
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Physikalisches Institut

Anwendungen des Jaynes-Cummings-Modells



Lars Braun

Diplomarbeit

27. Mai 2003

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit entstand folgende Veröffentlichung:

L. Braun, Walter T. Strunz and John S. Briggs. *Classical limit of the interaction of a quantum system with the e.m. field; derivation of the time-dependent Schrödinger equation* J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt. (eingereicht)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Eigenschaften und Verwendung von organischen Farbstoffen in der Technik	8
1.2	Die zeitabhängige Schrödingergleichung	9
1.3	Aufbau der Diplomarbeit	10
2	Der Jaynes-Cummings-Operator	12
2.1	Erhaltungsgrößen und numerische Lösung	13
2.1.1	Grenzfälle des Jaynes-Cummings-Modells	16
3	Die adiabatische Näherung	19
3.1	Grundlegende Idee der adiabatischen Näherung	19
3.2	Die Näherung	19
3.2.1	Die adiabatischen Potentiale und Energieniveaus	21
3.3	Diskussion der Güte der adiabatischen Näherung	24
3.3.1	Diabatische Basis und Potentiale, Landau-Zener-Modell	26
3.3.2	Hochenergie-Limes	28
4	Das Modell des molekularen Dimers	31
4.1	Der Dimer-Hamiltonoperator	31
4.1.1	Die Dipol-Dipol-Kopplung J	33
4.2	Das Ein-Exziton-Modell	35
4.2.1	Spezialfall: Keine Vibrationen	37
4.3	Der Jaynes-Cummings-Operator	38
4.4	Semiklassische Deutung	39
4.5	Der Austauschoperator	40
5	Das Dimerabsorptionsspektrum	42
5.1	Die Eigenzustände und Eigenenergien des Dimers	42
5.2	Das Absorptionsspektrum	43
5.3	Interpretation des Ergebnisses	46
5.3.1	Die Verläufe der Oszillatorstärken	48
5.3.2	Qualitatives Verhalten des Gesamtspektrums	57
5.4	Summenregeln	58
5.5	Vergleich mit experimentellen Daten	61

6	Weiterführendes Modell	64
6.1	Der Fall beliebiger Potentiale	64
6.1.1	Numerische Lösung	65
6.1.2	Das Absorptionsspektrum	67
6.2	Morsepotentiale	67
6.2.1	Einführung dimensionsloser Größen	68
6.2.2	Ergebnisse	68
7	Zeitabhängige Schrödingergleichung	73
7.1	Die Licht-Atom-Wechselwirkung	74
7.2	Der semiklassische Grenzfall	76
7.2.1	Illustration: Das Jaynes-Cummings-Modell	80
7.3	Ableitung über kohärente Zustände	82
8	Zusammenfassung und Ausblick	86
	Literaturverzeichnis	88

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Veröffentlichung der Arbeit von Jaynes und Cummings [1] im Jahre 1963 ist das Jaynes-Cummings-Modell Gegenstand intensiver Forschung. Es beschreibt ein Zwei-Niveau-System, welches über eine lineare Kopplung mit einer Mode eines harmonischen Oszillators wechselwirkt. Dieses Modell beschreibt eine Vielzahl von verschiedenen Problemen aus der Physik, wie zum Beispiel Exzitonen in molekularen Dimeren [2], die Licht-Atom-Wechselwirkung [3] oder magnetische Resonanzexperimente. Das Jaynes-Cummings-Modell ist eng verwandt mit dem Spin-Boson-Modell, bei dem statt nur einer Mode ein ganzes Bad von harmonischen Oszillatoren an das Zwei-Niveau-System angekoppelt wird¹ und das somit auch dissipative Systeme beschreibt. Dieses Spin-Boson-Modell kann beispielsweise auf Tunnelprozesse von Wasserstoff in kondensierter Materie [4, 5], auf den Jahn-Teller-Effekt [6] oder auch auf Elektron-Transfer-Reaktionen in Bio-Molekülen [7] angewendet werden.

