der Definition $D(t) = M_2/(M_0 t); D \propto const.$ Gemäß Figur 5.17 ist die Lokalisierung beider Störungen dann vergleichbar. Daß der Transport bei der reinen Transfer–Störung nicht diffusiv wird, ist ein Effekt der durch die Art der Störung entstehenden sehr gut transportierenden Moden. Aus Figur 5.18 erkennt man, daß die Onsitestörung „schneller“ zu diffusivem Verhalten führt als die Transferstörung. Eine Störung der Onsite–Energien behindert den Transport also stärker als eine äquivalente Transfer–Störung.

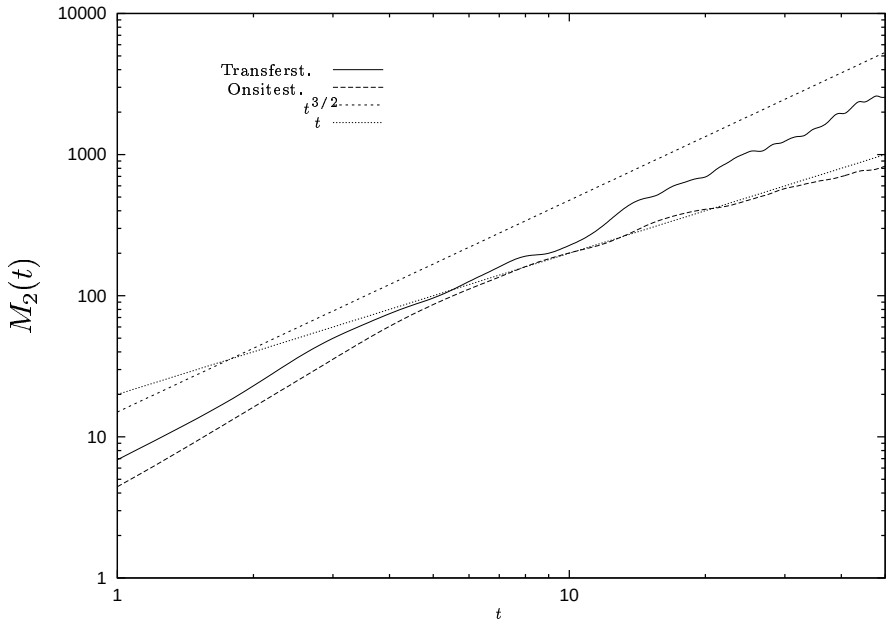

Abbildung 5.18: Exzitonkette: Statistisch verteilte Störungen, Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; Zweites Moment für Störstärken $\delta\epsilon = 2\delta T = 0.8$, inverse Temperatur $\beta = 1$

5.4 Korrelierte Unordnung

Während der letzten Jahre wurde gezeigt, daß „korrelierte Unordnung“ großen Einfluß auf die Dynamik von Quasipartikeln hat, und solche Systeme wurden in starkem Maße untersucht. [60], [31]. Dies wurde insbesondere im Rahmen der Untersuchung von delokalisierten Elektronen und Phononen (Gitterschwingungen) in eindimensionalen Systemen gefunden [61], [54], [62]. Korrelierte Unordnung bedeutet, daß einige physikalische Parameter in gestörten Systemen innerhalb einer gewissen Korrelationslänge nicht völlig unabhängig sind. Es existieren in Systemen mit korrelierter Unordnung eine Konkurrenz zwischen kurzreichweitigen Ordnungseffekten und langreichweitigender Unordnung.

Um dies sehr vereinfacht zu simulieren, wählen wir mit einer bestimmten Konzentration c immer für zwei benachbarte Onsite–Energien denselben Wert ϵ, während alle anderen Onsite–Energien Null sind. Solch ein Paar benachbarter Plätze wird als „Dimer-Defekt“ bezeichnet.

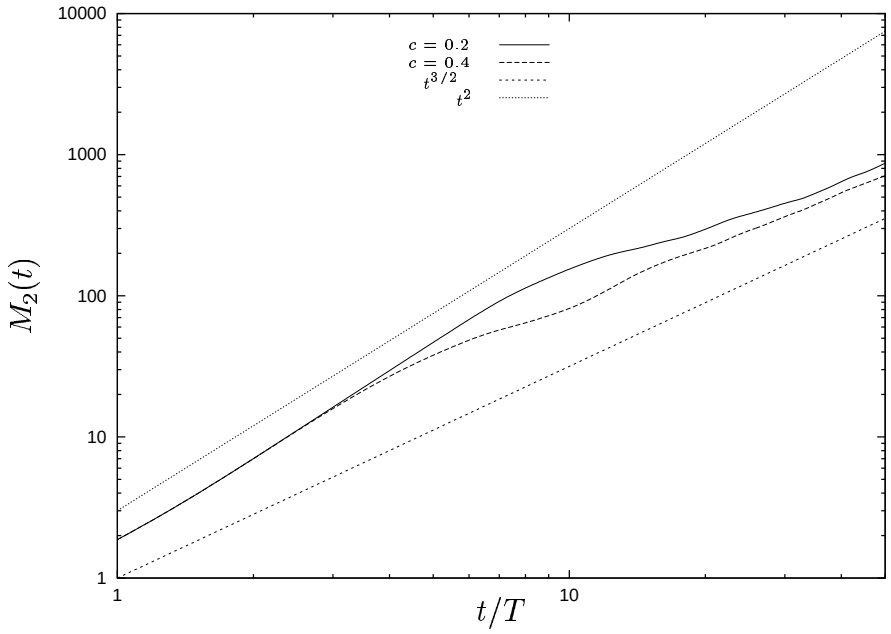

Abbildung 5.19: Korrelierte Unordnung in der Exzitonenkette. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho(0)$, $A = n_0$. Zweites Moment für verschiedene Konzentrationen c der „Dimer-Defekte“; Onsite-Energie $\epsilon = 1$; inverse Temperatur $\beta = 1$. Vergleich mit kohärentem und superdiffusivem Verhalten; $m = 0$ ist kein Dimerplatz

In Figur 5.19 ist das zeitliche Verhalten des zweiten Momentes bei korrelierter Unordnung verschiedener Konzentrationen zu sehen. Das zweite Moment ist für kleine Zeiten bis auf den konstanten Anteil, der von der speziellen Form der Anregung ($\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho(0), A = n_0$, siehe Abschnitt 5.1) herrührt, proportional zu t^2, für größere Zeiten bei den hier betrachteten Störkonzentrationen unabhängig von der Störkonzentration proportional zu $t^{3/2}$ (superdiffusiv).

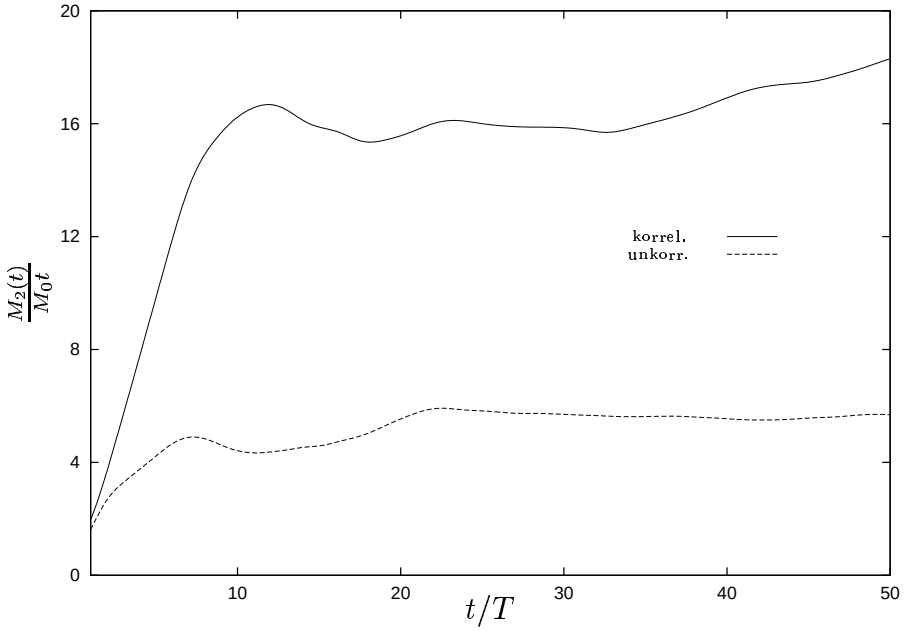

Abbildung 5.20: Korrelierte Unordnung in der Exzitonenkette. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho(0), A = n_0$. Diffusionsfunktion für Konzentration $c = 0.2$ der „Dimer-Defekte“, inverse Temperatur $\beta = 1$. Vergleich von korrelierter mit unkorrelierter Unordnung derselben Störkonzentration $c = 0.4$ und -stärke an Onsitestörungen

Im vorliegenden Fall einer korrelierten Unordnung werden stets zwei Störorte gepaart, und somit gibt es längere Abschnitte des Gitters, die ungestört sind, als bei einer statistischen Störung gleicher Konzentration. Die korrelierte Unordnung bewirkt also geringere Unterbrechungen des Gitters, und damit haben solche Defektstrukturen einen geringeren Einfluß auf die Dynamik des Exzitons als rein statistische Störungen. Diese „kurzreichweitige“ Ordnung des Gitters behindert den Transport weniger, als dies statistisch verteilte Einzelstörungen gleicher Stärke und Konzentration tun würden. Die lokale Dynamik des Paares zeigt für den Transport keinen Einfluß. Wie in Figur 5.20 zu sehen ist, bleibt der Transport bei gleicher Störstärke und Kon-

zentration im korrelierten Fall superdiffusiv, während er für den unkorrelierten Fall statistisch verteilter Störungen schon diffusiv wird.

5.5 Energietransport

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde nur die Exzitonenbesetzung in der raumzeitlichen Evolution (s. Gleichung (2.34): $f_m = n_m$) bei einer „Onsite-"Anregung ($A = c_0^\dagger c_0$) untersucht. Interessiert man sich aber für den Energietransport ($f_m = h_m$), so muß für die „lokale Konzeption" zum einen ein geeigneter lokaler Energieoperator definiert werden und die Anregung über eine lokale Energie ($A = h_0$) erfolgen.
Eine lokale Energie h_m kann nicht exakt definiert werden, sondern enthält eine gewisse Willkür. Die Definition muß jedoch so gewählt werden, daß die Energieerhaltung erfüllt ist:

$$H = \sum_m h_m \quad . \tag{5.26}$$

Wir werden eine Definition der lokalen Energie h_m wählen, bei der die Onsite–Energie eines Gitterortes m und jeweils die Hälfte der Transfer–Energie zu den benachbarten Gitterorten $m+1, m-1$ enthalten ist, d.h. es gelte:

$$h_m \;=\; E_m c_m^\dagger c_m \;-\; \frac{1}{2} T_m \left(c_m^\dagger c_{m+1} + h.c. \right) \quad . \tag{5.27}$$

Die Anregung im Exponenten der Dichtematrix (siehe Gleichung (2.28)) wird durch die Energie am Ort $m = 0$ etabliert ($A = h_0$), d.h. die Anregung involviert über den Transfer die Besetzungsamplituden der Orte $m = 0, \pm 1$. Die fundamentale Transportgröße ist nun

$$\langle \delta h_m \rangle_t \;=\; \frac{\alpha}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \, \langle h_0(0) h_m(\tau) \rangle_T \;-\; \alpha \, \langle h_0 \rangle_T \, \langle h_m \rangle_T \quad , \tag{5.28}$$

mit $\tau = t + i\lambda, \lambda \in (0 \ldots \beta)$. Die Momente werden nun über die Änderung der lokalen Energie definiert

$$M_\nu = \sum_m m^\nu \, \langle \delta h_m \rangle \quad . \tag{5.29}$$

In Figur 5.21 ist das zweite Moment bezüglich der lokalen Energiedeviation $\langle h_m \rangle$ für verschiedene Störstärken (reine statistisch verteilte Onsite–Störungen, wie schon

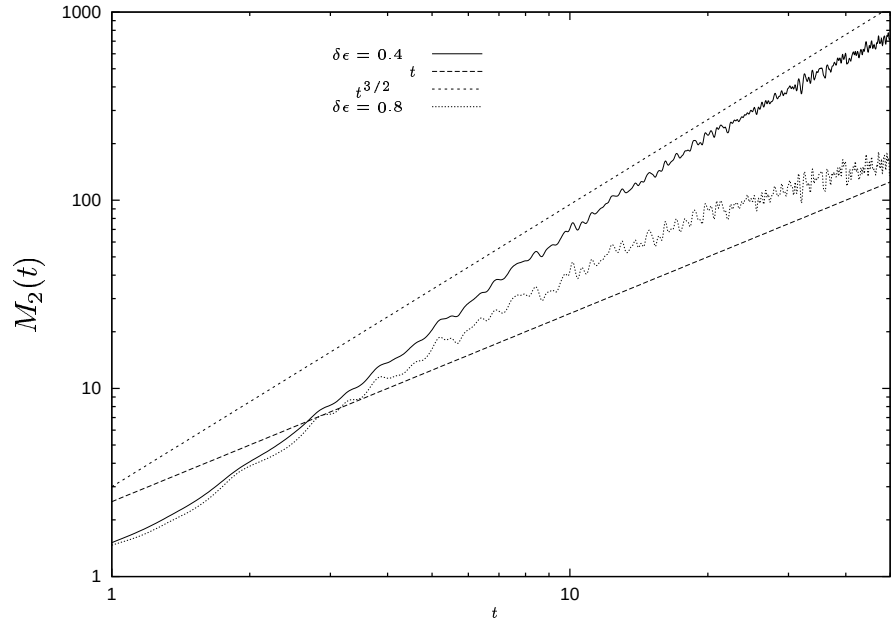

Abbildung 5.21: Energietransport in der gestörten Exzitonenkette. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho(0), A = h_0$; Zweites Moment für verschiedene Onsite-Störstärken $\delta\epsilon$. Inverse Temperatur $\beta = 1$

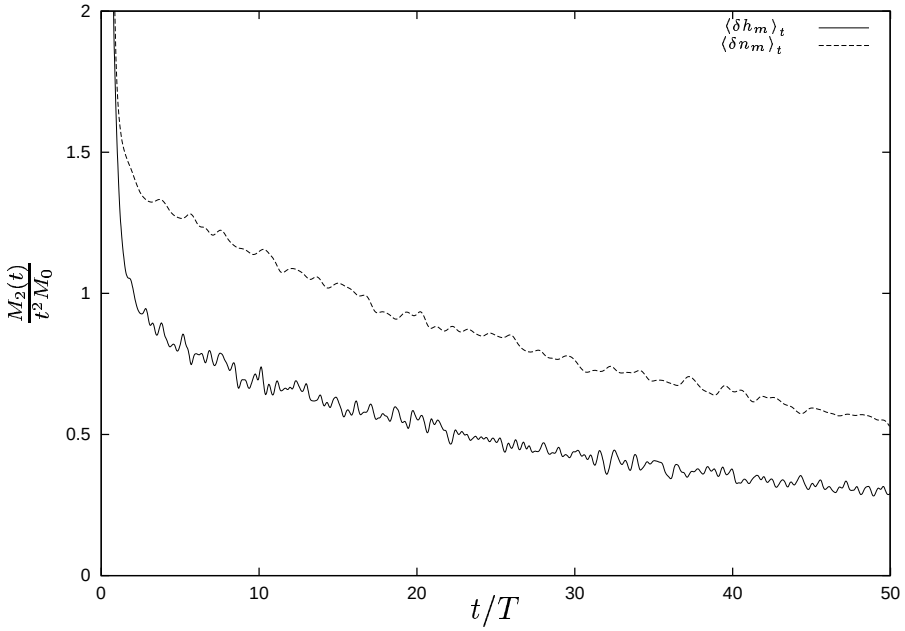

Abbildung 5.22: Energietransport in der gestörten Exzitonenkette. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho(0), A = h_0$; Vergleich zwischen der Änderungen der lokalen Energie $\langle \delta h_m \rangle$ und der lokalen Besetzung $\langle n_m \rangle$. Inverse Temperatur $\beta = 1$, reine Onsite-Störstärke $\delta\epsilon = 0.4$

oben eingeführt, vgl. Abschnitt 5.2) gezeigt. Wie schon im Fall der raumzeitlichen Evolution der Exzitonenbesetzung ist für kleinere Störstärken der Transport superdiffusiv und für größere Störstärken diffusiv. Dabei liegt hier bei derselben Störung der Übergang vom ballistischen Kurzzeitverhalten zum entsprechenden Langzeitverhalten aufgrund des Transferanteiles in der Anregung bei kleineren Zeiten. Da die hier betrachtete Anfangsanregung über den lokalen Energieterm vermittelt wird ($A = h_0$), sind mehr Orte beteiligt als im Fall der raumzeitlichen Evolution der Exzitonenbesetzung.
In Figur 5.22 wird die Änderung der lokalen Energie $\langle \delta h_m \rangle_t$ mit der Evolution der Exzitonenbesetzung $\langle \delta n_m \rangle_t$ am Ort m bei gleicher Störung verglichen. (In beiden Fällen betrifft die Störung nur die Onsite–Energien) Hier ist direkt die Änderung des Transportes durch die anfängliche Anregung der Transferterme verdeutlicht. Diese bewirken einen stärkeren anfänglichen Abfall und damit einen früheren Übergang von superdiffusivem zu diffusivem Verhalten.

5.6 Fazit

Die statistische Störung sowohl der Onsite– als auch der Transfer–Energieterme bewirkt eine Lokalisierung der Eigenmoden und damit eine Verminderung des ballistischen Transportanteiles. Die Stärke der Lokalisierung nimmt mit zunehmender Störstärke zu. Bei vergleichbarer Störstärke zeigt die Onsitestörung ein stärkeres Lokalisierungsverhalten als die Transferstörung.
Bei Onsitestörungen strebt die effektive Potenz des Zeitgesetzes von M_2 mit zunehmender Störstärke mehr und mehr dem diffusiven Verhalten zu und erreicht schon bei mittleren Werten das diffusive Langzeitverhalten $M_2 \propto t$. Ob bei großer Störung ein sub-difussives Langzeitverhalten ($M_2 \propto t^{1/2}$) auftritt, kann wegen der zeitlichen Begrenzung der rechnerischen Simulation nicht entschieden werden (ein solches Verhalten zeigt sich bei gestörten Oszillatorketten). Bei Transferstörungen ergibt sich im Bereich mittlerer Störstärken das interessante (und zumindest über längere Zeiten stabile) superdiffusive Verhalten $M_2 \propto t^{3/2}$. Ein solches Verhalten tritt auch bei der korrelierten Onsitestörung auf (vgl. Figur 5.20). Dies läßt sich dadurch verstehen, daß bei geringen Störstärken zunächst die Moden am Bandrand lokalisiert werden (siehe

Figur 5.5), diese aber nicht transportrelevant sind. Im ungestörten Exzitonenproblem sind die Moden größter Gruppengeschwindigkeit, diejenigen in der Bandmitte (bei $\kappa = \pi/2$) (beim phononischen Problem ist dies anders). Bei geringen Störstärken werden diese Moden in der Bandmitte nur wenig gestört und tragen somit weiterhin wesentlich zum Transport bei. Bei höheren Störstärken sind auch die transportrelevanten Moden lokalisiert.
Korrelierte Unordnung bewirkt im Effekt eine Reduktion der Konzentration der Störstellen und hat deshalb einen größeren kohärenten Transportanteil als unkorrelierte (statistische) Unordnung.
Gegenüber dem „Besetzungszahlentransport“ sind bei der Behandlung des Energietransportes mehr Transferterme im Spiel, da die Definition der lokalen Energie h_m (gegenüber der der lokalen Besetzung n_m) auch Transferterme involviert, was sich einerseits bei der Definition der Anregung selbst, andererseits bei der Definition der Momente auswirkt. Dadurch ist der Einfluß der Störung größer als beim reinen Besetzungstransport. Die Temperaturabhängigkeit beim Energietransport wurde wegen des gegenüber des Besetzungstransportes zusätzlichen numerischen Aufwandes nicht untersucht.