Im Bereich der Quantenchaosforschung wurde der Jaynes-Cummings-Operator ebenfalls ausführlich untersucht ([8]-[11] und darin enthaltene Referenzen). Das Interesse liegt hierin begründet, daß alle analogen klassischen Modelle² ein chaotisches Verhalten zeigen. Dabei steht die Frage im Vordergrund, wie sich das Auftreten chaotischen Verhaltens in den Eigenschaften des quantenmechanischen Modells niederschlägt.

Eine häufig durchgeführte Näherung des Jaynes-Cummings-Modells ist die sogenannte 'rotating wave approximation', durch die das Modell analytisch lösbar wird. Im Rahmen dieser Arbeit beschäftigen wir uns jedoch mit zwei Anwendungen des Jaynes-Cummings-Operators ohne diese Näherung: Die erste Anwendung ist das molekulare Dimer. Dabei betrachten wir nicht-kovalent gebundene Dimere, die beispielsweise aus organischen Farbstoffmolekülen wie Isocyanin oder Pseudoisocyanin aufgebaut sind. Durch den harmonischen Oszillator im Jaynes-Cummings-Modell werden in diesem ersten Teil der Arbeit intramolekulare *Phononen* beschrieben. Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, Dimerspektren zu berechnen und anschließend zu interpretieren. Die Originalarbeit von Jaynes und Cummings [1] beschäftigt sich mit der Licht-Atom-Wechselwirkung. Dies ist die zweite Anwendung des Jaynes-Cummings-Operators. Wir klären in diesem Teil der Arbeit die Frage, welche Näherungen gemacht werden müssen, um von einer rein quantenmechanischen Beschreibung der Licht-Atom-Wechselwirkung durch die zeitunabhängige Schrödingergleichung mit dem Jaynes-Cummings-Operator zu einer semiklassischen Beschreibung durch die zeitabhängige

¹Häufig kommt noch eine zusätzliche Kopplung der beiden Niveaus des Zwei-Niveau-Systems dazu.

²Es gibt mehrere Möglichkeiten, ein klassisches Analogon des Jaynes-Cummings-Modells zu konstruieren [12].

Schrödingergleichung zu gelangen. In diesem Fall enthält der Hamiltonoperator ein klassisches Maxwellfeld. In der rein quantenmechanischen Beschreibung durch den Jaynes-Cummings-Operator werden in diesem Fall *Photonen* durch den harmonischen Oszillator beschrieben.

Wir wollen zunächst in aller Kürze einen kleinen physikalischen Überblick über diese beiden Gebiete und ihre Bedeutung geben:

1.1 Eigenschaften und Verwendung von organischen Farbstoffen in der Technik

Es ist bekannt, daß organische Farbstoffe in konzentrierten wäßrigen Lösungen Aggregate bilden. Dabei werden mit steigender Konzentration zuerst Dimere, dann Trimer, schließlich Oligomere gebildet. Oligomere aus mehreren hundert Molekülen von Cyanin-Farbstoffen weisen eine starke Verschiebung im Absorptionsspektrum hin zu längeren Wellenlängen im Vergleich zum Monomerspektrum auf. Zu Ehren der beiden Forscher, die dieses Phänomen erstmals entdeckten [13, 14], nennt man diese Aggregate Jelly (J-) oder Scheibe-Aggregate. In anderen Fällen ist das Absorptionsspektrum zu kleineren Wellenlängen verschoben (hypsochromic shift), und die entsprechenden Aggregate heißen H-Aggregate. J-Aggregate wurden erstmals in wäßrigen Lösungen des Farbstoffs 1,1'-diethyl-2,2'-cyanin chlorid (PIC) entdeckt. PIC ist der am meisten untersuchte Farbstoff, der J-Aggregate sowohl in homogener Lösung als auch an Oberflächen bildet [15]. Abbildung 1.1 zeigt die Strukturformel von PIC.

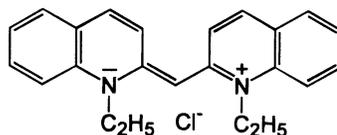


Abbildung 1.1: Strukturformel des organischen Farbstoffes 1,1'-diethyl-2,2'-cyanin chlorid (PIC)

Oberhalb einer kritischen Konzentration von 10^{-2} mol/L zeigen wäßrige PIC Lösungen starke Viskoelastizität [16]. Stegemeyer und Stöckel beobachteten mittels Polarisationsmikroskopie bei tiefen Temperaturen und bei Konzentrationen größer als $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ eine optische Struktur, die charakteristisch für einen nematischen Flüssigkristall ist [17].

Wegen ihrer optischen Eigenschaften finden Farbstoffe eine Vielzahl von Anwendungen in der optischen und optoelektronischen Technik. Wir wollen beispielhaft einen kurzen Überblick über drei der wichtigsten Anwendungen von Farbstoffen in der Technik geben:

Sensibilisatoren in der Photographie Das in der Photographie meist verwendete optisch aktive Material Silberbromid kann nur Licht mit Wellenlängen kleiner als 480 nm , also UV- und blaues Licht, absorbieren. Um den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich von etwa 400 bis 760 nm aufnehmen zu können, muß man sogenannte

Sensibilisatoren einsetzen. Das sind große Farbstoffmoleküle mit sehr vielen Schwingungs- und Rotationsniveaus, die an der Silberbromid-Kristalloberfläche adsorbiert sind und größere Wellenlängen als 480 nm absorbieren können. Das angeregte Elektron kann in das Leitungsband des Silberbromids übertreten und übernimmt dieselbe Aufgabe wie die eines Photoelektrons, also eines Elektrons, welches aus dem Valenzband des Silberbromidkristalls durch Absorption eines Lichtquants in das Leitungsband angehoben wurde.

Sensibilisatoren von Halbleitermaterialien Nach demselben Prinzip wie bei der Fotografie fungieren Farbstoffe auch bei Halbleitern als spektrale Sensibilisatoren. Eine wichtige Anwendung ist die Grätzel-Solarzelle. Grundmaterial ist hier der Halbleiter TiO_2 . Bei der Herstellung der Grätzel-Solarzelle wird ein Titandioxid-Film in eine Farbstofflösung getaucht. Hierdurch legt sich über diesen Film eine monomolekulare Farbstoffschicht, die in einem breiten spektralen Bereich Licht absorbieren kann.

Dünnschicht-Antennen-Solarzelle Im Departement für Chemie und Biochemie der Universität Bern wird derzeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Calzaferri an der Entwicklung einer Dünnschicht-Antennen-Solarzelle gearbeitet. Kernstück ist ein raffiniertes Antennensystem, durch das der Lichttransport ähnlich wie in Grünpflanzen stattfindet. Zeolith L Kristalle mit einer zylindrischen Form bilden das Antennensystem der Blätter nach. Der Lichttransport findet durch Farbstoffmoleküle statt, die die Funktion des Chlorophylls übernehmen. Die benutzten Zeolith L Kristalle weisen eine zylindrische Morphologie und eine Vielzahl von Kanälen entlang der Zylinderachse auf. Es ist gelungen, jeden Kanal mit Ketten von Farbstoffmolekülen zu füllen. Scheint nun Licht auf dieses System, so wird die Energie absorbiert und durch die Farbstoffmoleküle an das Ende der Kanäle transportiert. Ziel ist es, dieses Antennensystem für eine neue Art von Dünnschicht-Solarzellen zu nutzen, bei denen die Absorption des Lichts und die Elektron-Loch-Paar Erzeugung räumlich getrennt sind wie im natürlichen Antennensystem der Grünpflanzen [18].

1.2 Die zeitabhängige Schrödingergleichung

Die meisten Lehrbücher über Quantenmechanik beginnen mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung und leiten für den Fall eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators die zeitunabhängige Schrödingergleichung ab. Dabei ist die fundamentale und von Schrödinger als erste vorgeschlagene Wellengleichung die zeitunabhängige Schrödingergleichung. Da man 1926 noch nicht wußte, wie man ein elektromagnetisches Feld quantisiert, behandelte Schrödinger in seiner Veröffentlichung über die Wechselwirkung von Atomen mit Licht [19] das elektromagnetische Feld als klassisches zeitabhängiges Feld. Die Zeitabhängigkeit resultierte also aus den klassischen Maxwell-Gleichungen, und die zeitabhängige Schrödingergleichung ist in diesem Sinne eine gemischt klassisch-quantenmechanische Gleichung. Ein ähnliches Problem ergab sich bei Streuexperimenten, denn bis zu der Arbeit von Born [20] war auch nicht bekannt, wie man einen Teilchenstrahl quantisiert. So wurde auch in der berühmten 'Drei-Männer-Arbeit' von Born, Heisenberg und Jordan [21] sowohl ein elektromagnetisches Feld als auch ein α -Teilchenstrahl klassisch behandelt. Diese Näherung ist nur gültig, wenn die korrespondierende Energie sehr viel größer als die des Atoms ist. Im Falle des Teilchenstrahls zeigte Born [20], wie man den Strahl quantisieren kann - in einfachster Form als ebene Welle. Schon 1931 war durch Arbeiten von Frame, Brinkmann und Kramers