Kapitel 6

Zwei– und dreidimensionales Exzitonenproblem

In diesem Kapitel werden die mehrdimensionalen Exzitonenprobleme behandelt. Der erste Abschnitt behandelt die ungestörten Probleme, der zweite Abschnitt die statistische Störung der Onsite–Energien beim zweidimensionalen Exzitonenhamiltonian, der dritte den dreidimensionalen Fall gleichen Störtyps. Im vierten Abschnitt werden die Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

6.1 Der ungestörte Fall

Der Hamiltonoperator 5.3 von Abschnitt 5.1 wird jetzt auf mehrere Raumrichtungen erweitert:

$$H = \sum_{\vec{m},\vec{n}} T_{\vec{m},\vec{n}} \left(c^{\dagger}_{\vec{m}} c_{\vec{n}} + c^{\dagger}_{\vec{n}} c_{\vec{m}} \right) \tag{6.1}$$

mit

$$\vec{m} = \begin{cases} (m_x, m_y) & \text{für} \quad 2 - dimensionale Systeme \\ (m_x, m_y, m_z) & \text{für} \quad 3 - dimensionale Systeme \end{cases} . \tag{6.2}$$

Zur Vereinfachung wählen wir eine Nächste–Nachbar–Wechselwirkung in den kartesischen Raumrichtungen. Die Matrixelemente $T_{\vec{m},\vec{n}}$ sind dann beim zweidimensionalen Problem gegeben durch

$$T^{(2D)}_{\vec{m},\vec{n}} = E_{\vec{m}} \delta_{\vec{m},\vec{n}} - (T^{+}_{m_x} \delta_{m_x,n_x+1} + T^{-}_{m_x} \delta_{m_x,n_x-1}) \delta_{m_y,n_y}$$

$$-(T^{+}_{m_y}\delta_{m_y,n_y+1} + T^{-}_{m_y}\delta_{m_y,n_y-1})\delta_{m_y,n_y} \quad , \tag{6.3}$$

im dreidimensionalen Fall durch

$$\begin{aligned} T^{(3D)}_{\vec{m},\vec{n}} &= E_{\vec{m}}\delta_{\vec{m},\vec{n}} - (T^{+}_{m_x}\delta_{m_x,n_x+1} + T^{-}_{m_x}\delta_{m_x,n_x-1})\delta_{m_y,n_y}\delta_{m_z,n_z} \\ &\quad -(T^{+}_{m_y}\delta_{m_y,n_y+1} + T^{-}_{m_y}\delta_{m_y,n_y-1})\delta_{m_x,n_x}\delta_{m_z,n_z} \\ &\quad -(T^{+}_{m_z}\delta_{m_z,n_z+1} + T^{-}_{m_z}\delta_{m_z,n_z-1})\delta_{m_y,n_y}\delta_{m_x,n_x} \quad . \end{aligned} \tag{6.4}$$

Jeweils gilt einschränkend

$$T^{-}_{m_j+1} = T^{+}_{m_j} \quad mit \quad j = x, y, z \tag{6.5}$$

Zunächst soll das ungestörte Problem betrachtet werden.
Wie schon im eindimensionalen Fall sind die Eigenfunktionen des idealen Gitters ebene Wellen

$$\eta_{\vec{m}}(\vec{\kappa}) = \begin{cases} \frac{1}{N+1}\, e^{i(k_x m_x + k_y m_y)} & \text{für} \quad 2 - dim.Systeme \\ \frac{1}{(N+1)^{3/2}}\, e^{i(k_x m_x + k_y m_y + k_z m_z)} & \text{für} \quad 3 - dim.Systeme \end{cases} \tag{6.6}$$

und für die zugehörigen idealen Eigenwerte gilt

$$\epsilon_{\vec{\kappa}} = -2T \begin{cases} \cos k_x + \cos k_y & \text{für} \quad 2 - dim.Systeme \\ \cos k_x + \cos k_y + \cos k_z & \text{für} \quad 3 - dim.Systeme \end{cases} \quad . \tag{6.7}$$

Die Anregung im Exponentialterm der Dichtematrix betreffe wiederum nur die Besetzung am Ort $m = 0$, d.h. $A = n_0$. Für die dynamischen Größen $X^{\vec{n}}_{\vec{m}}(\tau)$ (siehe Gleichung 4.10) ergibt sich

$$X^{\vec{n}}_{\vec{m}}(\tau) = \frac{1}{\sqrt{(N+1)^d}} \Pi^{d}_{j=1} \sum_{k_j} e^{ik_j(m_j - n_j)}\, e^{-2iT\tau\cos k_j} \quad d = Dimension \tag{6.8}$$

Die Summationen über die kartesischen Raumrichtungen können separiert und durchgeführt werden (siehe [58]) und somit ergibt sich im Kontinuumslimes, d.h. wenn in Gleichung 6.8 von der Summation über k_j zur Integration übergegangen wird,

$$X^{\vec{n}}_{\vec{m}}(\tau) = \begin{cases} \Pi_{j=(x,y)}\, i^{(m_j - n_j)} J_{m_j - n_j}(2T\tau) & \text{für} \quad 2 - dim. \\ \Pi_{j=(x,y,z)}\, i^{(m_j - n_j)} J_{m_j - n_j}(2T\tau) & \text{für} \quad 3 - dim. \end{cases} \quad . \tag{6.9}$$

Durch diese Faktorisierung ergibt sich, wie unten gezeigt, daß sich das zweite Moment weiterhin wie t^2 verhält, der Proportionalitätsfaktor sich jedoch ändert.

Das für den Transport wichtige zweite Moment werde wie folgt definiert

$$M_2(t) = \begin{cases} \sum_{m_x,m_y=0}^{\infty} (m_x^2 + m_y^2) \langle \delta n_{\vec{m}} \rangle & \text{für} \quad 2 - dim.Systeme \\ \sum_{m_x,m_y,m_z=0}^{\infty} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \langle \delta n_{\vec{m}} \rangle & \text{für} \quad 3 - dim.Systeme \end{cases} \tag{6.10}$$

und bezieht sich damit auf den mittleren quadratischen Abstand vom Ort der Anregung.

Hochtemperaturgrenzfall

Die Besetzungsänderung läßt sich im Hochtemperaturlimes ($\beta \to 0$) analog wie im eindimensionalen Fall entwickeln, siehe Gleichungen 5.9 bis 5.17, und mit Gleichung 6.9 folgt dann für den zweidimensionalen Fall

$$M_2^{2D}(t) = \sum_{m_x,m_y} \left(m_x^2 + m_y^2\right) J_{m_x}^2(2T\tau) J_{m_y}^2(2T\tau) + O(\beta^2) \quad . \tag{6.11}$$

Die Summe bezüglich einer kartesischen Richtung ergibt somit das zweite Moment des eindimensionalen Falles multipliziert mit dem nullten Moment. Damit gilt

$$M_2^d(t) = d \times M_2^{1D}(t) \quad . \tag{6.12}$$

Das t^2–Verhalten des zweiten Momentes ändert sich somit für den ungestörten mehrdimensionalen Fall nicht. Aufgrund der Symmetrie des Hamiltonoperators (6.1) ergibt sich mit Gleichung 6.12 im Grenzfall hoher Temperaturen das zweite Moment zu

$$\lim_{\beta \to 0} M_2(t) \approx 2^d \frac{\alpha}{Z^2} T^2 t^2 \quad \text{, mit d = Dimension} \quad . \tag{6.13}$$

Wobei Z die Zustandssumme, siehe Gleichung 4.8, ist.

6.2 Gestörter zweidimensionaler Fall

Analog zu den statistisch verteilten „Onsite“-Energiestörungen werden hier die Energien $E_{\vec{m}}$ aus einem Intervall $-\delta\epsilon \leq E_{\vec{m}} \leq \delta\epsilon$ statistisch verteilt gewählt. Die Störstärke $\delta\epsilon$ wird dabei für beide Raumrichtungen gleich groß gewählt. Nun erwartet man im Vergleich zum eindimensionalen Fall einen verbesserten Transport bei vergleichbarer Störstärke. Ist der Transport in einer Raumrichtung durch eine große Störung

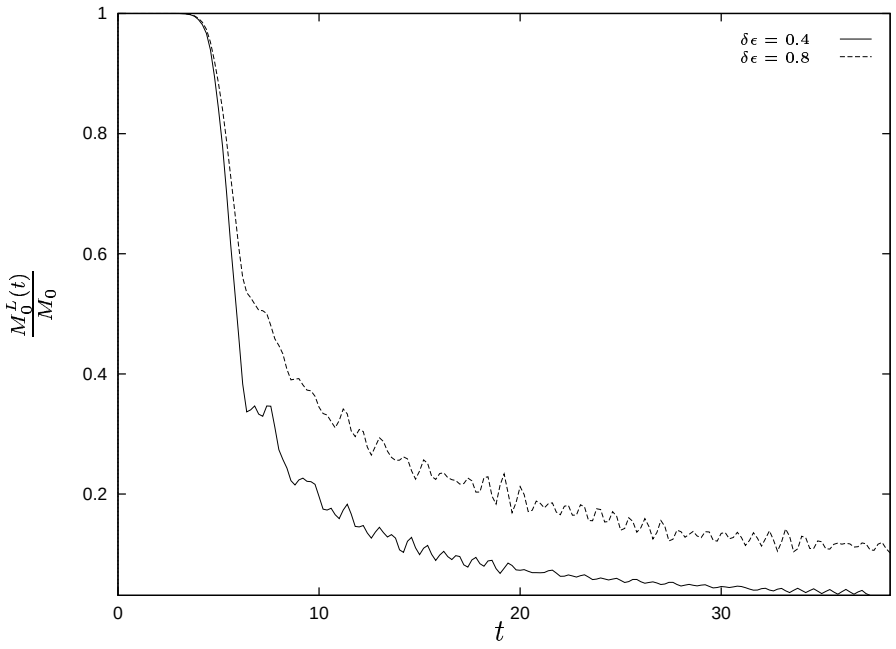

Abbildung 6.1: 2D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Eingeschränktes nulltes Moment für verschiedene Störstärken bei inverser Temperatur $\beta = 1.0$, $L = 10$

behindert, so kann auf die zweite Richtung ausgewichen werden. Damit können energetische „Fallen“ bzgl. des Transportes umgangen werden.

Wie schon in einer Dimension werden die Eigenfunktionen aufgrund der Störung lokalisiert, wie man am Verhalten des eingeschränkten nullten Momentes sehen kann (vgl. Figur 6.1) und ein Teil der Anregung verbleibt in der Nähe des Ortes der Anregung ($m = 0$).

In Figur 6.2 ist das zweite Moment dargestellt. Analog zum eindimensionalen Fall ist der Transport aufgrund der Störung nicht mehr ballistisch, d.h. $M_2(t) \propto t^\alpha \quad \alpha \leq 2$. Im Gegensatz zum eindimensionalen Fall bewirkt eine Störstärke von $\delta\epsilon = 0.8$ keinen diffusiven Transport, sondern der Transport wird *superdiffusiv* ($1 < \alpha < 2$) (vgl. Figur 6.3). Im zweidimensionalen Fall gibt es nun zwei Raumrichtungen, in denen sich die anfängliche Anregung ausbreiten kann. Wenn in einer Raumrichtung eine Störung liegt, die den Transport behindert, so bleibt immer noch ein „Umweg“ über die andere Raumrichtung. Dies ist in einer Dimension nicht möglich.

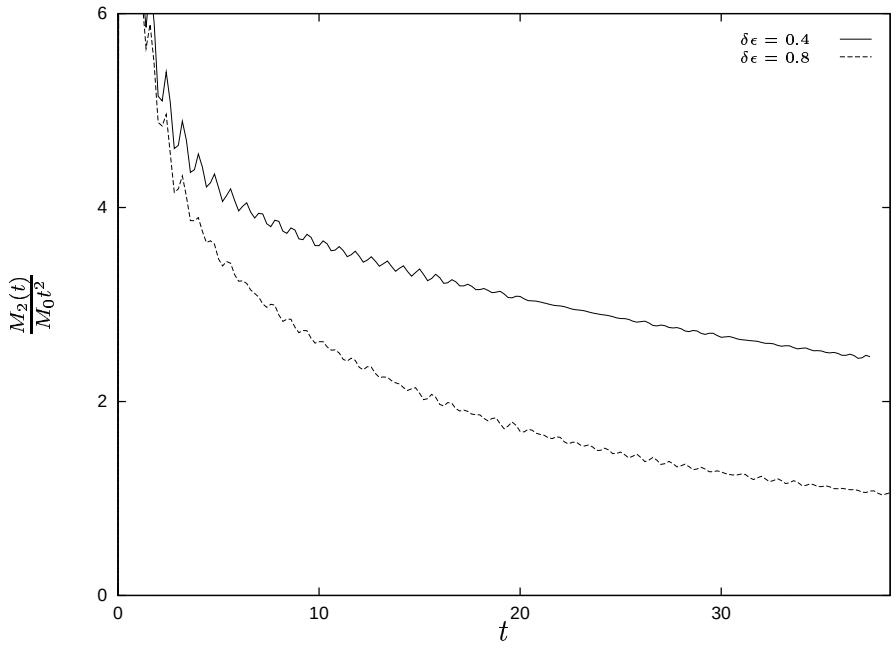

Abbildung 6.2: 2D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Zweites Moment $M_2(t)/M_0 t^2$ nach Glg. 6.10 für verschiedene Störstärken bei inverser Temperatur $\beta = 1.0$

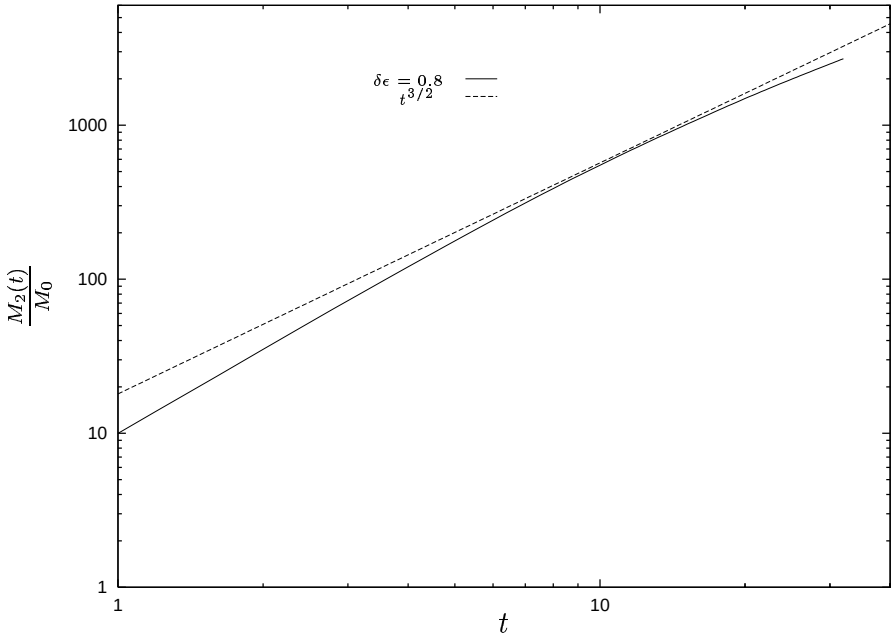

Abbildung 6.3: 2D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Zweites Moment nach Glg. 6.10 für Störstärke $\delta\epsilon = 0.8$ bei inverser Temperatur $\beta = 0.2$. Superdiffusives Verhalten.

6.3 Gestörter dreidimensionaler Fall

Die Störstärke wird wie beim zweidimensionalen Fall (s. Abschnitt 5.2) in jeder Raumrichtung gleich groß gewählt.

Die Dimensionsabhängigkeit beim Lokalisierungsproblem wurde schon vielfach untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse findet man im Buch von Economou [5]. Die gefundenen Ergebnisse sollten sich hier auch wiederfinden.

Beim Lokalisierungsproblem im „tight–binding–Hamiltonian“ ist die kritische Dimension $d = 2$. Für $d < 2$ sind alle Eigenzustände lokalisiert unabhängig von der Störstärke. Bei $d = 3$ sind die Zustände κ, für die gilt $|\epsilon(\kappa)| \geq E_c$, lokalisiert, während die übrigen Zustände ausgedehnt bleiben. E_c nennt man *mobility edge* [5]. Diese ist abhängig von der Störstärke. Erst wenn das untere und obere „mobility edge“ zusammenfällt, sind alle Eigenzustände des Systems lokalisiert.

In Figur 6.4 ist zu sehen, daß bei einer Störstärke von $\delta\epsilon = 0.5$ die Ausbreitung noch wenig Lokalisierung erkennen läßt, während im eindimensionalen Fall (s. Figur 5.6) bei gleicher Störstärke schon eine deutliche Lokalisierung zu sehen ist.

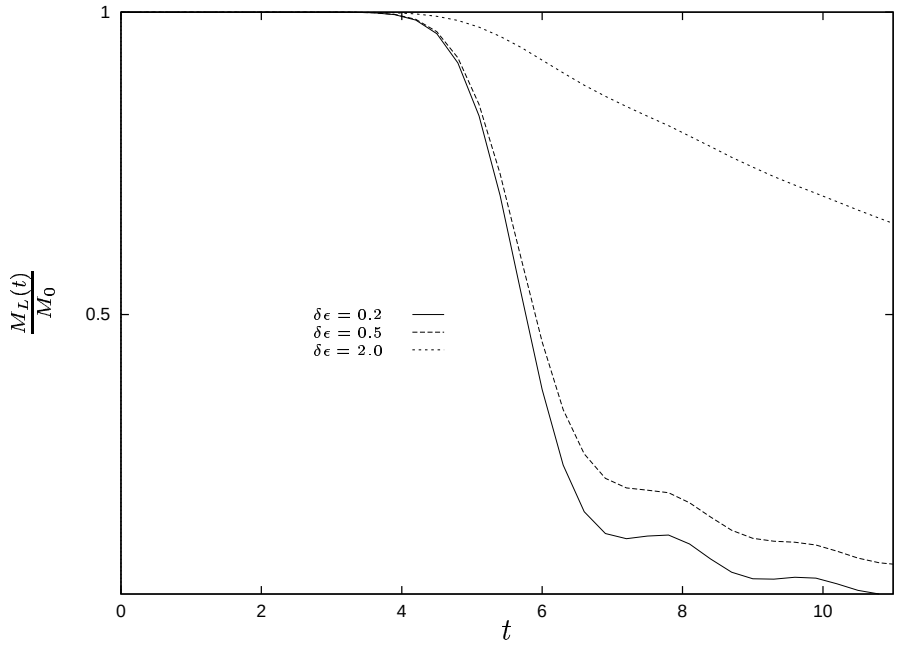

Abbildung 6.4: 3D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Eingeschränktes nulltes Moment für verschiedene Störstärken bei inverser Temperatur $\beta = 0.2$, $L = 8$

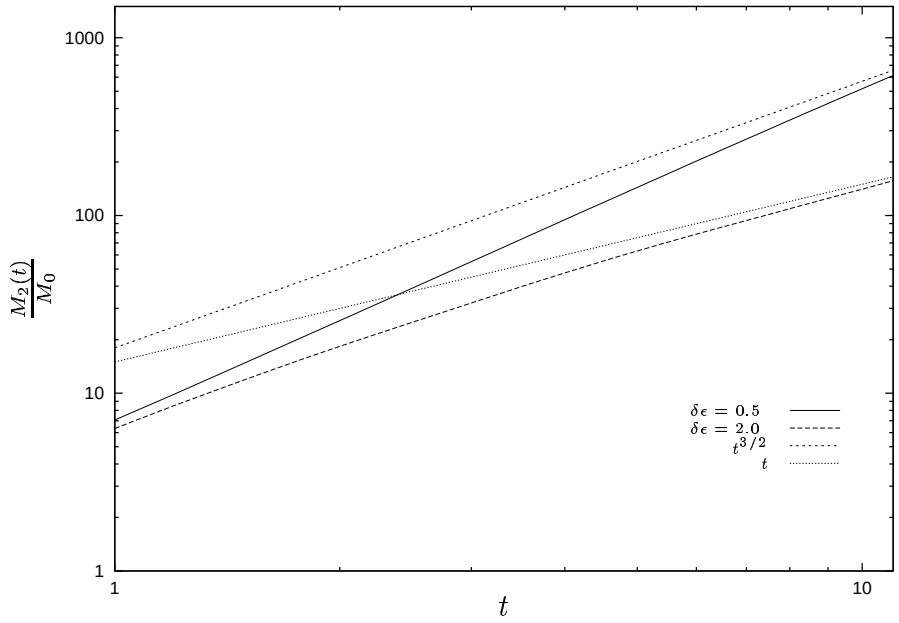

Abbildung 6.5: 3D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Zweites Moment nach Glg. 6.10 für verschiedene Störstärken bei inverser Temperatur $\beta = 0.2$; Vergleich mit diffusivem und superdiffusivem Transportverhalten

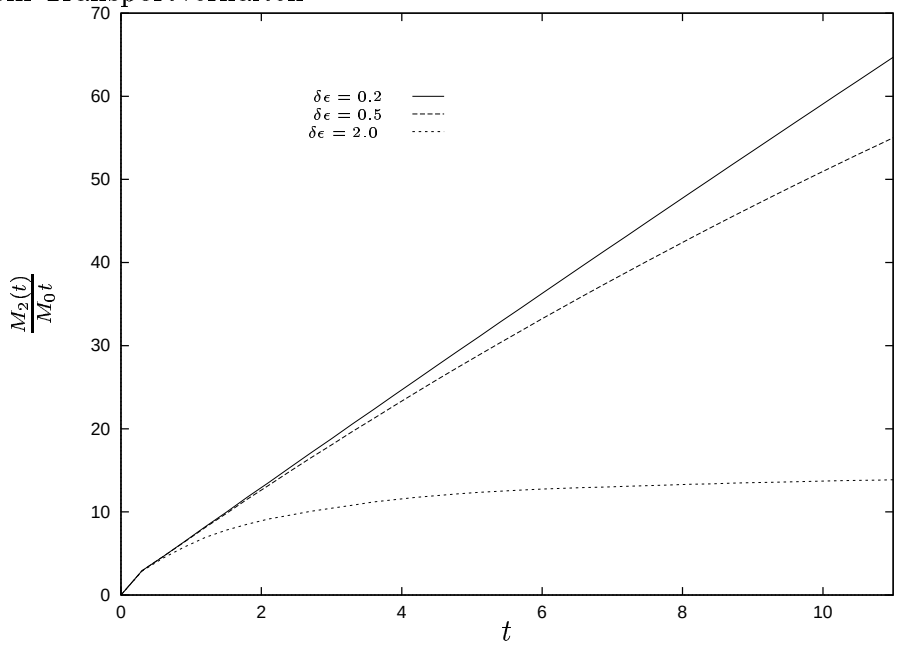

Abbildung 6.6: 3D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Diffusionsfunktion $D(t) = M_2(t)/(M_0 t)$ nach Glg. 6.10 für verschiedene Störstärken bei Temperatur $\beta = 0.2$

In Figur 6.5 ist das Verhalten des zweiten Momentes dargestellt. Bei einer Störstärke von $\delta\epsilon = 0.5$ ist der Transport noch nicht diffusiv, im Gegensatz zum eindimensionalen Fall (s. Figur 5.9). Bei einer massiveren Störung der Stärke $\delta\epsilon = 2.0$ hingegen wird der Transport diffusiv. Diese Störstärke entspricht genau der halben Bandbreite des ungestörten Exzitonenbandes (siehe auch [5]). Hierbei sind die oben genannten „mobility edges“ zusammengefallen und alle Eigenfunktionen des Systems sind lokalisiert.
In Figur 6.6 wird dieser Sachverhalt anhand der Diffusionsfunktion nochmals verdeutlicht. Erst ab einer Störstärke die der halben Bandbreite des ungestörten Exzitonenbandes entspricht, wird das zweite Moment für lange Zeiten proportional zur Zeit t bzw. die Diffusionsfunktion $D(t)$ konstant und der Transport somit diffusiv.
Figur 6.7 zeigt das diffusive Verhalten für verschiedene sehr große Störstärken. Im Gegensatz zum eindimensionalen Fall (vgl. Figur 5.14) ist der Übergang vom kohärenten Kurzzeitverhalten zum diffusiven Langzeitverhalten bei den Störstärken $\delta\epsilon = 3.0$ und 4.0 schon bei sehr kurzen Zeiten zu sehen, ohne daß eine so starke Lokalisierung der Eigenfunktionen wie im eindimensionalen Fall auftritt, vergleiche auch Figur 5.5. Dann fällt die Diffusionsfunktion für größere Zeiten wieder ab. Dies wird im nächsten Abschnitt verdeutlicht.

6.4 Dimensionsvergleich

In Figur 6.8 ist das eingeschränkte nullte Moment für verschiedene Dimensionen gezeigt. Bei der Störstärke von $\delta\epsilon = 2.0$ bleibt im eindimensionalen Fall aufgrund der starken Lokalisierung der Moden fast die gesamte Anfangsanregung im Bereich $-20 \leq m \leq 20$ lokalisiert, der Transport ist auch für längere Zeiten nicht mehr existent. Im zwei- und insbesondere im dreidimensionalen Fall ist die Lokalisierung bei weitem nicht so ausgeprägt.
In Figur 6.9 wird dieses Verhalten anhand der Diffusionsfunktion nochmals für eine hohe Störstärke verdeutlicht. Im ein- und zweidimensionalen Fall fällt die Diffusionsfunktion für größere Zeiten aufgrund der starken Lokalisierung ab. Im eindimensionalen Fall wird praktisch nichts von der anfänglichen Anregung transportiert. Im dreidimensionalen Fall wird der Transport für längere Zeiten diffusiv. Bei einer Stör-

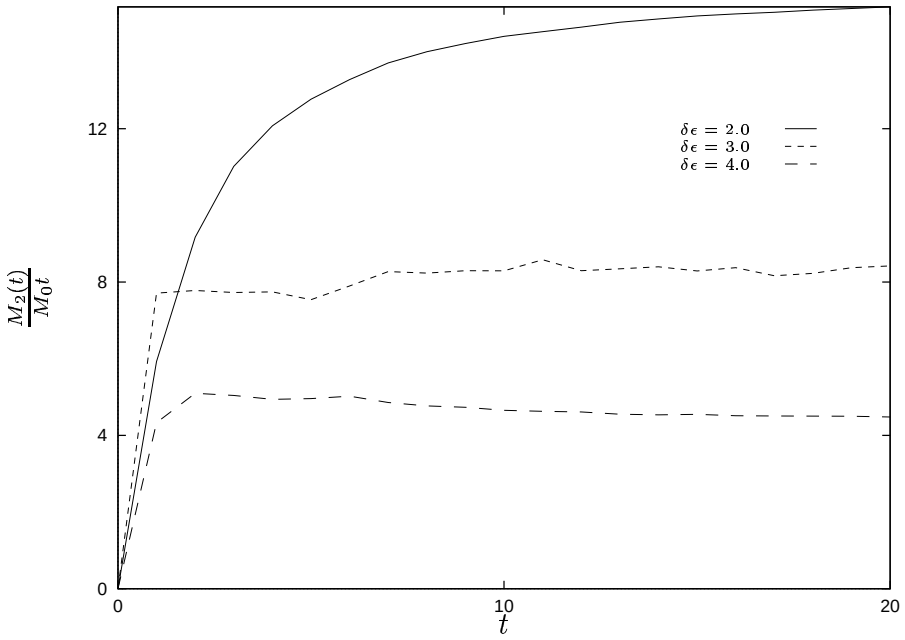

Abbildung 6.7: 3D-Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Diffusionsfunktion $D(t) = M_2(t)/(m_0 t)$ nach Glg. 6.10 für verschiedene sehr große Störstärken bei inverser Temperatur $\beta = 0.2$; Bandbreite $6T, T = 1$

stärke von $\delta\epsilon = 2.0$ liegen die „mobility edges“ genau in der Mitte des ungestörten Bandes, und es gibt bei dieser Störung keine „extended states“ mehr. Dies ist in Übereinstimmung mit CPA–Rechnungen [5].

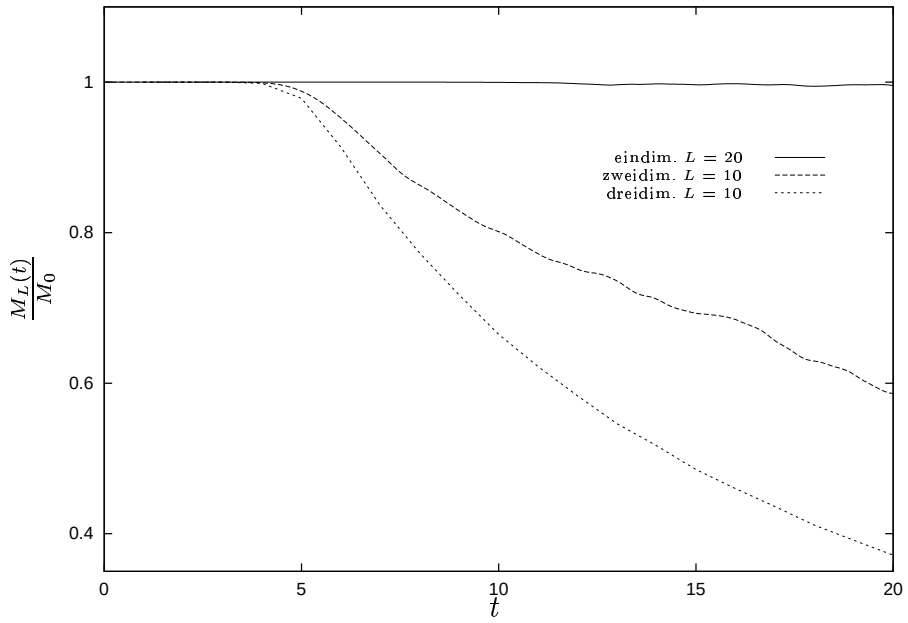

Abbildung 6.8: Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Eingeschränktes nulltes Moment bei inverser Temperatur $\beta = 0.2$, Störstärke $\epsilon = 2.0$ für verschiedene Dimensionen

6.5 Fazit

In diesem Kapitel wurden die in Kapitel 5 für eindimensionale Exzitonensysteme erhaltenen Ergebnisse auf mehrdimensionale Systeme mit reinen Onsite–Störungen erweitert. Aufgrund des großen numerischen Aufwandes, insbesondere an Speicherbedarf, wurden nur Systeme mit Nächster–Nachbar–Wechselwirkung in den kartesischen Raumrichtungen betrachtet und zudem die maximalen Störstärken stets in allen Richtungen identisch angenommen. Die statistischen Verteilungen sind jedoch in den verschiedenen Raumrichtungen nicht korreliert.

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen dimensionsabhängigen Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß es eine für das Lokalisierungsproblem kritische Dimension von $d = 2$ gibt. Für $d = 3$ verifizieren wir das Vorhandensein der sogenannten „mobility

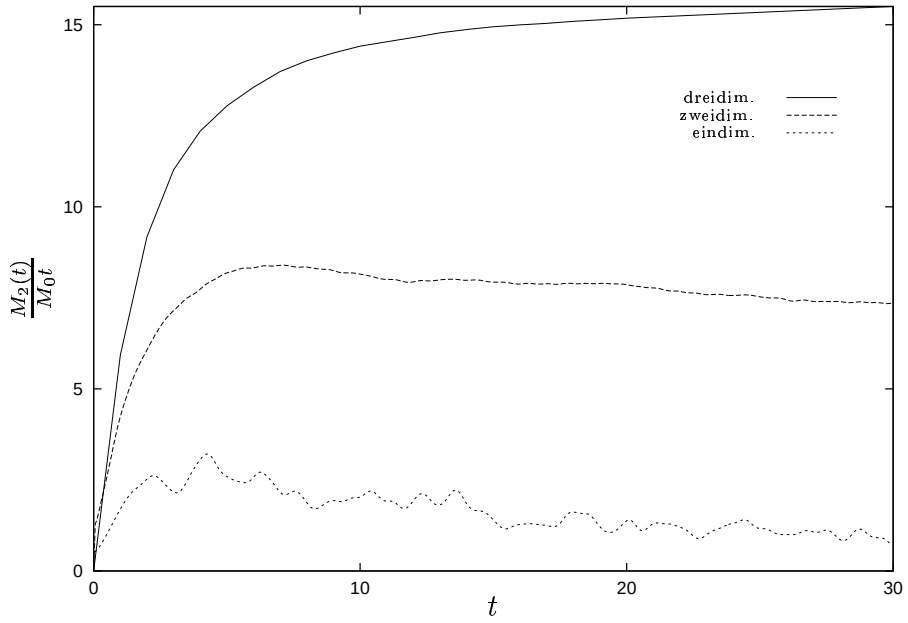

Abbildung 6.9: Exzitonenkette: Statistisch verteilte „Onsite“- Störungen. Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$. Diffusionsfunktion $D(t) = M_2(t)/(m_0 t)$ nach Glg. 6.10 bei Temperatur $\beta = 0.2$, Störstärke $\delta\epsilon = 2.0$ für verschiedene Dimensionen

edges“, innerhalb denen die Zustände noch ausgedehnt sind. Entspricht die Störstärke ungefähr der halben Exzitonenbandbreite des ungestörten Systems, so treffen sich die „mobility edges“ und es existieren keine ausgedehnten Zustände mehr.
Für $d < 2$ sind alle Eigenzustände lokalisiert, unabhängig von der Größe der Störung ([5]). Bei einer sehr starken Störung bleibt praktisch die gesamte Anfangsanregung um den Ort der Anregung lokalisiert und es findet kein Transport mehr statt.
Bei Unordnung in zwei– und dreidimensionalen Systemen bei Nächster–Nachbar Wechselwirkung scheint infolge der höheren Konnektivität auch bei Onsitestörungen superdiffusives Verhalten begünstigt zu werden.
Die Temperaturabhängigkeit in mehrdimensionalen Systemen konnte aufgrund des immensen Speicherbedarfes, den solche Berechnungen für unterschiedliche Temperaturen erfordern würden, nicht näher betrachtet werden. Eine unterschiedliche Temperatur bewirkt im eindimensionalen Fall bei stets gleichem Typus der Anfangsanregung, siehe Gleichung (2.28), vor allem eine räumlich veränderte Anfangsbesetzung, siehe Figur 5.1. Die Unterschiede im Transportverhalten der Systeme unterschiedlicher Dimensionen rühren letztendlich daher, daß sich die Anregung bei einer Trans-

portbehinderung durch eine große Störstärke in einer kartesischen Raumrichtung in eine oder mehrere andere Raumrichtungen ausbreiten kann.

Kapitel 7

Fibonaccikette

Die Fibonaccikette ist ein Modell zur Beschreibung von Quasikristallen, und der dazugehörige Hamiltonoperator wird in einer bilinearen Beschreibung angegeben. Damit läßt sich die in Kapitel 4 entwickelte lokale Transportbeschreibung auf dieses Problem anwenden. Im ersten Abschnitt werden die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Quasikristalle kurz angeführt. Der zweite Abschnitt behandelt die Transporteigenschaften des sogenannten „diagonalen“ Modells, der dritte Abschnitt die des „nichtdiagonalen“ Modells. Dabei wird insbesondere auf die Lokalisierung eingegangen. Der letzte Abschnitt faßt die Ergebnisse zusammen.

7.1 Grundlagen

Im Jahre 1984 präsentierten Shechtman et al. [6] eine neue metastabile Phase in einer schnell abgeschreckten binären AlMn-Legierung. Die Elektronenbeugungsbilder wiesen eine ikosaedrische Symmetrie auf. Eine solche ist jedoch mit einer räumlich periodischen Ordnung unvereinbar und im Rahmen der konventionellen Kristallographie gruppentheoretisch verboten. Die scharfen Bragg–Reflexe deuteten auf eine weitreichende Ordnung hin, und so wurde diese durch das mathematische Konzept der Quasiperiodizität [63] beschrieben. Diese Materialien werden daher *Quasikristalle* genannt. Nach der Entdeckung stabiler Phasen durch Tsai et al. [64], [65] (ikosaedrisches AlCuFe, AlPdMn, AlCuCo,...) ist die Existenz von quasiperiodischen Kristallen akzeptiert.

Der Mathematiker und Physiker Penrose hatte bereits Anfang der siebziger Jahre ein aus zwei Bausteinen bestehendes aperiodisches Muster mit fünfzähliger Symmetrie entwickelt [66], das Penrosemuster genannt wird. Analoga zu diesem Muster wurden u.a. von Mackay [67], [68] als Modelle der ikosaedrischen Quasikristalle entwickelt. Die dreidimensionale aperiodische Struktur läßt sich als Schnitt durch eine höherdimensionale periodische Struktur beschreiben.
Quasikristalle zeigen über ihren geometrischen Aufbau hinaus viele ungewöhnliche Eigenschaften. Sie sind Legierungen aus Metallatomen, wobei meistens Aluminium beteiligt ist. Trotzdem verhalten sie sich metalluntypisch. Der elektrische Widerstand ist im Vergleich zum Metall nicht nur ungewöhnlich hoch, sondern nimmt auch mit zunehmender Temperatur ab [69]. Das Temperaturverhalten der Wärmeleitfähigkeit ist ähnlich dem amorpher Substanzen [7]. Für tiefe Temperaturen ist der Anstieg proportional zu T^2, um dann bei Temperaturen zwischen $25K$ und $55K$ in ein Plateau überzugehen. Danach steigt die Wärmeleitfähigkeit wieder an. Das Plateau hat im Vergleich zum amorphen Material derselben Zusammensetzung einen deutlich erhöhten Wert und liegt auch bei höheren Temperaturen.
Bei der numerischen Untersuchung von zwei- und dreidimensionalen Quasikristallen muß man sich auf Strukturen mit relativ wenigen Atomen beschränken. Effekte, bei denen die weitreichende Ordnung wichtig ist, lassen sich daher nur an eindimensionalen Modellen untersuchen. Ein wichtiger Vertreter hierbei ist die Fibonaccikette, der ein quasiperiodischer bilineare Hamiltonoperator zur Untersuchung elektronischer Eigenschaften zugeordnet ist.

7.1.1 Fibonaccifolge

Zur Konstruktion der Fibonaccifolge geht man von zwei Segmenten A und B aus. In jedem Schritt werden dabei folgende Ersetzungen vorgenommen

$$\begin{aligned} A &\rightarrow AB \\ B &\rightarrow A \quad , \end{aligned} \tag{7.1}$$

so daß sich folgende Sequenz ergibt

$$S_0 = A$$

$$\begin{aligned} S_1 &= AB \\ S_2 &= ABA \\ S_3 &= ABAAB \\ S_4 &= ABAABABA \\ S_5 &= ABAABABAABAAB \\ &\dots \end{aligned} \tag{7.2}$$

Im Limes $S_n, n = \infty$ ist das Verhältnis der Anzahl der Segmente A zu der von B genau der goldene Schnitt $Z_A/Z_B = (1+\sqrt{5})/2 = 1,618\dots$ Deshalb kann in einer etwas groben Weise die ungestörte Fibonaccikette und die binäre Kette kontrastiert werden. Die Folge der Segmente A, B in diesem Limes nennt man Fibonaccifolge.

7.1.2 Hamiltonoperator

Zur Beschreibung der Transportvorgänge in eindimensionalen quasiperiodischen Systemen wird oft folgender Hamiltonoperator in projektiver Darstellung verwendet

$$H = \sum_m e_m \left|m\right\rangle \left\langle m\right| + \sum_m t_{m,m+1} \left(\left|m+1\right\rangle \left\langle m\right| + h.c.\right) \quad . \tag{7.3}$$

Wählt man für die Onsite–Energien e_m die Werte e_A, e_B gemäß der in Abschnitt 7.1.1 definierten Fibonaccifolge und die Transfer–Energien $t_{m,m+1} = t = const.$, so spricht man von einem diagonalen Modell. Analog sind beim nichtdiagonalen Modell die Onsite–Energien $e_m = e = const.$ konstant und die Transfer–Energien eine Fibonaccifolge der Werte t_A, t_B.
Zur Erzeugung einer Fibonacci–Kette einer bestimmten Länge N wird der oben beschriebene Formalismus angewendet und man erhält eine Folge von A und B. Jedem Gitterplatz m einer Kette kann nun entweder ein Wert $i_m = A$ oder $i_m = B$ zugeordnet werden. Gemäß der Vorschrift

$$\begin{aligned} f[i_m = A] &= 0 \\ f[i_m = B] &= 1 \end{aligned} \tag{7.4}$$

erhält man ein *binäres* Feld $f[m]$ an den Gitterorten $m = 0 \dots \pm \frac{N}{2}$. Den Wert der Onsite–Energie am Ort m beim digonalen Modell erhält man dann mittels der

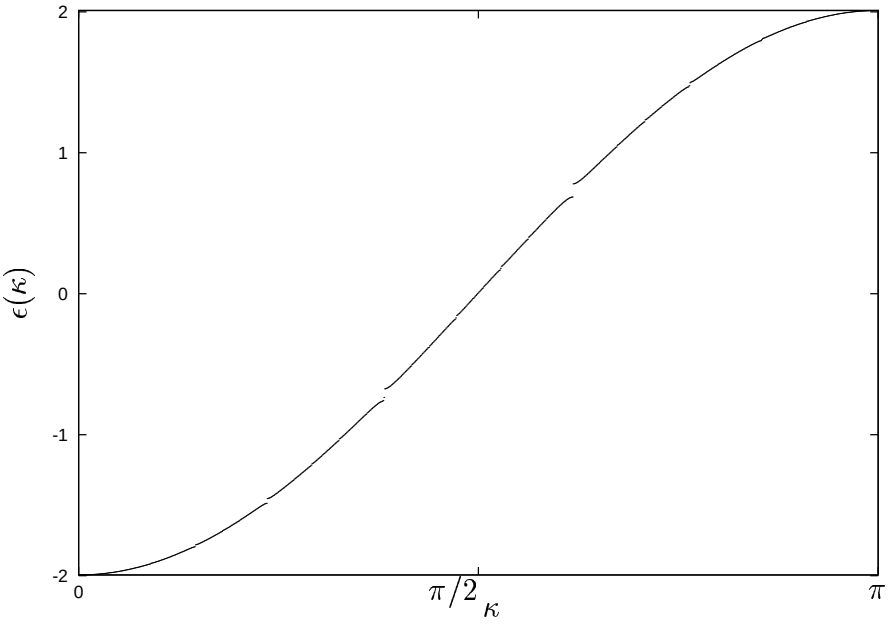

Abbildung 7.1: Spektrum einer Fibonacci–Kette der Länge $N = 1000$ und der Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 0.2$, diagonales Modell

Zuordnung:

$$e_m \;=\; -\frac{1}{2}\,\gamma_{on}(-1 + f[m]) \quad m = 0 \ldots \pm\,\frac{N}{2} \quad , \tag{7.5}$$

den Wert der Transfer–Energie beim nichtdiagonalen Modell entsprechend gemäß

$$t_{m,m+1} \;=\; t + \frac{1}{2}\,\gamma_{tr}(-1 + f[m]) \quad . \tag{7.6}$$

Die Größen γ_{on} bzw. γ_{tr} werden Quasiperiodizität genannt.
Die Eigenwerte des Hamiltonoperator 7.3 sind in Unterbänder aufgespalten. Die Größe der Aufspaltung ist abhängig von γ. In Figur 7.1 ist das Spektrum einer Fibonacci–Kette der Länge $N = 1000$ für $\gamma_{on} = 0.2$ gezeigt, das Spektrum wurde mittels numerischer Diagonalisierung berechnet.
Figur 7.2 vergleicht das Spektrum einer Fibonacci–Kette der Länge $N = 1000$ und der Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 1$ mit dem einer idealen Exzitonenkette. Da die Anzahl der beiden Onsite–Energien, wie oben beschrieben, nicht identisch ist, liegt das Spektrum der Fibonacci–Kette je nach Wahl des Vorzeichens von γ_{on} etwas oberhalb oder unterhalb dem der idealen Kette.
Werden die Transfer–Energieterme t_m gemäß einer Fibonacci–Folge gewählt, so er-

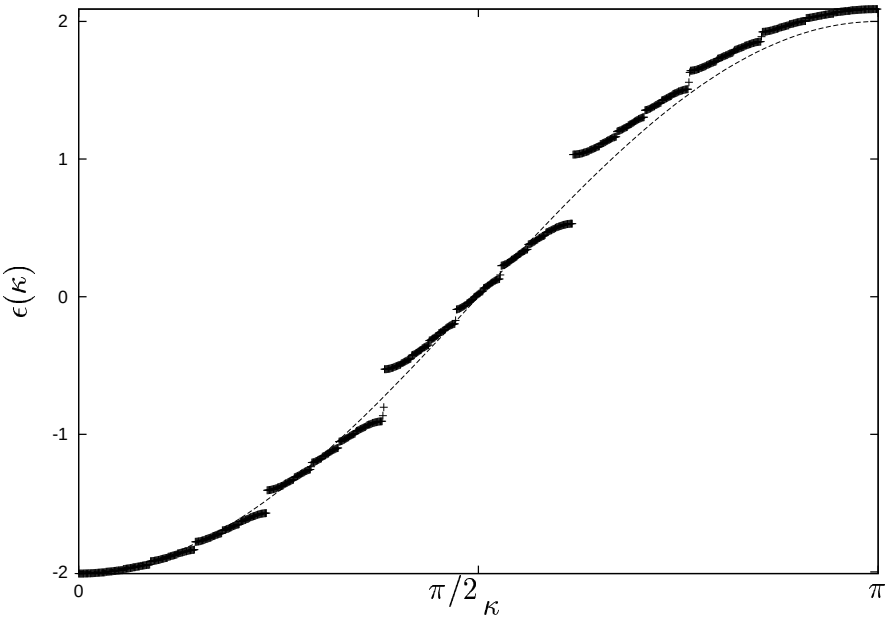

Abbildung 7.2: Spektrum einer Fibonacci–Kette der Länge $N = 1000$ und der Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 1.0$, diagonales Modell. Gestrichelt: ideale Exzitonenkette

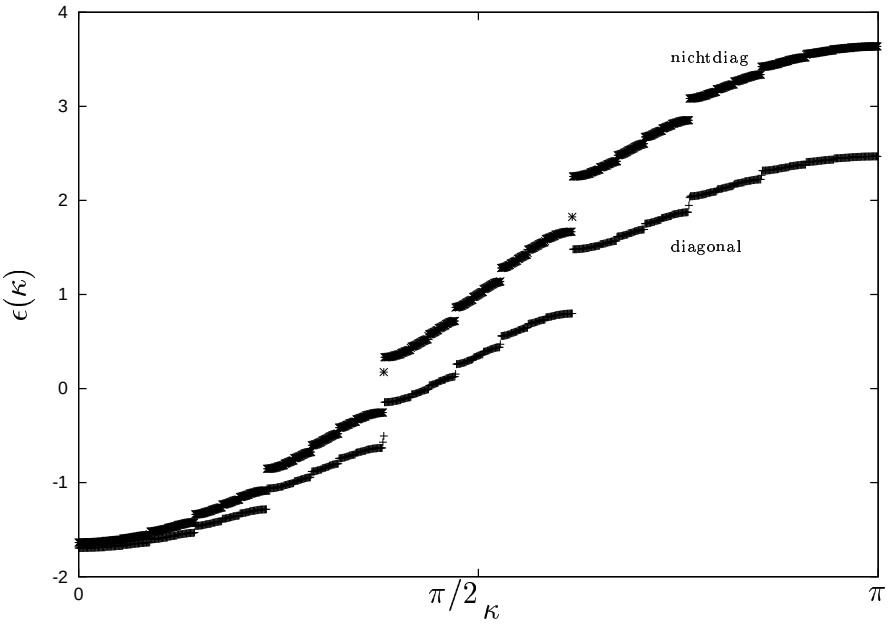

Abbildung 7.3: Vergleich des Spektrums von Fibonacci-Folgen der Onsite– „diagonales“ Modell, und Transfer–Energieterme, „nichtdiagonales“ Modell. Quasiperiodizitäten $\gamma_{on} = \gamma_{tr} = 1.0$, $N = 1000$.

gibt sich, wie im Fall quasiperiodischer Onsite–Energien, die Aufspaltung des idealen Bandes in mehrere Unterbänder. Dies ist in Figur 7.3 gezeigt. Die Lage der Energiespektren wurde so gewählt, daß die niedrigsten Energiewerte im Onsite- und Transfer-Fall übereinstimmen. Die Zahl der Unterbänder und die Zahl der jeweiligen Energiezustände in den entsprechenden Unterbändern ist gleich.