[22] und Mott [23] bekannt, daß das Streuproblem, wenn man es vollquantisiert mit der zeitunabhängigen Schrödingergleichung berechnet, zu denselben Streuquerschnitten führt, die man erhält, wenn man den Teilchenstrahl klassisch behandelt und das Streuproblem mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung rechnet, und zwar in dem Grenzfall, daß die Energie des Teilchenstrahls sehr viel größer als die atomare Übergangsenergie des Targets ist. Diese Bedingung ist notwendig, da in der Näherung der zeitabhängigen Schrödingergleichung die Energie nicht erhalten ist. Der Teilchenstrahl hat eine feste Energie, und es gibt keine Rückkopplung vom Atom auf den Strahl.

Briggs und Rost haben sehr allgemein gezeigt, welche Näherungen gemacht werden müssen, um von der rein quantenmechanischen Beschreibung der Wechselwirkung eines Quantensystems mit einer quantisierten Umgebung durch die zeitunabhängige Schrödingergleichung zu der Beschreibung mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung zu gelangen [24, 25]. Im Detail wurde die Ableitung für einen Teilchenstrahl durchgeführt. Die Ableitung für ein elektromagnetisches oder allgemeiner bosonisches Feld wurde skizziert. Wir werden hier im Detail zwei verschiedene Ableitungen speziell für diesen Fall besprechen.

1.3 Aufbau der Diplomarbeit

In Kapitel 2 und 3 der Arbeit werden wir allgemein den Jaynes-Cummings-Operator ohne 'rotating wave approximation' untersuchen. Wir werden seine Symmetrieeigenschaft kennenlernen und seine numerische sowie störungstheoretische Lösung besprechen. Erstmals ausführlich werden wir die adiabatische Näherung und den Hochenergie-Limes des Jaynes-Cummings-Modells diskutieren und in Relation zur exakten Lösung setzen. In Kapitel 4 stellen wir den Hamiltonoperator für ein molekulares Dimer auf und diskutieren die Natur der Wechselwirkung der Moleküle, die das Dimer bilden. Diese Moleküle werden wir im folgenden Monomere nennen. Unter den Annahmen harmonischer Kerndynamik und identischer Monomere wird uns dies auf den Jaynes-Cummings-Operator führen. In Kapitel 5 werden Dimerspektren für verschiedene Parameterwerte numerisch berechnet und interpretiert. Dabei spielt die adiabatische Näherungslösung des Jaynes-Cummings-Modells eine zentrale Rolle. Darüberhinaus werden wir die Gültigkeit der sogenannten Summenregeln, die Aussagen über den Zusammenhang der Momente des Dimerspektrums mit denen des Monomerspektrums treffen, analytisch verifizieren. Außerdem vergleichen wir unsere theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Daten. In einem weiterführenden Modell wird in Kapitel 6 die Näherung harmonischer Kerndynamik verworfen. Wir erweitern das Modell aus Kapitel 4 auf beliebige Potentiale, was sich in dieser Form nicht in der Literatur finden läßt. In einem konkreten Beispiel werden die harmonischen Potentiale durch Morse-Potentiale ersetzt und gezeigt, wie man dieses Problem numerisch behandeln kann und welche Unterschiede es zu dem Oszillatormodell gibt.