7.2 Transporteigenschaften des diagonalen Modells

Der in Kapitel 4 entwickelten lokale Formalismus kann direkt auf den Hamiltonoperator 7.3 der Fibonacci–Kette angewendet werden. Die dann erhaltenen Transportgrößen können in einer etwas groben Weise (siehe Ausführung in Abschnitt 7.1.1) mit denen einer translationsinvarianten binären AB–Kette verglichen werden, die dieselben Energieparameter hat, wie die betrachtete Fibonacci–Kette (Onsiteenergien ϵ_A, ϵ_B, Transferenergie $t = 1$). Im Gegensatz zur Exzitonenkette mit statistisch gestörten „Onsite“–Energien (vgl. Abschnitt 5.2) besitzt hier die Folge der vorgegebenen Störungen eine deterministische Struktur.
Gleichwohl ergibt sich, wie wir sehen werden, ein ähnliches Transportverhalten.
Die Anregung erfolgt, wie schon im Fall einer gestörten Exzitonenkette (s. 5.2), über den Exponentialterm der Dichtematrix. Im Fall der statistisch gestörten Exzitonenkette wurde stets über mehrere Verteilungen gemittelt (in der Regel über 10 unabhängige Verteilungen). Um dies im vorliegenden Modell zu simulieren, wird der Anregungsoperator $A = n_m$ (siehe Gleichung (2.28)) nicht mehr nur auf den Ort $m = 0$ beschränkt, sondern über jeweils an den Orten $(-5 \leq m \leq 5)$ angenommen und die erhaltenen Ergebnisse gemittelt.
Figur 7.4 zeigt die zeitliche Evolution der Besetzungsänderung im diagonalen Modell für einen Wert der Quasiperiodizität von $\gamma_{on} = 0.5$. Im Gegensatz zur statistisch gestörten Exzitonenkette (vgl. Figur 5.7) mit einer vergleichbaren maximaler Störstärke $\delta\epsilon = 0.5$ ist für diesen Wert der Quasiperiodizität keine ausgeprägte Lokalisierung um den Ort der Anregung zu sehen. In Figur 7.5 wird dieser Sachverhalt als Momentaufnahme der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t$ gezeigt.
Für größere Quasiperiodizitäten gibt es zwar eine Lokalisierung, jedoch ist diese nicht so stark ausgeprägt, wie im gestörten Exzitonenfall vergleichbarer Maximalstörstärke

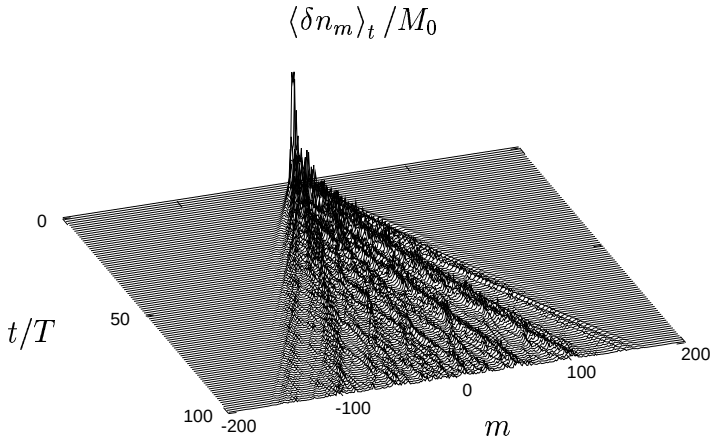

Abbildung 7.4: Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Zeitliche Evolution der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 1.0$ und Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 0.5$; $N = 1000$.

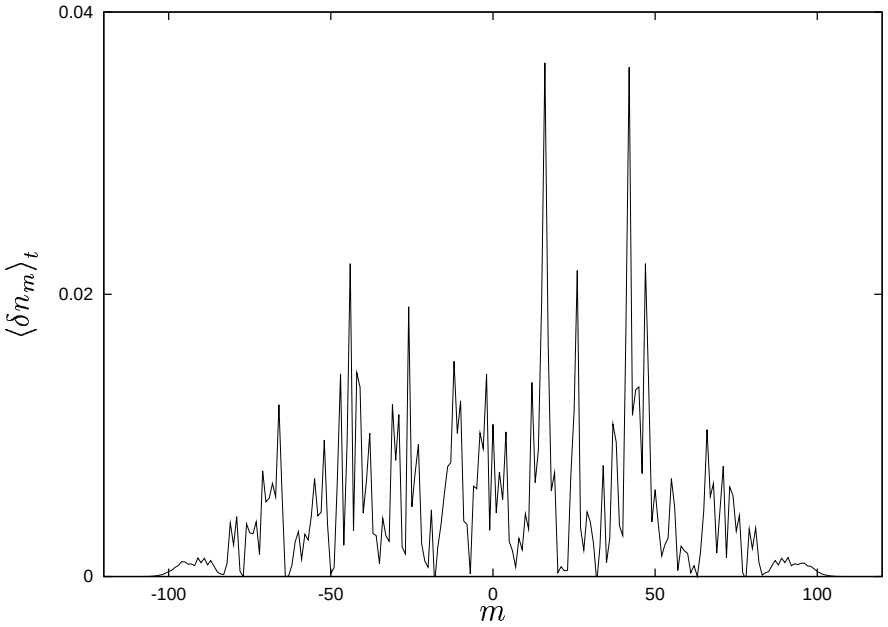

Abbildung 7.5: Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Momentaufnahme der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 1.0$ und Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 0.5$ zur Zeit $t = 50$; $N = 1000$

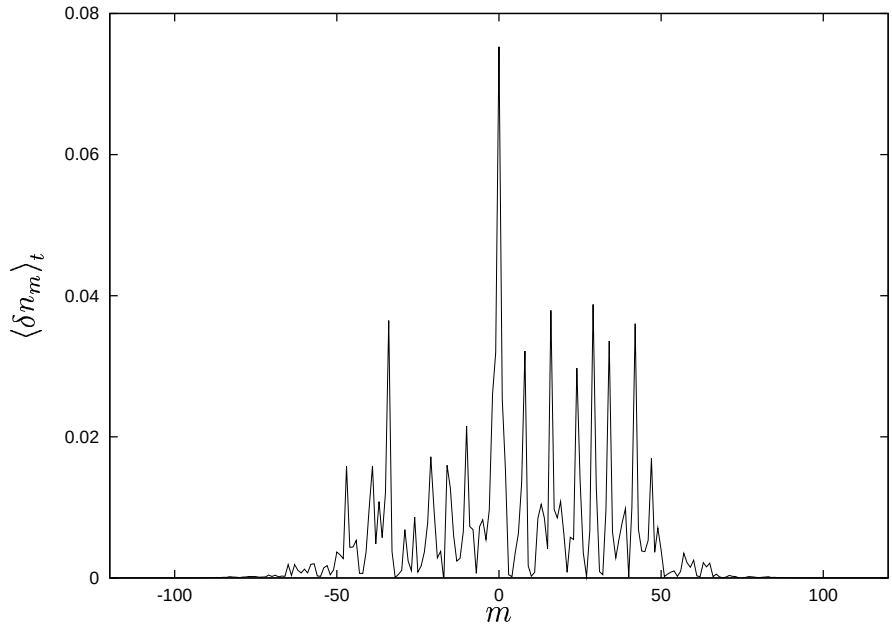

Abbildung 7.6: Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Momentaufnahme der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$ für $\beta = 1.0$ und Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 1.0$ zur Zeit $t = 50$; $N = 1000$

$\delta\epsilon$, siehe Figur 7.6 mit $\gamma_{on} = 1$ und Figur 5.7.

Je größer die Quasiperiodizität, vergleiche Figuren 7.5 und 7.6, desto größer ist der Anteil der Anregung, der lokalisiert bleibt. Wie in Figur 7.7 zu sehen, ist bei einem Wert der Quasiperiodizität $\gamma_{on} = 2T$, für große Zeiten ca. 62% der anfänglichen Anregung lokalisiert ($T = 1$ wird stets gesetzt).

Die quasiperiodische Struktur zerstört die Translationsinvarianz des Gitters, es kann deshalb streng genommen nicht von Moden mit einer wohldefinierten Gruppengeschwindigkeiten geprochen werden. Es existieren vielmehr nur begrenzte dispersive Bereiche, für die Geschwindigkeiten definiert werden können, siehe Figur 7.2.

Im idealen, translationsinvarianten Exzitonenfall tragen die Moden größter Geschwindigkeit um $\kappa = \pi/2$ stark zum Transport bei, dies ist das Gebiet größter Steigung der Dispersionsrelation $\epsilon(\kappa)$. In den begrenzt dispersiven Bereichen des Spektrums der Fibonacci–Kette sind die jeweiligen Steigungen der hier definierbaren Dispersionsrelation geringer als im idealen, translatorischen Falles, siehe Figur 7.2. Die hier definierbaren Geschwindigkeiten sind also geringer als die der transportrelavanten Moden im idealen Fall. Dies kann das Ausbleiben des Anstiegs von $\langle \delta n_m \rangle_t$ am Rand

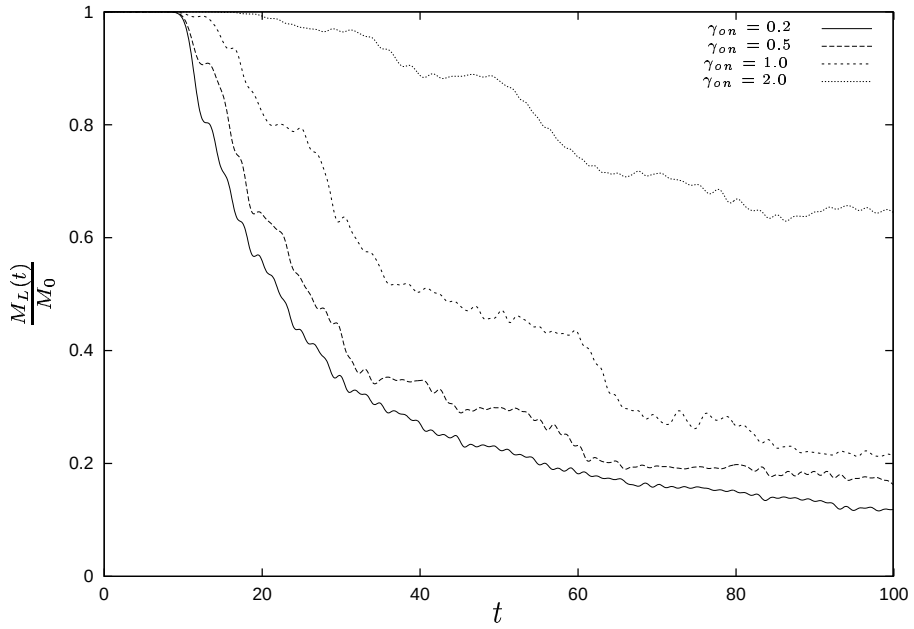

Abbildung 7.7: Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Eingeschränktes nulltes Moment ($L = 20$) für $\beta = 1.0$ und verschiedene Quasiperiodizitäten; $N = 1000$

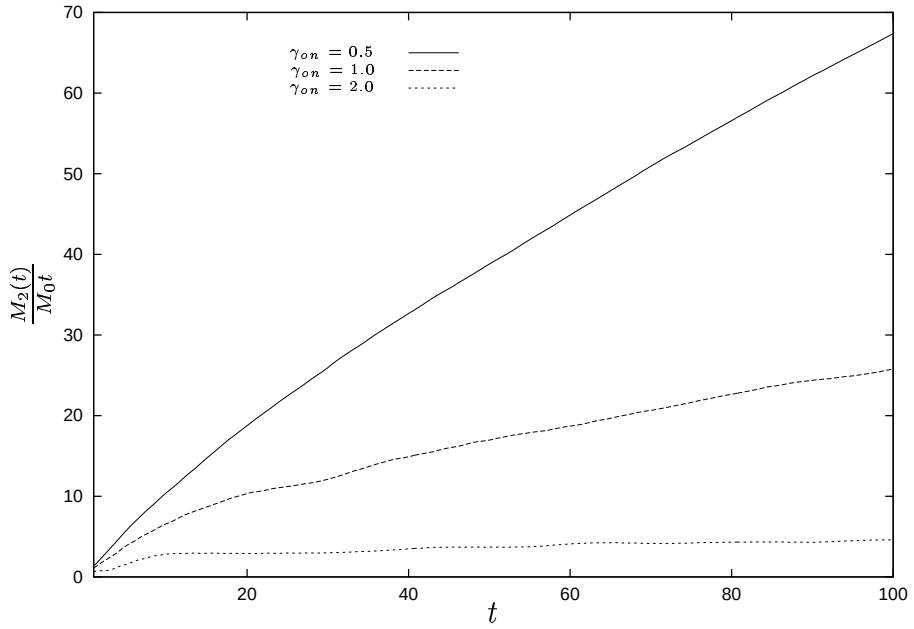

Abbildung 7.8: Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Diffusionsfunktion für $\beta = 1.0$ und verschiedene Quasiperiodizitäten. Anregung wie in Figur 7.4; $N = 1000$

der Ausbreitungsfront erklären, vergleiche mit Figur 5.4. Im Vergleich zur gestörten Exzitonenkette haben wir bei der Fibonaccikette zum einen ein schwächeres Lokalisierungsverhalten, zum anderen aber einen geringeren Transport.

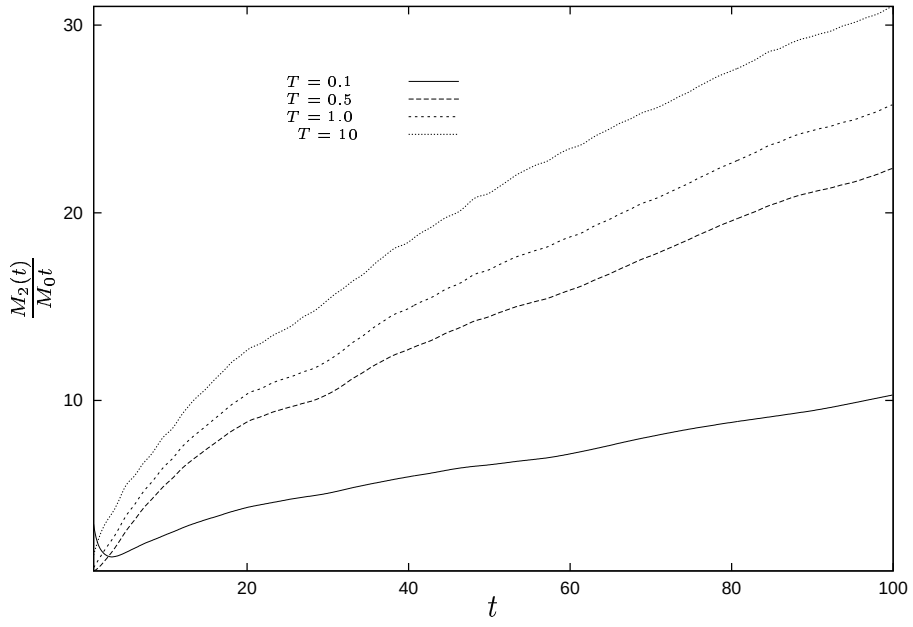

Abbildung 7.9: Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales Modell). Diffusionsfunktion für $\gamma_{on} = 1.0$ und verschiedene Temperaturen. Anregung wie in Figur 7.4; $N = 1000$.

In Figur 7.8 ist die Diffusionsfunktion $D(t) = M_2(t)/(M_0 t)$ für verschiedene Quasiperiodizitäten γ_{on} gezeigt. Selbst für einen Wert von γ_{on} der der halben Bandbreite $2T$ des ungestörten Hamiltonoperators entspricht, wird der Transport nicht diffusiv, im Gegensatz zur statistisch gestörten Exzitonenkette mit einer Störstärke von $\delta\epsilon = 1$, siehe Figur 5.14, ($T = 1$ wird stets gesetzt). Für weite Bereiche der Quasiperiodizität $\gamma < 1$ (Gleichung 7.5) bleibt der Transport superdiffusiv, mit demselben qualitativem Zeitverhalten wie im gestörten Exzitonenfall mit geringer maximaler Störstärke $\delta\epsilon << 1$. Sieht man die Quasiperiodizität γ als ein Maß der Störung des geordneten Systems an, sie ist ja ein Maß für die Differenz der beiden Onsiteenergiewerte ϵ_A bzw. ϵ_B, und vergleicht dies mit der maximalen Störstärke des gestörten Exzitonenproblems, so ergibt sich, daß der Transport für größere Bereiche der Quasiperiodizität superdiffusiv bleibt im Vergleich zum gestörten Exzitonenfall ($\gamma < 1$, jedoch $\delta\epsilon << 1$). Dies folgt aus dem schwächeren Lokalisierungsverhalten der Lösungen des

Fibonacci–Hamiltonians.
Wie schon im gestörten Exzitonenfall bewirkt die spezielle Form der Anregung auch hier eine Temperaturabhängigkeit der Exzessivbesetzung. Bei hoher Temperatur ist die Anregung zur Zeit $t = 0$ räumlich lokalisiert, daher sind alle Moden ungefähr gleich besetzt. Bei niedriger Temperatur wird die Anregung ausgedehnter und es sind vermehrt die Moden um $\kappa = 0$ besetzt, die eine geringe Gruppengeschwindigkeit besitzen. Dies erklärt die kleineren Werte der Diffusionsfunktion bei niedrigerer Temperatur.
Dieser Sachverhalt entspricht dem der gestörten Exzitonenkette und ist in Figur 7.9 dargestellt.