Kapitel 7 widmet sich der Frage nach der Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung am Beispiel der Licht-Atom-Wechselwirkung. Dazu werden wir zuerst den Hamiltonoperator für die Licht-Atom-Wechselwirkung aufstellen und zeigen, wie man davon ausgehend im Falle von nur einer Mode des elektromagnetischen Feldes und zwei atomaren Niveaus auf den Jaynes-Cummings-Operator stößt. Wir erweitern den Formalismus zur Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung von Briggs und Rost [24, 25] auf die Licht-Atom-Wechselwirkung, oder, allgemeiner gesprochen, auf die Wechselwirkung eines Quantensystems mit einem bosonischen Feld, zeigen, welche Näherungen hier nötig

sind, und illustrieren sie konkret am Beispiel des Jaynes-Cummings-Operators. In Abschnitt 7.3 diskutieren wir eine etwas andere Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung über kohärente Zustände.

Kapitel 2

Der Jaynes-Cummings-Operator

Im ersten Teil dieser Arbeit beschäftigen wir uns allgemein mit dem Jaynes-Cummings-Operator ohne 'rotating wave approximation'. Die dabei verwendeten Bezeichnungen mögen manchmal etwas ungewohnt erscheinen. Sie sind aber so gewählt, daß sie bei der Anwendung des Jaynes-Cummings-Modells auf das molekulare Dimer sinnvoll sind und dort keine verwirrenden Umbenennungen vorgenommen werden müssen.

Der Jaynes-Cummings-Operator beschreibt ein gekoppeltes System bestehend aus einem Zwei-Niveau-System und einem harmonischen Oszillator. In der Form, in der wie ihn hier verwenden wollen, lautet er

$$H_{JC} = \hbar\omega c^\dagger c - \frac{\hbar g}{\sqrt{2}} (c + c^\dagger) \sigma_z + J\sigma_x. \quad (2.1)$$

Dabei sind σ_x und σ_z (2×2)-Pauli-Spin-Matrizen, und c^\dagger und c sind die Erzeugungs- respektive Vernichtungsoperatoren des harmonischen Oszillators. Im Jaynes-Cummings-Operator (2.1) tauchen drei Energien auf: das Energiequant des harmonischen Oszillators $\hbar\omega$, die Kopplungsenergie $\hbar g$ sowie die Übergangsenergie des Zwei-Niveau-Systems $2J$. Wir werden durch die gesamte Arbeit hindurch die Frequenz des harmonischen Oszillators ω als feste Größe betrachten, so daß $\hbar\omega$ unsere Energieeinheit und ω unsere Frequenzeinheit darstellt.

Der Zusammenhang zwischen den Orts- und Impulsoperatoren des harmonischen Oszillators q und P einerseits und den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren andererseits lautet mit $m = 1$

$$c = \frac{\omega q + iP}{\sqrt{2\omega\hbar}}, \quad (2.2)$$

$$c^\dagger = \frac{\omega q - iP}{\sqrt{2\omega\hbar}}. \quad (2.3)$$

Setzen wir diese Ausdrücke für c und c^\dagger in Gleichung (2.1) ein, so erhalten wir

$$H_{JC} = \frac{1}{2}P^2 + \frac{1}{2}\omega^2 q^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega - \sqrt{\hbar\omega} g q \sigma_z + J\sigma_x. \quad (2.4)$$

Die Eigenzustände von σ_z bezeichnen wir mit $|1\rangle$ und $|2\rangle$:

$$\sigma_z |1\rangle = |1\rangle, \quad (2.5)$$

$$\sigma_z |2\rangle = -|2\rangle. \quad (2.6)$$

Mit Hilfe dieser Basis können wir für die Operatoren σ_x und σ_z auch

$$\sigma_z = |1\rangle\langle 1| - |2\rangle\langle 2| \quad (2.7)$$

und

$$\sigma_x = |1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1| \quad (2.8)$$

schreiben.