7.3 Transporteigenschaften des nichtdiagonalen Modells

Hier wird die Transfer–Energie gemäß einer Fibonacci–Folge verteilt. Die quasiperiodische Struktur zerstört auch hier die Translationsinvarianz des Gitters, wiederum kann streng genommen nicht von Moden mit wohldefinierter Geschwindigkeiten geprochen werden. Wie schon im diagolen Modell existieren jedoch auch hier begrenzt dispersive Bereiche, in denen ein Geschwindigkeit definiert werden kann, siehe Figur 7.3.
In den folgenden Beispielen wurden die Transferterme gemäß Gleichung 7.6 gewählt. Dadurch sind die Transfer–Terme im Mittel größer als beim diagonalen Modell. In Figur 7.3 ist zu sehen, daß die Steigung der Dispersionsrelation und somit die Geschwindigkeit in den begrenzt dispersiven Bereichen beim nichtdiagonalen Modell größer als beim diagonalen Modell. Der Transport wird gegenüber dem diagonalen Modell besser erfolgen. Die Form der Anregung ist ebenso wie beim diagonalen Modell gewählt, siehe Abschnitt 7.2.
Wie in Figur 7.10 zu sehen ist, nimmt die Lokalisierung mit steigender Quasiperiodizität γ_{tr} zu. Gleichzeitig werden die Geschwindigkeiten der Moden, die sich in den dispersiven Bereichen definieren lassen, größer, so daß ein Teil der Anregung bei wachsendem γ aus dem insgesamt aus Gründen der begrenzten Rechenzeit betrachteten Ortsintervall herauswandert. Die Grenze dieses Intervalls ($m_{max} = 200$) würde

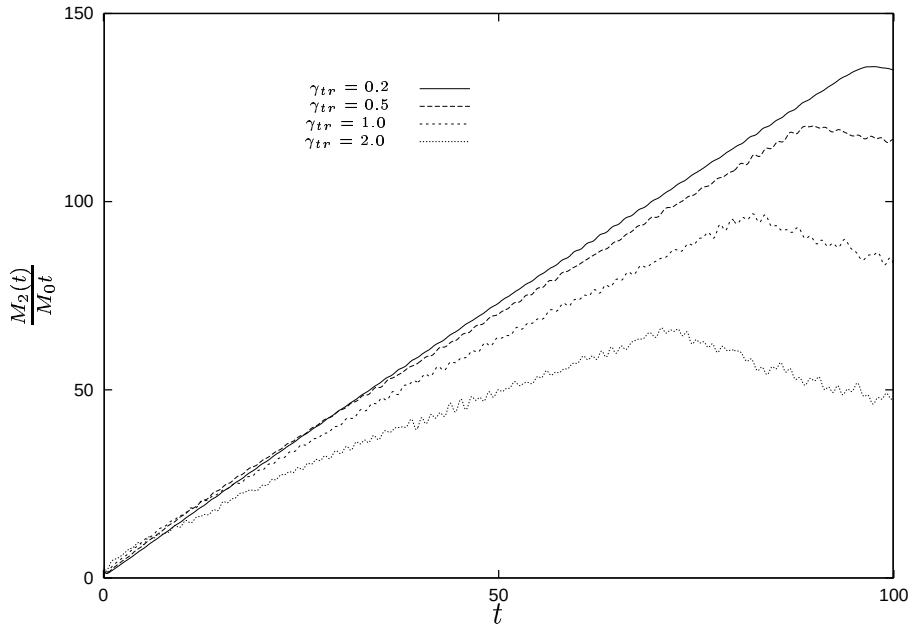

Abbildung 7.10: Transport in der Fibonacci-Kette (nichtdiagonales Modell). Diffusionsfunktion für inverse Temperatur $\beta = 1.0$ und verschiedene Quasiperiodizitäten; $N = 1000$.

durch die Mode des idealen Exzitonenmodells ($T = 1$ gewählt) mit der größten Geschwindigkeit ($\kappa = \pi/2$) zur Zeit $t_{max} = 100$ gerade erreicht werden. Je eher der Abfall der Diffusionsfunktion erfolgt, umso größer ist die Geschwindigkeit der Moden und desto größer die Bandbreite der Fibonaccikette.

Dies ist nochmals anhand des eingeschränkten nullten Momentes in Figur 7.11 verdeutlicht. Für größere Quasiperiodizitäten fällt $M_L(t)/M_0$ zu früheren Zeiten ab.

Die Temperaturabhängigkeit des Transportes ist wieder durch die thermische Besetzung der Moden bestimmt und entspricht dem Verhalten der Exzitonenkette und dem diagonalen Modell, d.h. verbesserter Transport bei steigender Temperatur und damit steigende Diffusionsfunktion $D(t) = M_2(t)/(M_0 t)$. Figur 7.12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsfunktion bei einer Quasiperiodizität von $\gamma_{tr} = 0.5$.

In Figur 7.13 ist die Diffusionsfunktion für das diagonale und das nichtdiagonale Modell bei gleicher Quasiperiodizität dargestellt. Man sieht deutlich, daß das nichtdiagonale Modell einen höheren Transport aufweist.

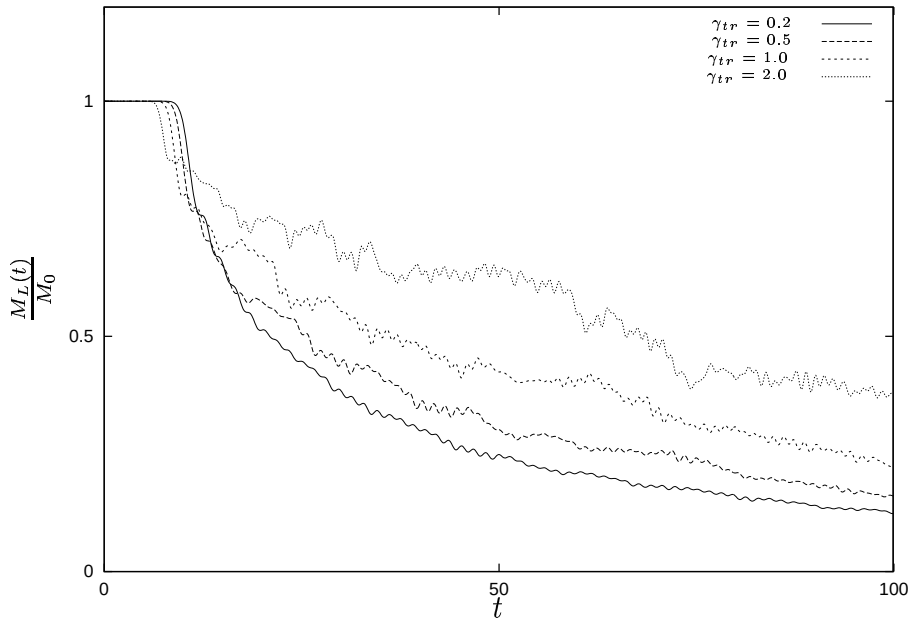

Abbildung 7.11: Transport in der Fibonacci-Kette (nichtdiagonales Modell). Eingeschränktes nulltes Moment ($L = 10$) für inverse Temperatur $\beta = 1.0$ und verschiedene Quasiperiodizitäten; $N = 1000$.

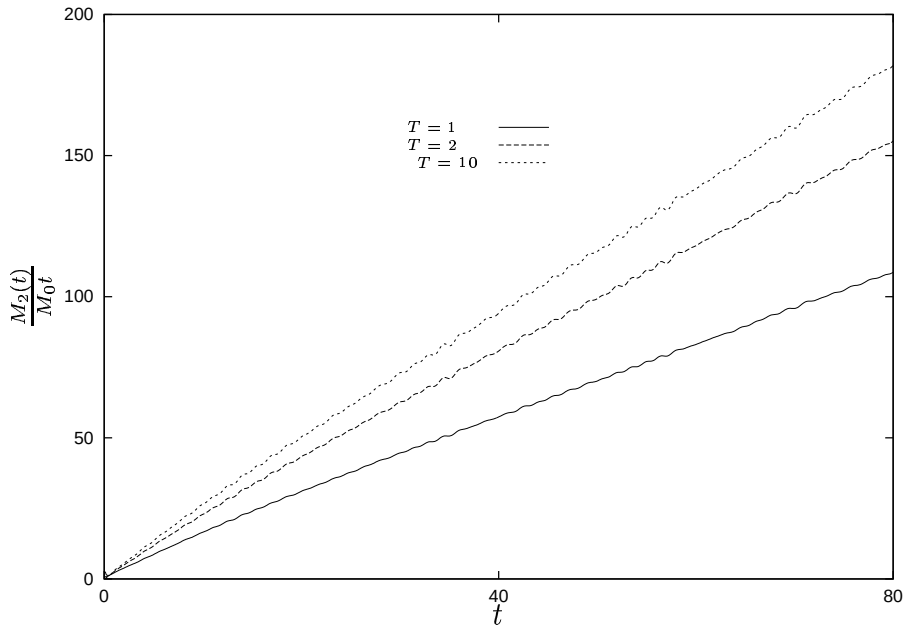

Abbildung 7.12: Transport in der Fibonacci-Kette (nichtdiagonales Modell). Diffusionsfunktion für $\gamma_{tr} = 0.5$ bei verschiedenen Temperaturen; $N = 1000$.

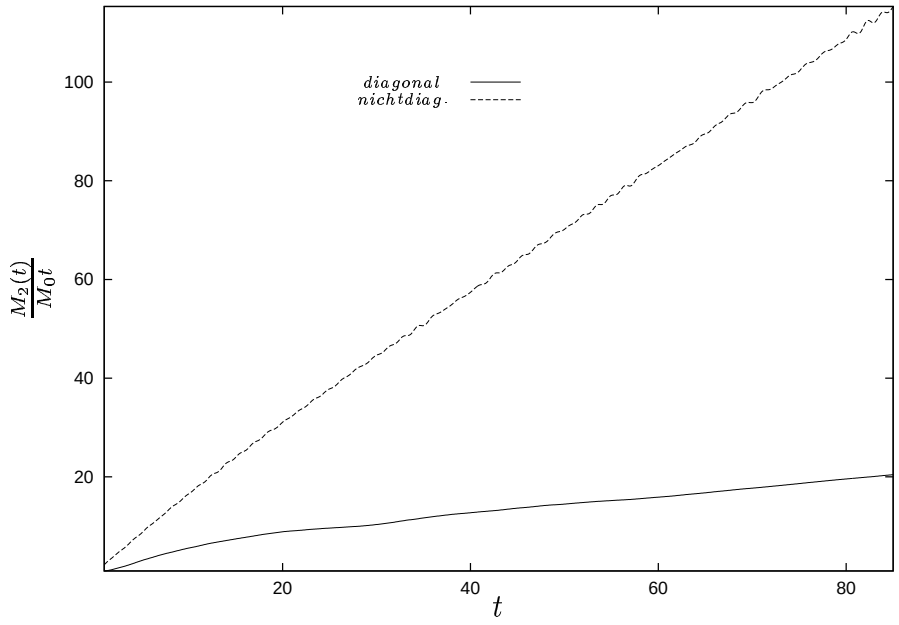

Abbildung 7.13: Transport in der Fibonacci-Kette (diagonales und nichtdiagonales Modell). Diffusionsfunktion für $\gamma_{on} = \gamma_{tr} = 0.5$ bei inverser Temperatur von $\beta = 1.0$; $N = 1000$.

7.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden die Transporteigenschaften der diagonalen und der nichtdiagonalen Fibonaccikette untersucht. Die quasiperiodische Struktur bedingt einen nichtkohärenten Transport. Bei einer translationsinvarianten binären AB–Kette wäre der Transport kohärent.
Für das „diagonale“ und das „nichtdiagonale“ Modell ist der Transport für weite Bereiche der Quasiperiodizität superdiffusiv, d.h. für das zweite Moment gilt

$$M_2(t) \quad \propto \quad t^{\alpha} \quad , \text{mit} \quad 1 < \alpha < 2 \quad . \tag{7.7}$$

Im „diagonalen “ Modell wird der Transport erst für eine Quasiperiodizität diffusiv, die der halben Bandbreite des idealen Exzitonenhamiltonoperators ($T = 1$ angenommen) entspricht. Die Lokalisierung der Eigenmoden ist weniger ausgeprägt als beim statistisch gestörten Exzitonenproblem, wenn die Quasiperiodizität γ der Fibonaccikette mit der maximalen Störstärke $\delta\epsilon$ des statistisch gestörten Exzitonenproblems verglichen wird.
Nimmt man die Fibonacci–Verteilung in den Transfer–Energien an (nichtdiagonales

Modell), so bewirkt dies ebenfalls eine Lokalisierung. Bei gleichen Werten der Quasiperiodizität zeigt das nichtdiagonale Modell eine wesentlich geringere Lokalisierung als das diagonale.
Andererseits zeigt sich in beiden Modellen, daß die in den begrenzt dispersiven Bereichen definierbare Gruppengeschwindigkeiten stets geringer als die in der Exzitonenkette (ideale wie gestörte) ist, der Transport ist somit reduziert.
Der für gestörte Exzitonenketten entwickelte lokale Formalismus läßt sich demzufolge problemlos auch auf quasiperiodische Probleme anwenden, die sich durch einen bilinearen Hamiltonian beschreiben lassen und erlaubt eine temperaturabhängige Untersuchung fundamentaler Transportprozesse in solchen Systemen.
Die hier gefundenen Ergebnisse für das Transportverhalten eines quasiperiodischen Modellsystems geben einen Hinweis auf die experimentell gefundenen vergleichbaren Eigenschaften, insbesondere in der Wärmeleitfähigkeit, von amorphen und quasiperiodischen Materialien.

Kapitel 8

Transportbeschreibung mittels unitärer Transformationen

Unitäre Transformationen werden bei Transportproblemen in vielfacher Weise benützt. Bei geeigneter Wahl erlauben sie oft eine Vereinfachung des Problems durch näherungsweise Diagonalisierung des Hamiltonoperators oder in gekoppelten Systemen durch Entkopplung der Subsysteme.
In den vorausgegangenen Kapiteln wurde eine lokale Transportbeschreibung untersucht, mit deren Hilfe die explizite Kenntnis der Eigenwerte und -vektoren nicht mehr notwendig war. Ein alternativer Zugang zum Transportproblem ist die Verwendung einer genäherten Eigenbasis.
In diesem Kapitel soll eine spezielle unitäre Transformation benützt werden, die eine solche in analytischer Form liefert. Mit ihrer Hilfe wird ein einzelner Eigenvektor exakt bestimmt und die Eigenvektoren in seiner energetischen Umgebung noch in annehmbarer Genauigkeit. Diese Vorgehensweise ist bei Transportproblemen insbesondere in gestörten Systemen nützlich, da die Berechnung einzelner Eigenmoden ein numerisch relativ einfaches Problem darstellt. Beispielsweise kann man eine einzelne lokalisierte Mode numerisch exakt bestimmen und dann erwarten, daß die anderen sich mittels der Transformation ergeben.
In einem ersten Abschnitt wird die Transformation auf das gestörte Exzitonenproblem angewandt und die relevanten Größen angegeben. Die Güte der so erhaltenen Eigenwerte und Eigenfunktionen wird durch Vergleich mit der aus numerischer Dia-

gonalisierung folgenden untersucht. Im zweiten Abschnitt werden mit Hilfe dieser Größen die wichtigen Transportgrößen berechnet. Der letzte Abschnitt faßt die Ergebnisse zusammen.

8.1 Gestörtes Exzitonenproblem

Die hier betrachtete unitäre Transformation ist eine Transformation, deren Parameter vollständig durch die (z.B. numerische) Diagonalisierung eines einzelnen herausgegriffenen Einzelzustandes festgelegt werden. Dies wurde in Abschnitt 2.6 für einen allgemeinen bilinearen Hamiltonoperator abgeleitet. Wählt man für diesen speziell herausgegriffenen Zustand einen der analytisch bestimmbaren Zustand, z.B. einen der sich durch die Störung lokalisierenden Zustand, so kann man hoffen, daß auch die Moden der näheren und ferneren Nachbarschaft, die für den Transport eine große Rolle spielen, noch gut durch die Transformation diagonalisiert werden.

Es soll eine eindimensionale Exzitonenkette mit einer einzigen Onsite–Störung betrachtet werden. Der Hamiltonoperator lautet also in projektiver Darstellung

$$H = H_0 + W = T \sum_m \left(|m+1\rangle \langle m| + h.c. \right) + W \tag{8.1}$$

$$W = \Delta \, |0\rangle \langle 0| \quad . \tag{8.2}$$

Die Eigenbasis des ungestörten Problems ist eine Bloch–Basis $|\kappa\rangle$

$$\begin{aligned} |\kappa\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_m e^{i\kappa m} |m\rangle \\ \kappa &= \frac{2\pi}{N+1} \nu \quad , \nu = -\frac{N}{2} \ldots \frac{N}{2} \quad . \end{aligned} \tag{8.3}$$

Der Hamiltonoperator (8.1) ist in dieser Basis in der Form gegeben durch

$$H = \sum_\kappa \epsilon_\kappa^{(0)} \, |\kappa\rangle \langle \kappa| \; + \; W \tag{8.4}$$

$$W = \frac{\Delta}{N+1} \sum_{\kappa,\kappa'} |\kappa\rangle \langle \kappa'| \tag{8.5}$$

$$\epsilon_\kappa^{(0)} = 2T \cos \kappa \quad . \tag{8.6}$$

Ist die Störung Δ endlich, so wandert eine Mode oben ($\Delta > 0$) oder unten ($\Delta < 0$) aus dem Band heraus. Bei $\Delta > 0$ kann daher die Mode des oberen Bandrandes $\kappa = \pi$

als singuläre Mode $|\alpha\rangle$ gewählt werden (siehe Gleichung 2.46), die mittels der unitären Transformation diagonal gemacht wird. Sie legt die Transformationsparameter fest. Der Hamiltonoperator 8.4 kann wie folgt umgeschrieben werden

$$\begin{aligned} H &= \left(\epsilon_\pi^{(0)} + \frac{\Delta}{N+1}\right)|\pi\rangle\langle\pi| + \sum_{\kappa\neq\pi}\epsilon_\kappa^{(0)}|\kappa\rangle\langle\kappa| + \frac{\Delta}{N+1}\sum_{\kappa\neq\pi}(|\pi\rangle\langle\kappa| + h.c.) \\ &\quad + \frac{\Delta}{N+1}\sum_{\kappa,\kappa'\neq\pi}|\kappa'\rangle\langle\kappa| \quad . \end{aligned} \tag{8.7}$$

Ziel der „Single–State–Diagonalization"– Transformation ist es, die Zustände $|\kappa\rangle$ so zu transformieren, daß in (8.7) der dritte Term ($\pi - \kappa - Kopplung$) verschwindet. Es gelte also

$$U|\kappa\rangle = |\Psi_\kappa\rangle = \sum_{k'}\eta_{k'}(\kappa)|k'\rangle \quad , mit \tag{8.8}$$

$$U = e^S$$

$$S = \sum_{\kappa\neq\pi}[\lambda_\kappa|\pi\rangle\langle\kappa| - h.c.] \tag{8.9}$$

mit der Forderung

$$H|\Psi_\pi\rangle \stackrel{!}{=} E_\pi|\Psi_\pi\rangle \quad , U|\pi\rangle = |\Psi_\pi\rangle \quad , E_\pi = \langle\Psi_\pi|H|\Psi_\pi\rangle \tag{8.10}$$

und der Normierung

$$\sum_\kappa|\eta_\kappa(\pi)|^2 = 1 \quad . \tag{8.11}$$

Es ergeben sich folgende Bestimmungsgleichungen für die Transformationsparameter λ_κ (Gleichung (2.68))

$$\eta_\pi(\pi) = \cos\Lambda \tag{8.12}$$

$$\eta_\kappa(\pi) = -\frac{\sin\Lambda}{\Lambda}\lambda_\kappa^* \quad \kappa \neq \pi. \tag{8.13}$$

Die aus dem Band wandernde Mode ist lokalisiert und wird wie folgt angesetzt

$$|\Psi_\pi\rangle = a_0\sum_n(-1)^n e^{-\mu|n|}|n\rangle \tag{8.14}$$

$$\eta_\kappa(\pi) = a_0(-1)^n e^{-\mu|n|}|n\rangle \quad , \tag{8.15}$$

a_0 ist eine Normierungskonstante. Aus der Schrödinger–Gleichung ergibt sich dann

$$e^{-\mu} = \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{2T}\right)^2} - \left(\frac{\Delta}{2T}\right) \tag{8.16}$$

und aus der Normierungsbedingung

$$\langle \Psi_\pi | \Psi_\pi \rangle \stackrel{!}{=} 1 \tag{8.17}$$

folgt:

$$a_0^2 = \left(\frac{1 - e^{-2\mu}}{1 + e^{-2\mu}} \right) \quad . \tag{8.18}$$

Je größer die Störung Δ, desto stärker die Lokalisierung (siehe Gl. (8.16) und (8.18)) und umso „besser“ die Transformation bezüglich den Diagonalisierungseigenschaften (siehe nachfolgende Kapitel). Damit sind alle Größen zur Bestimmung der Transformationsparameter bekannt.
Man erhält

$$\cos \Lambda = \eta_\pi(\pi) = \langle \pi | \Psi_\pi \rangle = \frac{a_0}{\sqrt{N+1}} \left(\frac{1 + e^{-\mu}}{1 - e^{-\mu}} \right) \tag{8.19}$$

$$\frac{\lambda_\kappa}{\Lambda} = -\frac{\eta_\pi(\kappa)}{sin\Lambda} = -\frac{a_0}{\sin \Lambda \sqrt{N+1}} \frac{1 - e^{-2\mu}}{1 + e^{-2\mu} + 2e^{-\mu} \cos \kappa} \quad . \tag{8.20}$$

In Figur 8.1 wird anhand des zweitobersten durch Gleichung (8.8) näherungsweise gegebenen Eigenvektores für zwei Störstärken verdeutlicht, daß die Abweichung des gestörten Zustandes $|\Psi_\kappa\rangle$ vom ungestörten $|\kappa\rangle$ nur dort nennenswert ist, wo der lokalisierte Zustand $|\Psi_\pi\rangle$ endlich ist.
Für die Matrixelemente erhält man

$$\tilde{H}_{\kappa\pi} = \left\langle \kappa | \tilde{H} | \pi \right\rangle = \left\langle \kappa | U^{-1} H U | \pi \right\rangle \tag{8.21}$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{\kappa\pi} &= E_\pi \eta_\kappa^* \left(1 - \frac{1 - \eta_\pi(\pi)}{1 - |\eta_\pi(\pi)|^2} - \cos(\Lambda) \left(1 - \eta_\pi(\pi) \frac{1 - \eta_\pi(\pi)}{1 - |\eta_\pi(\pi)|^2} \right) \right) \\ &= 0 \end{aligned} \tag{8.22}$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{\kappa'\kappa} &= E_{\kappa'}^{(0)} \delta_{\kappa\kappa'} + W_{\kappa'\kappa} - \eta_\kappa^* \eta_{\kappa'} A(\pi) \\ &\quad - \left(\eta_\kappa^* \left(1 - \eta_\pi(\pi) \frac{1 - \eta_\pi(\pi)}{1 - |\eta_\pi(\pi)|^2} \right) W_{\kappa'\pi} + h.c. \right) \quad \kappa, \kappa' \neq \pi \end{aligned} \tag{8.23}$$

$$\begin{aligned} A(\pi) &= E_\pi \left(\frac{1 - \eta_\pi(\pi)}{1 - |\eta_\pi(\pi)|^2} - \frac{1}{2} \left| \frac{1 - \eta_\pi(\pi)}{1 - |\eta_\pi(\pi)|^2} \right|^2 - \frac{1 - \eta_\pi(\pi)}{1 - |\eta_\pi(\pi)|^2} (1 - \eta_\pi^*(\pi) \right. \\ &\quad \left. \frac{1 - \eta_\pi^*(\pi)}{1 - |\eta_\pi(\pi)|^2} \right) \eta_\pi \Bigg) - \frac{1}{2} \left| \left(1 - \eta_\pi(\pi) \frac{1 - \eta_\pi(\pi)}{1 - |\eta_\pi(\pi)|^2} \right) \right|^2 H_{\pi\pi} + h.c. \end{aligned} \tag{8.24}$$

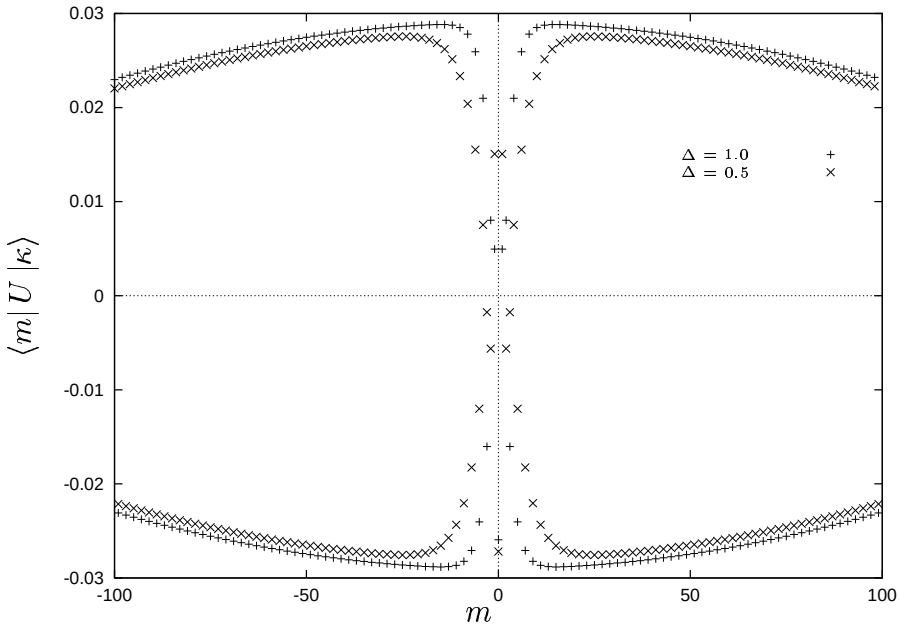

Abbildung 8.1: Kartesische Projektion des zweitobersten durch die unitäre Transf. generierten geraden Näherungseigenvektors $|\Psi_\kappa\rangle = U\,|\kappa\rangle\,, \kappa = (\pi - \frac{2\pi}{N+1})$ für verschiedene Störstärken, $N = 1000$

Gleichung (8.22) zeigt die Entkopplung zwischen dem gewählten exakten Zustand und den übrigen Zuständen. Eine wichtige Größe für die Güte der Transformation ist die mittlere quadratische Unschärfe der Zustandes $U\kappa$

$$\begin{aligned}(\Delta E_\kappa)^2 &= \langle\kappa|\,(\tilde{H} - \tilde{H}_{\kappa\kappa})^2\,|\kappa\rangle = \langle\kappa|\,\tilde{H}^2\,|\kappa\rangle - |\,\langle\kappa|\,\tilde{H}\,|\kappa\rangle\,|^2 \\ &= \sum_{\kappa\neq\kappa'} \tilde{H}_{\kappa\kappa'}\tilde{H}_{\kappa'\kappa}. \end{aligned} \tag{8.25}$$

Der zweite Term ist bereits bekannt (siehe Gleichung (8.23)), der erste ergibt

$$\begin{aligned}\langle\kappa|\,\tilde{H}^2\,|\kappa\rangle &= \langle\kappa|\,H^2\,|\kappa\rangle + |\eta_\kappa|^2|(1-\eta_\pi(\pi)\frac{1-\eta_\pi(\pi)}{1-|\eta_\pi(\pi)|^2})|^2\,\langle\pi|\,H^2\,|\pi\rangle - \\ &\quad \left[\eta_\kappa(1-\eta_\pi(\pi)\frac{1-\eta_\pi(\pi)}{1-|\eta_\pi(\pi)|^2})\,\langle\pi|\,H^2\,|\kappa\rangle + h.c.\right] \\ &\quad + |\eta_\kappa|^2 E_\pi^2\left[|\frac{1-\eta_\pi(\pi)}{1-|\eta_\pi(\pi)|^2}|^2 + \frac{1-\eta_\pi(\pi)}{1-|\eta_\pi(\pi)|^2}(1-\eta_\pi^*(\pi)\frac{1-\eta_\pi(\pi)}{1-|\eta_\pi(\pi)|^2})\eta_\pi\right. \\ &\quad + \frac{1-\eta_\pi^*(\pi)}{1-|\eta_\pi(\pi)|^2}(1-\eta_\pi(\pi)\frac{1-\eta_\pi(\pi)}{1-|\eta_\pi(\pi)|^2})\eta_\pi^* \\ &\quad \left. - \frac{1-\eta_\pi^*(\pi)}{1-|\eta_\pi(\pi)|^2} - \frac{1-\eta_\pi(\pi)}{1-|\eta_\pi(\pi)|^2}\right] \quad . \end{aligned} \tag{8.26}$$

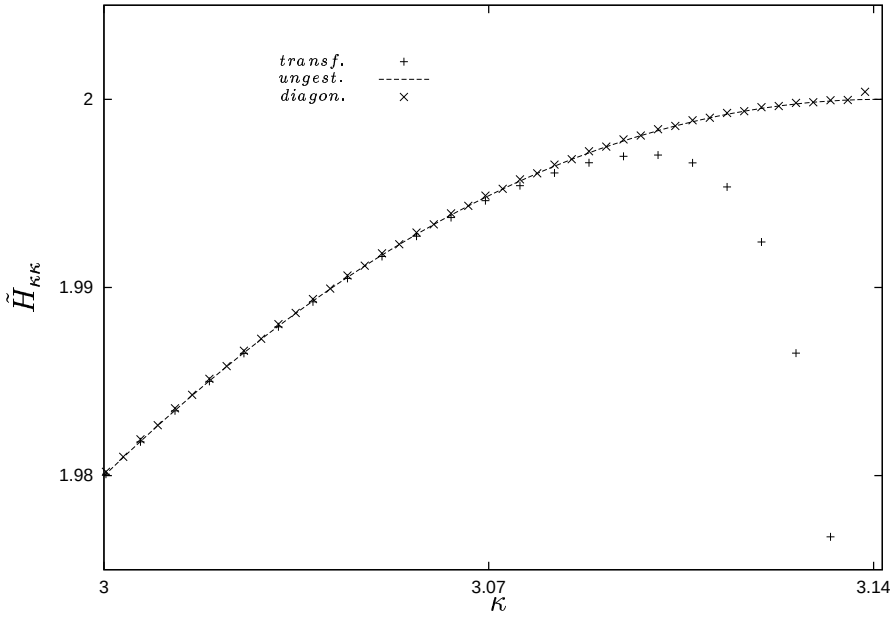

Abbildung 8.2: Vergleich der Diagonalelemente des transformierten Hamiltonians (auch ungerade Moden eingezeichnet) , der numerisch exakten Energiezustände und der des ungestörten Problems; Störstärke $\Delta = 0.04$

In Figur 8.2 und in Figur 8.3 werden die Diagonalelemente nach der Transformation $\tilde{H}_{\kappa\kappa}$ mit den ungestörten Eigenwerten und den Eigenwerten aus der numerischen Diagonalisierung verglichen. Aufgrund der Punktsymmetrie der Störung zerfallen die Moden in einen geraden und einen ungeraden Unterraum. Durch die Störung werden nur die geraden Moden verändert. In Figur 8.2 liegt daher jeder zweite Punkt der numerischen Diagonalisierung auf der ungestörten Kurve. In Figur 8.3 sind nur die geraden Moden aufgezeigt. Bei einer sehr kleinen Störung $\Delta = 0.04$ (Figur 8.2) weicht die Energie der Moden nahe an der oberen Bandkante stark vom exakten Ergebnis ab (bis zu 1%). Es sind aber nur wenige Moden (siehe später) die überdies nicht sehr transportrelevant sind. Die übrigen, transportrelevanten ($\kappa \approx \frac{\pi}{2}$) bleiben fast unverändert. Bei starker Störung $\Delta = 1$ (Figur 8.3) ist zu sehen, daß die Abweichung kleiner wird (maximal ca. 0.3%), aber mehr Moden betrifft.
Grundsätzlich liefert die Transformation an der oberen Bandkante zu kleine Energiewerte, jedoch zu große bei $\kappa = 0$. Die Eigenwerte bei $\kappa = \frac{\pi}{2}$ werden durch die

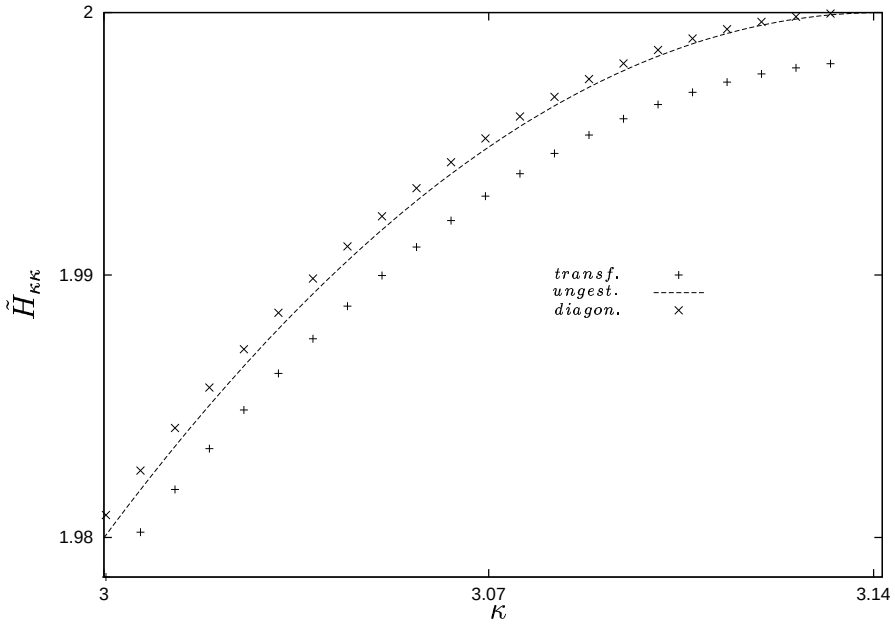

Abbildung 8.3: Vergleich der Diagonalelemente des transformierten Hamiltonians, der numerisch exakten Energiezustände und der des ungestörten Problems; Störstärke $\Delta = 1$; nur die geraden Moden werden gestört

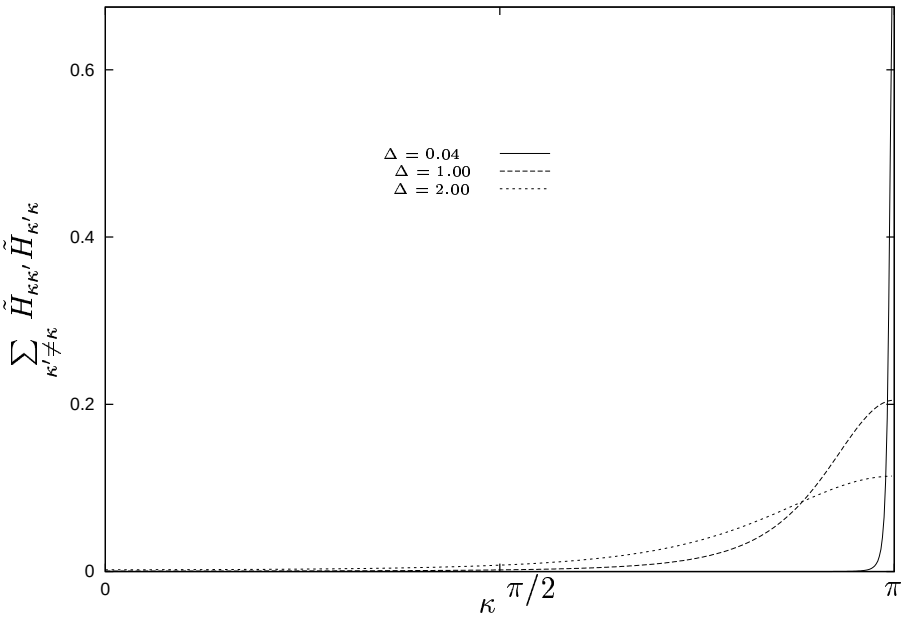

Abbildung 8.4: Mittlere quadratische Unschärfe der genäherten Erwartungswerte $\langle\kappa|\, \tilde{H}\, |\kappa\rangle$ des transformierten Hamiltonoperators für verschiedene Störstärken

Transformation gut wiedergegeben.
In Figur 8.4 ist die Summe der quadrierten Nichtdiagonalterme $\tilde{H}_{\kappa\kappa'}$ (= „mittlere quadratische Unschärfe “) in Abhängigkeit von den Moden κ aufgezeichnet. Man sieht, daß für kleine Störstärken nur wenige Moden (direkt an der oberen Bandkante) größere Nichtdiagonalanteile besitzen, während für große Störstärken mehr Moden nichtdiagonale Anteile besitzen.

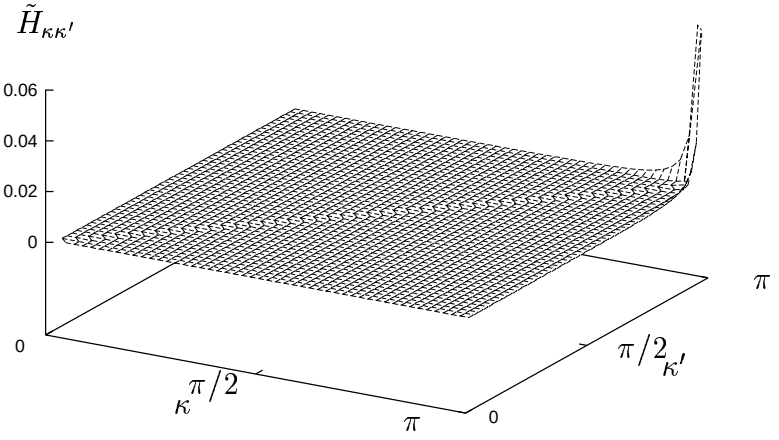

Abbildung 8.5: Nichtdiagonalelemente von $\tilde{H}$ für Störstärke $\Delta = 0.04$; die Diagonalelemente werden nicht gezeigt

Figur 8.5 und Figur 8.6 zeigen die Nichtdiagonalelemente $\tilde{H}_{\kappa\kappa'}$ für zwei unterschiedliche Störstärken. Die Diagonalelemente werden wegen der übersichtlicheren Darstellung nicht gezeigt. Wie schon oben ausgeführt, ändern sich durch die Transformation nur die Moden am oberen Bandrand. Die für den Transport wichtigen Moden (siehe Kapitel 5) großer Gruppengeschwindigkeit um $\kappa = \pi/2$ bleiben auch für größere Störstärken nahezu unverändert. Da für diese Moden die mittlere quadratische Unschärfe klein ist (siehe Figur 8.4), sind es noch immer „gute“ Eigenmoden.
Eine wichtige Größe für die Güte der Transformation ist die Änderung der Modendichte [28]

$$\Delta\Theta(E) \;=\; \Theta(E) - \Theta^{(0)}(E) = -\frac{1}{\pi}\Im\frac{d}{dE}\ln\det\left[\mathbf{I} - 2\pi\mathbf{g}^{(0)}(E)\mathbf{W}\right] \quad , \quad (8.27)$$

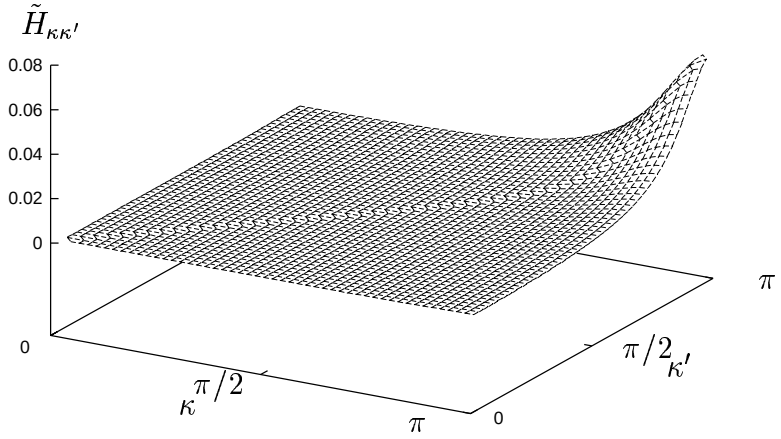

Abbildung 8.6: Nichtdiagonalelemente von $\tilde{H}$ für Störstärke $\Delta = 1$; die Diagonalelemente werden nicht gezeigt

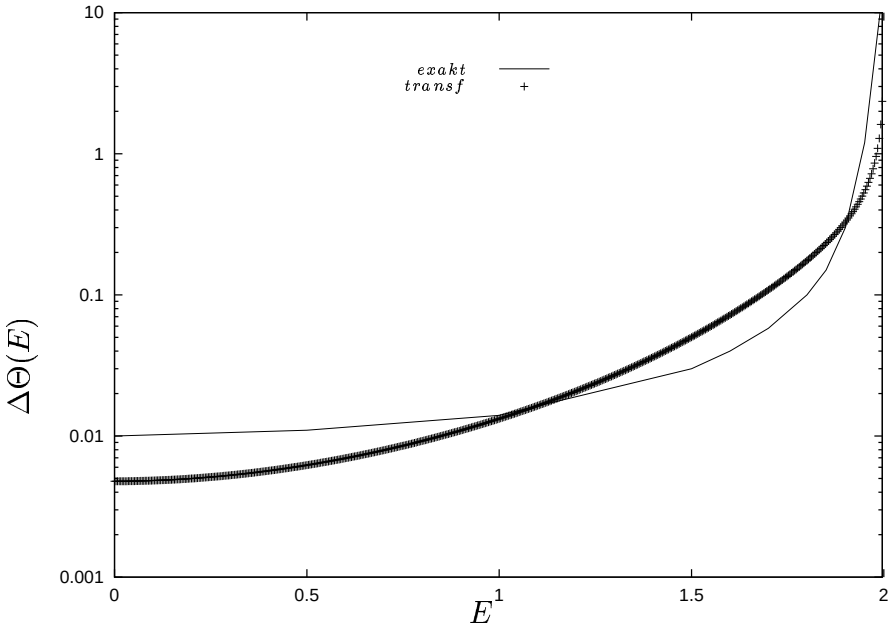

Abbildung 8.7: Änderung der Zustandsdichte aufgrund der Störung und Vergleich von exaktem mit dem durch die Transformation erhaltenem Ergebnis; Störstärke $\Delta = 1$

wobei $\mathbf{g}^{(0)}(E)$ die ungestörte Greensche Funktion und $\mathbf{W}$ die Störmatrix ist. Es ist

$$g_{mn}^{(0)}(E) = \sum \frac{1}{2\pi} \sum_{\kappa} \frac{\eta_m(\kappa)\eta_n(\kappa)^*}{E + 2Tcos\kappa} \tag{8.28}$$

und die Störmatrix

$$\mathbf{W} = \Delta\delta_{m,n} \quad . \tag{8.29}$$

In Figur 8.7 ist der Vergleich zwischen exaktem und transformiertem Ergebnis gezeigt. Die Modendichteänderung ist logarithmisch aufgetragen. Bei Energien nahe dem Bandrand ($E = 2$) ist die Modendichteänderung im transformierten Bild aufgrund falscher Energiewerte zu gering (vgl. Figur 8.3). Dort fallen im transformierten Fall die Energiewerte wieder ab. Diese Moden verschieben sich aufgrund der Störung zu niedrigeren κ–Werten hin und so erklärt sich daraus die zu geringe Modendichteänderung. Dieser Bereich ist aber für die Transportberechnung nicht relevant. In der Nähe der Moden, die stark am Transport beteiligt sind ($\kappa = \frac{\pi}{2}$), sind die Unterschiede, bezogen auf die ungestörte Modendichte vernachlässigbar. Die ungestörte Modendichte $\Theta^{(0)}(\kappa)$ ist

$$\Theta^{(0)}(\kappa) = \left(\frac{d\epsilon(\kappa)}{d\kappa}\right)^{-1} = (2Tsin\kappa)^{(-1)} \tag{8.30}$$

und somit ergibt sich im transportrelevanten Bereich $\kappa \approx \pi/2$ eine Modendichteänderung bezogen auf die ungestörte Modendichte von ungefähr 0.01.

8.2 Transportberechnung

Mit Hilfe der erhaltenen (genäherten) Eigenwerte und Eigenvektoren können nun die Korrelationsfunktionen $C_{mnm'n'}(\tau)$, siehe Gleichung (4.6), und daraus die Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t$, siehe Gleichung (4.22), berechnet werden. Die Dichtematrixanregung

$$\rho(0) = \frac{e^{-(\beta H + \alpha n_0)}}{Tr\left(e^{-(\beta H + \alpha n_0)}\right)} = \rho_T + \Delta\rho(0) \tag{8.31}$$

wird am Ort $m = 0$ vermittelt. Dieser ist auch der Störort und so erwartet man dort eine Lokalisierung. Dies ist in Figur 8.8 schön zu sehen.

Figur 8.9 zeigt das eingeschränkte relative Nullte Moment $M_0^{(L)}$ für eine Störstärke von $\Delta = 1$ und für zwei verschiedene Temperaturen. Im Fall der geringeren Temperatur ist die Anregung breiter ausgedehnt (siehe auch Kapitel 5.1); infolge dessen diffundiert mehr Energie aus dem Betrachtungsintervall und es bleibt nur wenig am Anregungsort lokalisiert. Im Fall der höheren Temperatur wird die energetisch am höchsten liegende lokalisierte Mode stärker besetzt und es bleibt mehr von der Anregung lokalisiert.