2.1 Erhaltungsgrößen und numerische Lösung

Erhaltungsgrößen spielen bei der Lösung physikalischer Probleme immer eine wichtige Rolle. Die einzige Erhaltungsgröße des Jaynes-Cummings-Operators (2.1) ist der Austauschoperator \mathcal{A}_{12} , der gemäß

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{12} &= \exp\left(i\pi\left(c^\dagger c - \frac{1}{2}\sigma_x + \frac{1}{2}\right)\right) \\ &= \exp(i\pi c^\dagger c) \sigma_x \\ &\equiv \mathcal{P} \cdot \sigma_x \end{aligned} \quad (2.9)$$

definiert ist [12]. Der Operator \mathcal{P} ist nichts anderes als der gewöhnliche Partitätsoperator, denn es gilt $\mathcal{P}f(q) = f(-q)$ für jede Funktion $f(q)$. Um dies einzusehen, entwickeln wir eine beliebige Testfunktion $f(q)$ nach Eigenzuständen $\phi_n(q)$ des Anzahloperators $c^\dagger c$,

$$c^\dagger c \phi_n(q) = n\phi_n(q) \quad (2.10)$$

gemäß

$$f(q) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi_n(q) \quad (2.11)$$

mit Koeffizienten a_n .

$$\begin{aligned} \Rightarrow \exp(i\pi c^\dagger c) f(q) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \exp(i\pi n) \phi_n(q) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n (-1)^n \phi_n(q) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} \phi_{2n}(q) - \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n+1} \phi_{2n+1}(q) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi_n(-q) \\ &= f(-q) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Denn für die Anzahleigenzustände gilt:

$$\phi_n(-q) = (-1)^n \phi_n(q). \quad (2.13)$$

Nun ist schnell gezeigt, daß \mathcal{A}_{12} mit H_{JC} kommutiert, denn mit H_{JC} aus Gleichung (2.4) ist

$$\begin{aligned} [\mathcal{A}_{12}, H_{JC}] &= [\mathcal{P}\sigma_x, -\sqrt{\hbar\omega}gq\sigma_z + J\sigma_x] \\ &= -\sqrt{\hbar\omega}g[\mathcal{P}\sigma_x, q\sigma_z]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Es gilt aber

$$\begin{aligned} [\mathcal{P}\sigma_x, q\sigma_z] &= \mathcal{P}\sigma_x q\sigma_z - q\sigma_z \mathcal{P}\sigma_x \\ &= -q\{\sigma_x, \sigma_z\}\mathcal{P} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (2.15)$$

da der Antikommutator $\{\sigma_x, \sigma_z\}$ der Pauli-Spin-Matrizen Null ist. Somit ist gezeigt, daß $[\mathcal{A}_{12}, H_{JC}] = 0$ gilt. In Abschnitt 4.5 wird im Zusammenhang mit dem molekularen Dimer die Bezeichnung 'Austauschoperator' klar. Wir stellen fest, daß

$$\mathcal{A}_{12}^2 = 1 \quad (2.16)$$

gilt, da

$$\sigma_x^2 = 1 \quad (2.17)$$

und trivialerweise auch

$$\mathcal{P}^2 = 1 \quad (2.18)$$

ist. Daher sind die möglichen Austauschigenwerte $+1$ und -1 . Da H_{JC} mit \mathcal{A}_{12} kommutiert, können diese beiden Operatoren simultan diagonalisiert und demnach die Lösungen nach positivem und negativem Austauschigenwert klassifiziert werden. Man überzeugt sich leicht davon, daß die zugehörigen Eigenzustände des Austauschoperators \mathcal{A}_{12} von der Form

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\chi_{\pm}\rangle|1\rangle \pm \mathcal{P}|\chi_{\pm}\rangle|2\rangle) \quad (2.19)$$

mit beliebigen Schwingungszuständen $|\chi_{\pm}\rangle$ sind [26]. Setzt man (2.19) in die Schrödingergleichung $H_{JC}|\psi_{\pm}\rangle = E_{\pm}|\psi_{\pm}\rangle$ ein und nutzt

$$\mathcal{P}(c^{\dagger} + c)\mathcal{P} = -(c^{\dagger} + c)^{\dagger}, \quad (2.20)$$

so erhält man nach Projektion auf $|1\rangle$ beziehungsweise $|2\rangle$ für jeden Austauschigenwert eine eindimensionale Schrödingergleichung [26]

$$H_{JC}^{\pm}|\chi_{\pm}\rangle = E_{\pm}|\chi_{\pm}\rangle \quad (2.21)$$

mit der Bezeichnung

$$H_{JC}^{\pm} = \hbar\omega c^{\dagger}c - \frac{\hbar g}{\sqrt{2}}(c^{\dagger} + c) \pm J\mathcal{P}. \quad (2.22)$$

Somit haben wir die Matrix-Schrödingergleichung durch Ausnutzen der Symmetrieeigenschaft auf zwei eindimensionale Schrödingergleichungen reduziert.