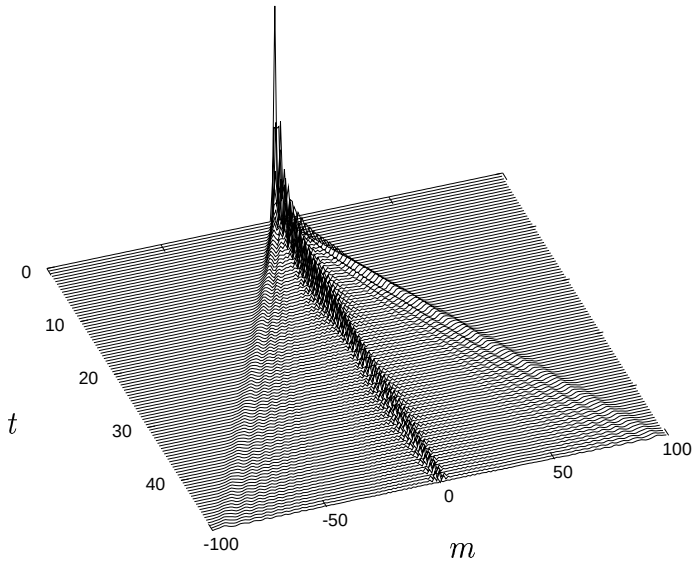

Abbildung 8.8: Zeitliche Evolution der Besetzungsänderung $\langle \delta n_m \rangle_t / M_0$; Berechnung mittels der durch die Transformation erhaltenen angenäherten Eigenwerte und -vektoren; Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$; $\Delta = 1.0$ inverse Temperatur $\beta = 1$; $0 \leq \langle \delta n_m \rangle / M_0 \leq 1$

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die transportrelevanten Größen mit Hilfe der Transformation gut beschrieben werden können, auch wenn die Eigenwerte und die Eigenvektoren nahe der oberen Bandkante durch die Transformation nicht gut wiedergegeben werden.

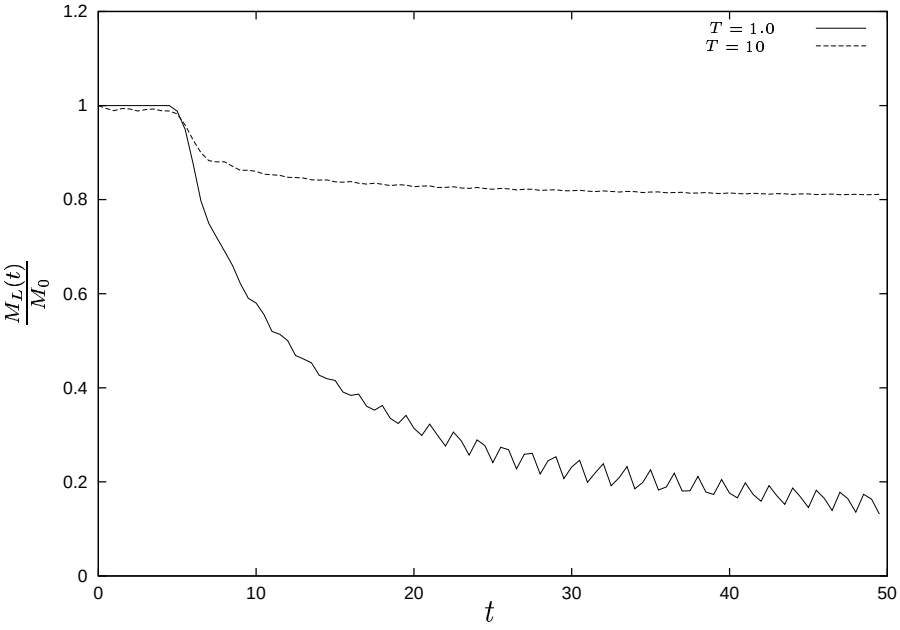

Abbildung 8.9: Eingeschränktes Nulltes Moment ($L = 10$) Berechnung mittels der durch die Transformation erhaltenen angenäherten Eigenwerte und -vektoren; Störstärke $\Delta = 1$ und verschiedene Temperaturen; Anregung: $\rho(0) = \rho_T + \Delta\rho, A = n_0$

8.3 Fazit

In diesem Kapitel wurde eine spezielle unitäre Transformation, die eine „Single–State–Diagonalization“ erlaubt, zur Transportbeschreibung benutzt. Ihre Parameter wurden durch Projektionen aus der exakten Berechnung eines einzigen Eigenvektors deduziert. Anhand eines archetypischen Hamiltonoperators, der ein Exzitonensystem mit einer Störung beschreibt, wurde die Güte der Transformation untersucht. Es zeigte sich, wenn man den auftretenden lokalisierten Eigenzustand zur Definition der Transformation heranzieht,daß die Eigenzustände nahe der oberen Bandkante nur schlecht beschrieben werden. Diese Zustände sind aber für den Transport nicht entscheidend, da sie nur eine geringe Gruppengeschwindigkeit besitzen. Die transportrelevanten Zustände werden von der Transformation jedoch gut beschrieben. Anhand der Besetzungsänderung und der temperaturabhängigen Lokalisierung wurde dies bestätigt.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die mikroskopische Beschreibung exzitonischer Transportphänomene in ungeordneten Systemen. Ausgehend von einer phänomenologischen Diffusionswellengleichung wird eine Beschreibung der relevanten Transportgrößen über die Momente der lokalen Besetzungsänderung definiert. Dabei wird die thermische Anregung über eine lokale Änderung der Dichtematrix simuliert. Die auftretenden Korrelationsfunktionen werden durch bestimmte *dynamische Größen* beschrieben, die einfache quasiklassische Bewegungsgleichungen erfüllen. Dies erlaubt in den betrachteten Systemen eine Transportbeschreibung ohne Kenntnis der Eigenwerte und Eigenfunktionen. Die Evolution der dynamischen Größen erfolgt über ein System *fundamentaler Differentialgleichungen* im komplexen Zeitraum, der von der reellen Zeit und der inversen Temperatur aufgespannt wird. Die Transportgrößen, insbesondere die Diffusionsfunktion, lassen sich somit in Abhängigkeit der Evolutionsschritte (i.e. der Zeit) bestimmen. Im Gegensatz zu anderen Transportformalismen, wie z.B. des Kubo–Formalismus, müssen somit die Korrelationsfunktionen nicht für alle Zeiten bekannt sein. Dadurch wird auch die Behandlung mehrdimensionaler Systeme erleichtert.

Dieser *ab–initio*–Formalismus ermöglicht die Behandlung beliebig gestörter Exzitonensysteme, wobei eine Exziton–Exziton–Wechselwirkung nicht betrachtet wird.

Es wird dabei zwischen „Teilchen–“ und „Energietransport“ unterschieden. Im ersten Fall betrachtet man die zeitliche Änderung der „exzitonischen Besetzung“ der Gitterplätze. Im zweiten Fall betrachtet man die einem Gitterplatz zugeordnete lokale

Energie, d.h. jeweils die „Onsite"–Energien zusammen mit den gewichteten Nächste-Nachbar-Transferenergien, d.h jeweils die gesamte zu einem Gitterplatz zuzuordnete Energie.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird diese Konzeption auf eindimensionale Exzitonensysteme angewendet. Wir betrachten zunächst ein ungestörtes (d.h. translationsinvariantes) Modell. In diesem Fall kann im Limes hoher Temperaturen eine analytische Entwicklung der dynamischen Größen angegeben werden, so daß die lokale Besetzungsänderung und damit die räumlichen Momente bei hohen Temperaturen exakt berechnet werden können. Es ergibt sich hierbei ein *kohärentes Transportverhalten* (zweites Moment proportional t^2). Für niedrigere Temperaturen können jedoch die Momente nur durch numerische Integration der Bewegungsgleichung der dynamischen Größen erhalten werden. Auch hierbei zeigt sich, daß der Transport kohärent bleibt, wobei die absoluten Werte des zweiten Momentes durch die thermische Besetzung der Moden bestimmt werden. Bei höheren Temperaturen wird die Besetzung der *transportrelevanten Moden* erhöht und dadurch der Transport begünstigt.

Im ungeordneten, d.h. translatorisch gestörten, Fall werden verschiedene Störarten untersucht. Für statistisch verteilte „Onsite"–Energieparameter ergibt sich die Lokalisierung eines Teiles der Anregung (*Anderson–Lokalisierung*). Dieser Anteil wächst mit zunehmender Stärke der Störung. Bei geringen Störstärken wird der Transport *superdiffusiv* (zweites Moment proportional zu $t^{3/2}$), bei stärkerer Störung *diffusiv* (zweites Moment proportional zu t). Im Falle von „Transferstörungen", d.h. bei statistischer Verteilung der Kopplungsstärken zwischen benachbarten Orten erhält man ebenfalls eine Anderson–artige Lokalisierung, und bei großen Störstärken (bzw. genügend langer Zeitdauer) wird auch hier der Transport diffusiv. Der Übergang von superdiffusivem zu diffusivem Verhalten ist jedoch erst bei weit höheren Störstärken als bei den Onsite–Störungen zu beobachten.

Desweiteren werden Dimer-Defekte, d.h. Paare mit jeweils gleicher Störung der „Onsite"–Energie untersucht, um den Zusammenhang zwischen kurzreichweitiger Ordnung und langreichweitiger Unordnung zu beleuchten. Diese Paarung von Defekten bei insgesamt gleicher Defektezahl vergrößert im Effekt die ungestörten Bereiche gegenüber einer rein statistischen Verteilung der Störungen. Der Transport bleibt deshalb erwartungsgemäß bis zu höheren Störstärken superdiffusiv, als bei rein sta-

tistischer Verteilung.

Die bisherigen Aussagen zum Transportverhalten beziehen sich auf den „Besetzungstransport“ („Teilchentransport“). Um auch den Energietransport zu beleuchten, muß eine geeignete Definition der einem Gitterplatz zugeordnetet Energie gefunden werden. Diese „lokale“ Energie setzt sich aus der „Onsite“–Energie des Gitterplatzes und der Hälfte der „Transfer“–Energien zu den Nächsten–Nachbarn zusammen. Diese Definition erlaubt es, den Energietransport auch im gestörten exzitonischen System zu berechnen. Im Gegensatz zum „Besetzungstransport“ wird hierbei die lokale Änderung der Dichtematrix durch einen „lokalen“ Energieterm vermittelt, der auch die gewichteten Transferenergien zu den Nachbarn des angeregten Gitterplatzes involviert. Diese Art der Anregung bewirkt, daß der Übergang vom kohärentem Kurzzeitverhalten ($M_2 \propto t^2$) zum diffusiven Langzeitverhalten ($M_2 \propto t$) zu früheren Zeiten erfolgt.

Im zweiten Teil der Arbeit werden zwei– und dreidimensionale ungestörte und gestörte Exzitonensysteme untersucht (Quadratgitter und einfach kubische Gitter). Die Kopplung nächster Nachbarn erfolgt hierbei nur längs der kartesischen Raumrichtungen, damit der Einfluß der Dimensionalität des Problems besser untersucht werden kann. Für das Lokalisierungsproblem gibt es eine kritische Dimension von zwei [5]. Eindimensionale gestörte Systeme zeigen Lokalisierungseffekte bei beliebig kleiner Störung, bei dreidimensionalen Systemen gibt es sogenannte „mobility–edges“, die bei zunehmender Störstärke, ausgehend von den ungestörten Bandrändern, immer mehr Moden lokalisieren. Moden, die innerhalb dieser Grenzen liegen, lokalisieren nicht. Man nennt sie „extended states“.

In unseren mehrdimensionalen Rechnungen werden nur Onsite–Störungen untersucht. Das Vorhandensein der „mobility edges“ im dreidimensionalen Fall und der Existenz einer kritischen Dimension von zwei kann nachgewiesen werden. Erst ab einer Störstärke, die der halben Bandbreite des ungestörten Exzitonenbandes entspricht, erfolgt im betrachteten, durch die Rechnerkapazitäten begrenzten Zeitrahmen, im dreidimensionalen Fall ein Übergang zu diffusivem Verhalten.

Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit den Transporteigenschaften von quasiperiodischen Systemen. Mit der Fibonacci–Kette steht ein einfaches quasiperiodisches Modell zur Verfügung, welches direkt mit unserem lokalen Transportfor-

malismus untersucht werden kann. Der strukturelle Aufbau des Systems bewirkt hier ebenfalls eine Lokalisierung. Ist die maximale Störstärke beim statistisch gestörten Exzitonenfall gleich der Quasiperiodizität bei der Fibonacci-Kette, so bleibt bei der statistischen Störungsverteilung für längere Zeiten ein größerer Anteil der anfänglichen Anregung in einem Bereich um den Ort der Anregung lokalisiert, während im Fibonacci–Fall die anfängliche Anregung weitestgehend aus diesem Bereich weg transportiert wird. Die Quasiperiodizität verursacht eine Aufspaltung des Energiebandes der translationsinvarianten Referenzkette in mehrere Unterbänder, wodurch bei einigen transportrelevanten Moden (z.B. um $\kappa = \pi/2$) des Referenzsystems die Gruppengeschwindigkeit vermindert wird oder ganz verschwindet.

Für die weiteren Betrachtungen des Fibonacci–Falles unterscheiden wir das „diagonale“ und das „nichtdiagonale“ Modell. Im diagonalen Modell werden die beiden Onsite–Energien quasiperiodisch alla Fibonacci angeordnet, wohingegen die Transfer–Energien alle gleich angenommen werden. Hierbei ergibt sich für weite Parameterbereiche ein superdiffusives Verhalten. Erst bei einer Quasiperiodizität, die der halben Bandbreite des ungestörten Bandes entspricht, ergibt sich ein diffusiver Transport. Im nichtdiagonalen Modell, bei dem die „Onsite“–Energien alle gleich sind und die Transfer–Energien quasiperiodisch alla Fibonacci verteilt sind, ist die Lokalisierung erst bei größere Quasiperidizität zu sehen.

Die hier gefundenen ähnlichen Transporteigenschaften ungeordneter und quasiperiodischer Systeme, werden von den experimentellen Daten unterstützt.

Im letzten Teil der Arbeit wird eine komplementäre Behandlung des Transportproblems vorgestellt. Im vorangegangenen Teil der Arbeit steht eine numerisch exakte Berechnung im Vordergrund. Hier jedoch wird mittels einer speziellen unitären Transformation, der „Single–State–Diagonalization“–Transformation eine genäherte Eigenbasis generiert. Die Transformation wird an einem einfachen gestörten eindimensionalen Exzitonenmodell untersucht, bei dem nur der „Onsite“–Parameter eines einzigen Gitterplatzes gestört wird. Die Besonderheit dieser Transformation ist, daß die Transformationsparameter über die exakte Diagonalisierung eines beliebigen einzelnen Eigenzustand des Systems bestimmt werden. Wählt man diesen so, daß er gerade einer lokalisierten Mode entspricht, die aus oberen Band herauswandert, so zeigt sich, daß die Moden nahe am oberen Bandrand nur schlecht wiedergegeben wer-

den. Die transportrelevanten Moden, die vom Bandrand weiter entfernt sind, werden jedoch durch die Transformation nur wenig beeinflußt. Die Transportberechnung erfolgt nun in dieser genäherten Basis. Die Lokalisierung der Moden und die Änderung der Modendichte werden hierbei gut wiedergegeben.

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß sich für Energie– und Besetzungstransport in gestörten Quantensystemen bei einer thermischen Anregung ein t^n–Gesetz, mit $2 \leq n \leq 1$, ergibt. Dies war bisher nur beim Oszillatorsystem bei einer klassischen „nichtthermischen“ Anregung bekannt. Für das Exzitonensystem wurde auch dasselbe Lokalisierungsverhalten wie im klassischen, nichtthermischen Fall gefunden. In einer Dimension gibt es bei jeder Störstärke eine Lokalisierung, in zwei Dimensionen eine logarithmische Lokalisierung und in drei Dimensionen erst ab einer Grenz–Störstärke. In drei Dimensionen wurde auch in gestörten, thermischen Quantensystemen das Vorhandensein der sogenannten „mobility–edge“ nachgewiesen.

Das Transportverhalten einer quasiperiodischen exzitonischen Fibonacci–Kette wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal thermisch behandelt. Auch hier wurde ein t^n–Gesetz gefunden.

Durch die lokale Transportbeschreibung können prinzipiell alle gestörten Systeme behandelt werden, die sich durch einen bilinearen Hamiltonoperator in der Form

$$H = \sum_m E_m |m\rangle \langle m| + \sum_{m,n} (T_{m,n} |m\rangle \langle n| + h.c.) \tag{9.1}$$

darstellen lassen. Dabei besteht keine Beschränkung auf Nächste–Nachbar Wechselwirkung.

Die hier vorgestellte Methodik der Benützung einer unitären Transformation zur Transportbeschreibung wird nur auf einen sehr einfachen gestörten Hamiltonoperator angewendet. Die Erweiterung auf ungeordnete Systeme ist komplexer Natur, da zur Durchführung der Transformation ein Zustand exakt bekannt sein muß. Dieser Zustand kann aber durch bestimmte numerische Verfahren (Lanczos–Diagonalisierung) bestimmt werden. Die Transformation liefert dann die transportrelevanten Moden in guter Näherung und man kann erwarten, daß damit Transportberechnungen in relativ guter Näherung möglicht werden.

Anhang A

Verbindung von Kubo–Formel und Peierls–Boltzmann–Gleichung

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, in welcher Näherung die mikroskopische Transportbeschreibung mittels der Kubo–Formel mit der makroskopischen Beschreibung nach Peierls–Boltzmann zusammenhängen. Zudem werden die Relaxationszeiten einiger archetypischer Modellsysteme abgeleitet.
Ausgangspunkt ist die zweite Kubo–Formel (siehe Gleichung (2.18))

$$\sigma_{\alpha\beta}(E) \;=\; V\int_0^\beta d\lambda \int_0^\infty dt e^{i(E+i\epsilon)t}\,\langle j_\beta j_\alpha(t+i\lambda)\rangle \quad . \tag{A.1}$$

ergibt. Der Transportkoeffizient $\sigma_{\alpha\beta}$ ist proportional zur einer Strom–Strom–Korrelationsfunktion. Die Schwierigkeit liegt in einer geeigneten Definition des Stromoperators für den Energietransport.
Es soll folgender Hamiltonoperator betrachtet werden

$$H \;=\; \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k \;+\; \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_k^\dagger c_{k'} \quad . \tag{A.2}$$

In einer Quasiteilchennäherung läßt sich dann folgender Energie–Stromoperator definieren

$$j_\alpha \;=\; \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k v_\alpha(k) \;+\; \text{nichtdiagonale Anteile}, \tag{A.3}$$

wobei $v_\alpha(k)$ die Geschwindigkeit der Mode k in kartesischer Richtung α angibt. Damit schreibt sich die statische Kubo–Formel (A.1) zu

$$\sigma_{\alpha\beta}(0) \;=\; \frac{\beta}{V}\lim_{\epsilon\to 0}\int_0^\infty dt e^{-\epsilon t}\int_0^\beta d\lambda \sum_{k,k'} \epsilon_k \epsilon_{k'} v_\alpha(k') v_\beta(k)$$

$$\times \left\langle c_k^\dagger c_k c_{k'}^\dagger(t+i\lambda) c_{k'}(t+i\lambda) \right\rangle \quad . \tag{A.4}$$

Die Korrelationsfunktionen $\left\langle c_k^\dagger c_k c_{k'}^\dagger(t+i\lambda) c_{k'}(t+i\lambda) \right\rangle$ können mittels dem Wickschen Theorem [71] in einfachere Korrelationsfunktionen zerlegt werden. Die Zeitevolution der Operatoren $c_k(t)$ ergibt sich in der „golden–rule"–Näherung mit Hilfe Greenscher Funktionen [72]

$$c_k(t) = c_k(0) e^{-i(\epsilon_k + \Pi_k)t} e^{-\Gamma_k t} \tag{A.5}$$

$$\Pi_k(E) = \sum_{k'} \frac{|V_{kk'}|^2}{E - \epsilon_k} \tag{A.6}$$

$$\Gamma_k(E) = \sum_{k'} |V_{kk'}|^2 \delta(E - \epsilon_k) \quad . \tag{A.7}$$

$\Pi_k(E), \Gamma_k(E)$ sind Real– und Imaginärteil der Selbstenergie.
Gleichungen (A.5)–(A.7) in Gleichung (A.4) eingesetzt, ergibt unter Berücksichtigung von Summenregeln

$$\sigma_{\alpha\beta}(0) = \frac{\beta}{V} \lim_{\epsilon \to 0} \int_0^\infty dt e^{-\epsilon t} \int_0^\beta d\lambda \sum_k \epsilon_k^2 v_\alpha(k') v_\beta(k) n_k(n_k+1) e^{-\Gamma_k t} \tag{A.8}$$

$$n_k = \frac{1}{e^{\epsilon_k / k_B T \pm 1}} \quad , \tag{A.9}$$

wobei n_k die Besetzung der Mode k angibt. Die Zeitintegration kann nun durchgeführt werden

$$\sigma_{\alpha\beta}(0) = \sum_k C_V(k) v_\alpha v_\beta \frac{1}{2\Gamma_k} \tag{A.10}$$

$$C_V(k) = \frac{\beta^2 \epsilon_k^2}{V} n_k(n_k+1) \quad . \tag{A.11}$$

C_V ist die spezifische Wärmekapazität. Betrachtet man einen isotropen Kristall, d.h. die Geschwindigkeiten sind in allen Raumrichtungen gleich groß, so folgt schließlich

$$\boxed{\sigma_{\alpha\alpha} = \tfrac{1}{3} \sum_k C_V(k) v^2 \tau(k)} \tag{A.12}$$

mit

$$\tau(k) = \frac{1}{2\Gamma_k} \quad . \tag{A.13}$$

Der Imaginärteil der Selbstenergie Γ_k definiert die Relaxationszeit $\tau(k)$. Gleichung A.12 ist die Peierls–Boltzmann–Formel für die Wärmeleitfähigkeit eines isotropen Kristalls.

A.0.1 Archetypische Relaxationszeiten

Es sollen die Relaxationszeiten einiger archetypischer Probleme angegeben werden.