Im Zusammenhang mit dem molekularen Dimer werden wir sehen, daß dort J sowohl positiv als auch negativ sein kann. Wir stellen nun aber fest, daß wir uns darauf beschränken können, J als positive Energie zu betrachten, denn die Energieeigenwerte

¹Diese Relation gilt, da $c^{\dagger} + c \propto q$ ist, wie man anhand der Gleichungen (2.2) und (2.3) leicht sieht.

und Eigenfunktionen mit positivem Austauschigenwert und negativem J sind identisch mit denen mit negativem Austauschigenwert und positivem J und umgekehrt. Darüberhinaus beschränken wir uns auf positive Werte von g , denn die Ersetzung $g \rightarrow -g$ ändert nichts an den Energieeigenwerten und an den später zu berechnenden Dimerspektren.

Um das Jaynes-Cummings-Model numerisch zu lösen, entwickeln wir ausgehend von Gleichung (2.21) die Schwingungszustände $|\chi_{\pm}\rangle$ nach einer endlichen Anzahl (DIM) von Anzahleigenzuständen des harmonischen Oszillators:

$$|\chi_{\pm}\rangle = \sum_{n=0}^{DIM} a_n^{\pm} |n\rangle. \quad (2.23)$$

Es gelten die Relationen

$$c^{\dagger} c |n\rangle = n |n\rangle, \quad (2.24)$$

$$c^{\dagger} |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad (2.25)$$

$$c |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (2.26)$$

und

$$\mathcal{P} |n\rangle = (-1)^n |n\rangle. \quad (2.27)$$

Wir setzen (2.23) in (2.21) ein, nutzen die Relationen (2.24) - (2.27) und projizieren auf $|m\rangle$. Dann ergibt sich als Gleichung für die Entwicklungskoeffizienten a_m^{\pm}

$$m a_m^{\pm} - \frac{g}{\omega} \sqrt{\frac{m+1}{2}} a_{m+1}^{\pm} - \frac{g}{\omega} \sqrt{\frac{m}{2}} a_{m-1}^{\pm} \pm \frac{J}{\hbar\omega} (-1)^m a_m^{\pm} = \frac{E_{\pm}}{\hbar\omega} a_m^{\pm}. \quad (2.28)$$

Diese Gleichung schreiben wir in Form einer Matrixgleichung und diagonalisieren diese Matrix numerisch, um die Eigenwerte und Eigenvektoren zu errechnen. Abbildung 2.1 zeigt die auf diese Weise erhaltenen Energieniveaus des Jaynes-Cummings-Operators für positiven Austauschigenwert in Abhängigkeit von J respektive g . Für die Diagonalisierung wurde jeweils eine Basis von der Dimension $DIM = 100$ gewählt.² Die Energieeigenwerte mit negativem Austauschigenwert zeigen qualitativ dasselbe Verhalten wie die mit positivem Austauschigenwert. Die Energiekurven zeigen deutlich vermiedene Kreuzungen. Echte Kreuzungen können nicht auftreten, da der Jaynes-Cummings-Operator H_{JC} und der Austauschoperator \mathcal{A}_{12} einen vollständigen Satz kommutierender Observablen darstellen, da es keine weiteren Erhaltungsgrößen gibt, und demnach zwei Zustände nicht sowohl in Energie und Austauschigenwert übereinstimmen können. Die vermiedenen Kreuzungen werden umso verwaschener, je größer g und je kleiner J wird. Im Falle kleiner Werte von g/ω und großer Werte von $J/\hbar\omega$ sind die Energiedifferenzen in den vermiedenen Kreuzungen so gering, daß sie beinahe wie echte Kreuzungen aussehen. Woher diese vermiedenen Kreuzungen stammen, werden wir in Kapitel 3 im Zusammenhang mit der adiabatischen Näherung ausführlich diskutieren.

²Für die in Abbildung 2.1 gezeigten Energieniveaus hätte auch eine kleinere Basis beispielsweise der Dimension 30 gereicht.