Exzitonenkette mit „Onsite"–Störung

Für eine Exzitonenkette mit „Onsite"–Energiestörungen

$$V = \sum_n \Delta\epsilon_n c_n^\dagger c_n \tag{A.14}$$

ist der Störterm $V_{kk'}$ gegeben durch

$$V_{kk'} = \sum_n \Delta\epsilon_n \nu_n^*(k)\nu_n(k') = \frac{1}{N}\sum_n \Delta\epsilon_n e^{i(k-k')n} \quad . \tag{A.15}$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} |V_{kk'}|^2 &= \frac{1}{N}\sum_{n,m} \Delta\epsilon_n \Delta\epsilon_m e^{i(k-k')n} e^{-i(k-k')m} \\ &= \frac{1}{N}\sum_n (\Delta\epsilon_n)^2 + \frac{1}{N}\sum_{n,m,n\neq m} \Delta\epsilon_n \Delta\epsilon_m e^{i(k-k')(n-m)} \quad . \end{aligned} \tag{A.16}$$

Bei einer zufälligen Verteilung der Energien verschwindet der zweite Beitrag und es gilt:

$$|V_{kk'}|^2 = const. = \overline{\Delta\epsilon_n^2} \tag{A.17}$$

Beispiel Gaussverteilung: An jedem Ort n befindet sich eine Energiestörung $\Delta\epsilon_n$ mit der Wahrscheinlichkeit

$$P(\Delta\epsilon_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\{-\frac{(\Delta\epsilon_n)^2}{2\sigma^2}\} \quad . \tag{A.18}$$

Dies liefert:

$$\overline{\Delta\epsilon_n^2} = \sigma^2 \tag{A.19}$$

Für die Lebensdauer gilt

$$\boxed{\tau_k = \frac{1}{\Gamma_k} = \frac{1}{\pi\sigma^2\rho(\omega_k)}} \tag{A.20}$$

also

$$\tau_k \quad \propto \quad \omega_k^{-2} \quad \text{für} \quad \omega_k \to 0 \quad . \tag{A.21}$$

Exzitonenkette mit „Transfer"–Störung

Der Störterm einer Exzitonenkette mit „Transfer"-Energiestörungen ist

$$V = \sum_n \Delta T_n (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}) \quad . \tag{A.22}$$

Dies ergibt

$$V_{kk'} = \frac{1}{N} \sum_n \Delta T_n e^{i(k-k')n} [e^{-ik} + e^{-ik'}] \quad . \tag{A.23}$$

Dieselbe Vorgehensweise wie im Fall der „Onsite"–Energiestörung liefert für eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der Störungen mit $\overline{\Delta T_n^2} = \sigma^2$

$$|V_{kk'}|^2 = 2\sigma^2 \left(1 + \frac{1}{4T^2} \omega_k \omega_{k'} - \sqrt{1 - \frac{\omega_k^2}{4T^2}} \sqrt{1 - \frac{\omega_{k'}^2}{4T^2}} \right) \quad . \tag{A.24}$$

Für die Relaxationszeit ergibt sich hiermit

$$\boxed{\tau_k = \frac{T^2}{\pi \sigma^2 \omega_k^2 \rho(\omega_k)}} \tag{A.25}$$

und es gilt

$$\tau_k \quad \propto \quad \omega_k^{-4} \quad \text{für} \quad \omega_k \to 0 \quad . \tag{A.26}$$

Phononisches System mit Massenstörung

Betrachtet man ein oszillatorisches System mit Massenstörungen, so schreibt sich der Störterm

$$\begin{aligned} V &= \sum_\alpha \left(\frac{1}{2M_\alpha} - \frac{1}{2M} \right) P_\alpha^2 \\ &= \sum_\alpha \epsilon_\alpha \frac{1}{2M} P_\alpha^2 \qquad , \qquad e_\alpha = (M/M_\alpha - 1) \quad . \end{aligned} \tag{A.27}$$

Führt man Erzeugungs– und Vernichtungsoperatoren ein

$$\begin{aligned} P_\alpha &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k P_k e^{ik\alpha} \\ &= i \sqrt{\frac{\omega_k}{2N}} \sum_k (b_k^\dagger - b_k) e^{ik\alpha} \quad , \end{aligned} \tag{A.28}$$

so ergibt sich für den Störterm

$$V = \sum_{kk'} \sum_\alpha - \frac{\epsilon_\alpha \sqrt{\omega_k \omega_{k'}}}{4MN} e^{i(k-k')\alpha} (b_k^\dagger - b_k)(b_{k'}^\dagger - b_{k'}) \quad . \tag{A.29}$$

Vernachlässigt man die nichtresonanten Anteile der Störung

$$V = \sum_{kk'} V_{kk'} b_k^\dagger b'_k \tag{A.30}$$

mit

$$V_{kk'} = \frac{\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}}{2MN} \sum_\alpha \epsilon_\alpha e^{i(k-k')\alpha} \tag{A.31}$$

ergibt sich für die Relaxationszeit bei Annahme einer Wahrscheinlichkeitsverteilung der Störungen

$$\boxed{\tau_k = \frac{4}{\pi \omega_k^2 \sigma^2 \rho(\omega_k)}} \tag{A.32}$$

und somit

$$\tau_k \quad \propto \quad \omega_k^{-4} \quad \text{für} \quad \omega_k \to 0 \quad . \tag{A.33}$$

Die entspricht den exzitonischen System mit Transferstörungen.

Phononisches System mit Federstörung

Für ein Oszillatorsystem mit Federstörungen gilt

$$V = \frac{\Omega_D^2}{2} \sum_\alpha (\Delta f)_\alpha (Q_\alpha - Q_{\alpha+1})^2 \tag{A.34}$$

Projektion auf die Eigenvektoren und Beschränkung auf den energieerhaltenden Anteil der Störung liefert

$$V = \sum_{kk'} V_{kk'} b_k^\dagger b_k \tag{A.35}$$

mit

$$V_{kk'} = \frac{\Omega_D^2}{2} \frac{4}{\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}} \frac{1}{N} \sum_\alpha (\Delta f)_\alpha \left[1 - \cos k - \cos k' - \cos k \cos k'\right] \quad . \tag{A.36}$$

Für die benötigte Größe $|V_{kk'}|^2$ erhält man durch Einführung einer Wahrscheinlichkeitsverteilung analog zum Fall der Massenstörungen

$$|V_{kk'}|^2 = \omega_k \omega_{k'} \frac{1}{N} \sum_\alpha (\Delta f)_\alpha^2 \tag{A.37}$$

für die Relaxationszeit

$$\boxed{\tau_k = \frac{1}{\pi \sigma^2 \rho(\omega_k) \omega_k^2}} \tag{A.38}$$

und damit

$$\tau_k \quad \propto \quad \omega_k^{-4} \quad \text{für} \quad \omega_k \to 0 \quad . \tag{A.39}$$

Anhang B

Lokale Transportbeschreibung des Phononenproblems

In diesem Kapitel werden die dynamischen Größen $X_m^{(n)}$ (siehe Gleichung (4.10)) für das oszillatorische Problem abgeleitet. Es zeigt sich, daß zu deren Berechnung die Eigenwerte Ω_k benötigt werden. Die lokale Transportbeschreibung, wie in Kapitel 3 ausgeführt, bietet für diese Systeme nicht dieselben Vorteile wie für die exzitonische Systeme.
Es wird folgender Hamiltonoperator eines oszillatorischen Gitters in massenreduzierten Koordinaten betrachtet

$$H = \sum_m h_m \tag{B.1}$$

$$h_m = \frac{1}{2}P_m^2 + \frac{1}{4}\sum_\delta V_m^\delta (Q_m - Q_{m+\delta})^2 \quad . \tag{B.2}$$

δ bezeichnet die Nachbarplätze des Ortes m. Die Federkonstanten $V_m^\delta = V_{m+\delta}^{-\delta}$ können beliebig gestört sein. Es werden Normalkoordinaten eingeführt

$$\begin{aligned} Q_m &= \sum_k \eta_m(k) Q_k \\ P_m &= \sum_k \eta_m(k) P_k \quad , \end{aligned} \tag{B.3}$$

wobei die $\eta_m(k)$ den k–ten Eigenvektor der dynamischen Matrix D_{mn} repräsentiert

$$D_{mm} = \sum_\delta V_m^\delta \tag{B.4}$$

$$D_{mm+\delta} = D_{m+\delta m} = -V_m^\delta \quad . \tag{B.5}$$

Es gilt die Eigenwertgleichung

$$\sum_n D_{mn}\eta_n(k) \;=\; \Omega_k^2\eta_m(k) \quad . \tag{B.6}$$

Die Eigenvektoren werden reell gewählt und erfüllen die Orthonormalitäts- und die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_k \eta_m(k)\eta_{m'}(k) \;=\; \delta_{mm'} \tag{B.7}$$

$$\sum_m \eta_m(k)\eta_m(k') \;=\; \delta_{kk'} \quad . \tag{B.8}$$

In der Beschreibung des Energietransportes treten Korrelationsfunktionen der Form (vgl. Gleichung 4.6)

$$\begin{aligned} C_{mnm'n'}(\tau) \;=\; & \sum_{\kappa,\kappa'}\sum_{\mu,\mu'} \eta_m(\kappa)\eta_n(\mu)\eta_{m'}(\kappa')\eta_{n'}(\mu') \\ & \times \langle f(P_\kappa(0)P_\mu(0)Q_{\kappa'}(0)Q_{\mu'}(0))\rangle_T \, e^{i(\Omega_{\kappa'}-\Omega_{\mu'})\tau} \end{aligned} \tag{B.9}$$

auf, wobei die Funktion f jeweils aus vier Operatoren $P(\kappa), Q(\kappa)$ besteht. Die Erwartungswerte dieser Funktion sind im Gegensatz zum Ein–Teilchen–Exzitonenproblem nicht mehr so einfach zu bestimmen. Sie können mit Hilfe des Wickschen Theorems [71] in folgende Erwartungswerte zerlegt werden

$$\langle Q_k P_{k'}\rangle_T \;=\; \frac{i}{2}\,\delta_{kk'} \tag{B.10}$$

$$\langle P_k P_{k'}\rangle_T \;=\; (n_k+\frac{1}{2})\Omega_k\delta_{kk'} \tag{B.11}$$

$$\langle Q_k Q_{k'}\rangle_T \;=\; (n_k+\frac{1}{2})\frac{1}{\Omega_k}\delta_{kk'} \tag{B.12}$$

$$\left\langle Q_k^2 P_k^2\right\rangle_T \;=\; (n_k+\frac{1}{2})^2-\frac{1}{2} \tag{B.13}$$

$$\langle Q_k Q_{k'} P_k P_{k'}\rangle_T \;=\; \langle Q_k P_k\rangle_T \langle Q_{k'} P_{k'}\rangle_T \quad , für\ k\neq k' \tag{B.14}$$

$$\left\langle Q_k^4\right\rangle_T \;=\; 3\left\langle Q_k^2\right\rangle_T^2 \tag{B.15}$$

$$\left\langle Q_k^4\right\rangle_T \;=\; 3\left\langle Q_k^2\right\rangle_T^2 \tag{B.16}$$

$$\left\langle P_k^3 Q_k\right\rangle_T \;=\; -\frac{3}{2}i(n_k+\frac{1}{2})\Omega_k \tag{B.17}$$

$$\left\langle Q_k^3 P_k\right\rangle_T \;=\; \frac{3}{2}i(n_k+\frac{1}{2})\frac{1}{\Omega_k} \quad , \tag{B.18}$$

wobei $n_k = (e^{\beta\Omega_k}-1)^{-1}$ die thermische Besetzung der Mode k angibt.

Damit lassen sich nun neue phononische dynamischen Größen (vgl. Gleichung 4.10)

definieren

$$X_n^{(m)}(\tau) \quad = \quad \sum_k \eta_m(k)\eta_n(k) f(\Omega_k) e^{i\Omega_k \tau} \quad , \tag{B.19}$$

wobei sich die Funktion $f(\Omega_k)$ nicht mehr als einfache Exponentialfunktion von Ω_k wie im Exzitonenfall schreibt. Die Anfangsbedingung $X_n^{(m)}(\tau = 0)$ enthält hier die Eigenwerte Ω_k. Daher benötigt eine lokale Transportbeschreibung im phononischen Fall die explizite Kenntnis zumindest der Eigenwerte. Es gibt jedoch numerische Verfahren zur Diagonalisierung großer Matrizen, die alle Eigenwerte, aber nur den niedrigsten Eigenvektor liefern (Lanzos–Methode [56]). Die lokale Transportbeschreibung hat deshalb gegenüber einer Transportberechnung mit Hilfe der Eigenvektoren Vorteile.

Literaturverzeichnis

[1] E. Fermi, J.R. Pasta, and S.M. Ulam, Los Alamos Report, LA–1940 **2**,978 (1955)

[2] A. Sauerzapf, *Diplomarbeit*, Stuttgart (1996)

[3] M. Wagner, A. Lütze, G. Viliani, W. Frizzera, and O.Pilla, Physica B **190**,285 (1993)

[4] D. Dunlap, K. Kundu, and P. Phillips, Phys. Rev. B **40**,10999 (1989)

[5] E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Vol.**7** of Solid-State Science, Springer, Berlin (1997)

[6] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn, Phys.Rev.Lett. **51**,1951 (1984)

[7] M.A. Chernikov, A. Bianchi, and H.R. Ott, Phys. Rev. B **51**,153 (1995)

[8] R.C. Zeller and R.O. Pohl, Phys. Rev. B **4**,2029 (1971)

[9] R. Peierls, Ann. Phys. **3**,1055 (1929)

[10] R. Peierls, *Quantum theory of solids* Oxford, Clarendon (1955)

[11] N.J. Zabusky and M.D. Kruskal, Phys. Rev. Lett. **15**,240 (1965)

[12] S. Hunklinger, W. Arnold, S. Stein, R. Nava, and K. Dransfeld, Phys. Letters A **42**,253 (1972)

[13] U. Buchenau, N. Nücker, and A.J. Dianoux, Phys. Rev. Letters **53**,24 (1984)

[14] P.W. Anderson, B.J. Halperin, and C.M. Varma, Phil. Mag. **25**,1 (1972)

[15] W.A. Phillips, J. Low Temp **7**,351 (1972)

[16] V.G. Karpov, M.I. Klinger, and F.N. Ignatiev, Sov. Phys. JETP **57**,439 (1983)

[17] U. Buchenau, Y.M. Galperin, V.L. Gurevich, and H.R. Schober, Phys. Rev. B **43**,5093 (1991)

[18] R. Orbach, Phil. Mag. B **65**,289 (1992)

[19] S. Alexander, J. Benasconi, W.R. Schneider, and R. Orbach, Rev. Mod. Phys. **53**,1 (1981)

[20] E. Courtens and R. Vacher, , Forth int. workshop on disordered systems, Andalo (1991)

[21] R. Kubo, *Statistical Physics II*, Vol.**31** of Solid State Science, Springer, New York (1978)

[22] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **12**,570 (1957)

[23] P.G. Klemens, Proc. Roy. Soc. London A **208**,108 (1951)

[24] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, and I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, New York, 2nd. edition (1971)

[25] J.M. Luttinger, Phys. Rev. **33**,1505 (1964)

[26] P.B. Allen and J.L. Feldman, Phys. Rev. Letters **62**,645 (1989)

[27] I.M. Lifshitz, JETP **17**,1017 (1947)

[28] M. Grimm, *Diplomarbeit*, Stuttgart (1993)

[29] M. Grimm and M. Wagner, Physica A **210**,1 (1994)

[30] M. Wagner, G.S. Zavt, J. Vazquez-Marquez, A. Lütze, Th. Mougios, G. Viliani, W. Frizzera, O. Pilla, and M. Montagna, Phil. Mag. B **65**,273 (1992)

[31] D.H. Dunlap, H.-L. Wu, and P. Phillips, Phys. Rev. Lett. **65**,88 (1990)

[32] K. Ishii, Suppl. Prog. Theor. Phys. Jap. **53**,77 (1977)

[33] S. John, H. Sompolinsky, and M.J. Stephen, Phys. Rev. B **27**,5592 (1983)

[34] G.S. Zavt, M. Wagner, and A. Lütze, Phys. Rev. E **47**,4108 (1993)

[35] M. Wagner, *Unitary Transformations in Solid State Physics*, Vol.**15** of Modern Problems in Condensed Matter Science, North–Holland, Amsterdam (1986)

[36] E. Hoppe, *Geschichte der Physik*, Vieweg, Braunschweig (1926)

[37] J.B. Fourier, *Analytische Theorie der Wärme*, Paris (1822)

[38] A. Sommerfeld, *Vorlesungen über theoretische Physik V*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1965)

[39] P. Debye, *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität*, Teubner, Berlin (1914)

[40] M.S. Green, J. Chem. Phys. **20**,1281 (1952)

[41] M.S. Green, J. Chem. Phys. **22**,398 (1954)

[42] R. Kubo, *Lectures in Theoretical Physics*, Vol.**I**, Wiley-Interscience, New York (1959)

[43] L. Boltzmann, Wien. Ber. **66**,213 (1872)

[44] G.D. Makan, *Many Particle Physics*, Vol.**2nd ed.** of Physics of Solids and Liquids, Plenum Press, New York (1993)

[45] V.M. Kenkre and P. Reineker, *Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates*, Vol.**94** of Springer Tracts in Modern Physics, Springer, New York (1982)

[46] M.L. Goldberger and E.N. Adams, Chem. Phys. **20**,240 (1952)

[47] J. Frenkel, Phys. Rev. **37**,17 (1931)

[48] E.A. Silinsh and V. Capek, *Organic Molecular Crystals*, AIP Press (1995)

[49] H. Haken, Il Nuovo Cimento **3**,1230 (1956)

[50] H. Haken, Fortschr. Physik **6**,271 (1958)

[51] R.S. Knox, *Solid State Physics*, F. Seitz and D. Turnbull editors, Academic Press (1963)

[52] A.A. Maradudin, J. Am. Chem. Soc. **17**,3405 (1964)

[53] D.N. Zubarev, Sov. Phys. Usp. **3**,320 (1960)

[54] F. Domínguez-Adame, E. Maciá, and A. Sánchez, Phys. Rev. B **48**,6054 (1993)

[55] H. Matsuda andK. Ishii, Suppl. Prog. Theor. Phys. Jap. **45**,56 (1968)

[56] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press (1992)

[57] I.S. Gradshteyn and I.M. Ryznik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York and London (1965)

[58] M. Abramowitz and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dovre Publications, Inc., New York (1972)

[59] P.W. Anderson, Phys. Rev. **109**,1492 (1958)

[60] H.-L. Wu and P. Phillips, Phys. Rev. Lett. **66**,1366 (1991)

[61] A. Sánchez, E. Maciá, and F. Domínguez-Adame, Phys. Rev. B **49**,147 (1994)

[62] J.C. Flores and M. Hilke, J. Phys. A **26**,L1255 (1993)

[63] H. Bohr and H. Carvey, *Almost periodic functions*, Chelsea, New York (1947)

[64] A.P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **26**,L1505 (1987)

[65] A.P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, Mat. Transact. JIM **31**,98 (1990)

[66] R. Penrose, Bull. Inst. Math. Appl. **10**,266 (1974)

[67] A.L. Mackay, Sov. Phys. Cryst. **26**,517 (1981)

[68] A.L. Mackay, Physica A **114**,609 (1982)

[69] C. Janot, *Quasicrystals: A primer*, Clarendon Press, Oxford (1992)

[70] G. Ruocco, Phys. Rev. **200**,505 (1998)

[71] M. Wagner, *Transporttheorie*, Vorlesungsmanuskript, Stuttgart (1979)

[72] K. Elk and W. Gasser, *Die Methode der Greenschen Funktionen in der Festkörperphysik*, Akademie-Verlag, Berlin (1979)

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die zum Gelingen meiner Dissertation beigetragen haben:
Meiner Frau Beate und meinen beiden Kindern Hannah und Alexander, die mit mir gemeinsam die Höhen und Tiefen einer Promotion durchlebt haben.
Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. M. Wagner für die freundliche Aufnahme an seinem Institut, sein ständiges Interesse an Fortgang der Arbeit und anregenden Diskussionen auch abseits der Physik.
Herrn Prof. Dr. G. Mahler für die interessierte Überhahme des Mitberichts.
Herrn Prof. Dr. D. Schweitzer für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfung.
Meinen Eltern, die mir nicht nur das Studium ermöglichten, sondern mich immer auf meinem Weg unterstützt haben.
Frau I. Poljak für ihre Hilfsbereitschaft sowie ihre freundliche Art, die wesentlich zur angenehmen Institutsatmosphäre beigetragen hat.
Achim Sauerzapf für das Korrekturlesen der Arbeit und viele interessante Diskussionen über alle Bereiche des Lebens.
Allen Institutsmitgliedern für die freundschaftliche Atmosphäre, anregende Diskussionen, sportlichen Ausgleich und unvergessliche Kaffeerunden.

Lebenslauf

Markus Grimm, geboren am 13. Januar 1968 in Heilbronn

Familienstand:	verheiratet
Eltern:	Lore Grimm, geb. Hofmann
	Reinhold Grimm

1974 - 1978	Grundschule in Eberstadt
1978 - 1984	Justinus–Kerner Gymnasium in Weinsberg
	Abschluß: mittlere Reife
1984 - 1987	Technisches Gymnasium in Heilbronn
	Abschluß: Abitur
1987 - 1993	Studium der Physik an der Universität Stuttgart
	Diplomarbeit am III. Institut für Theoretische Physik
	bei Prof. Dr. M.Wagner
	Abschluß: Diplom-Physiker
1993 - 1998	wissenschaftlicher Angestellter am III. Institut für Theoretische Physik
	bei Prof. Dr. M.Wagner
	Promotion
1998 - 1999	Technischer Berater bei Psipenta GmbH, Berlin
	Fortführung der Promotion
2000 - 2002	IT-Manager bei der Württembergischen Hypothekenbank AG, Stuttgart
	Fortführung der Promotion