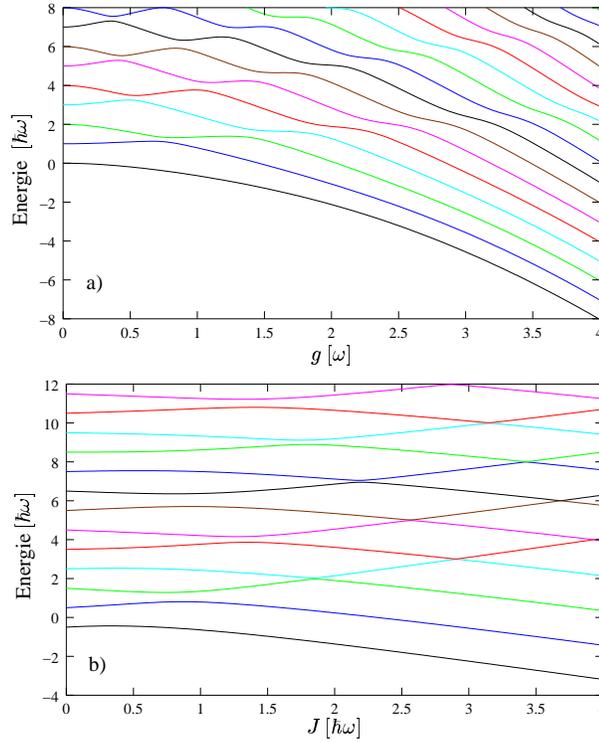


Abbildung 2.1: Die Energieeigenwerte des Jaynes-Cummings-Operators mit positivem Austauschigenwert und a) $J = \hbar\omega$, b) $g = \omega$: Deutlich zu erkennen sind vermiedene Kreuzungen.

2.1.1 Grenzfälle des Jaynes-Cummings-Modells

Im folgenden wollen wir der Vollständigkeit halber das Jaynes-Cummings-Modell störungstheoretisch untersuchen. Dazu betrachten wir die beiden Grenzfälle schwacher sowie starker Kopplung (siehe auch [26]).

Der Grenzfall schwacher Kopplung

Der Grenzfall schwacher Kopplung ist durch die Bedingung $J/\hbar g \ll 1$ definiert.³ Um Störungstheorie betreiben zu können, teilen wir den Hamiltonoperator aus Gleichung (2.22) in zwei Anteile, den Haupt- und den Störanteil auf:

$$H_{JC}^{\pm} = H_0 + H_1^{\pm} \quad (2.29)$$

$$H_0 := \hbar\omega c^{\dagger}c - \frac{\hbar g}{\sqrt{2}}(c^{\dagger} + c) \quad (2.30)$$

$$H_1^{\pm} := \pm J \mathcal{P} \quad (2.31)$$

Die Eigenzustände zu H_0 sind die Eigenzustände eines verschobenen harmonischen Oszillators. Man sieht dies, indem man in Gleichung (2.30) c und c^{\dagger} wieder durch P

³Bei der Anwendung des Jaynes-Cummings-Modells auf das molekulare Dimer wird J die Dipol-Dipol-Kopplung der beiden Monomere sein. Daher hier die Bezeichnung 'schwache Kopplung'.

und q gemäß der Gleichungen (2.2) und (2.3) ausdrückt:

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{1}{2}P^2 + \frac{1}{2}\omega^2 q^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega - \sqrt{\hbar\omega}gq \\ &= \frac{1}{2}P^2 + \frac{1}{2}\omega^2 \left(q - \frac{\sqrt{\hbar}}{\omega^{3/2}}g \right)^2 - \frac{\hbar g^2}{2\omega} - \frac{1}{2}\hbar\omega. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Wir bezeichnen die Eigenzustände von H_0 mit $|\Phi^n\rangle$. Gemäß Gleichung (2.32) gilt also:

$$H_0|\Phi^n\rangle = \left(n\hbar\omega - \frac{\hbar g^2}{2\omega} \right) |\Phi^n\rangle. \quad (2.33)$$

In erster Ordnung Störungstheorie ergibt sich für die Eigenzustände

$$|\chi_{\pm}^n\rangle = |\Phi^n\rangle \pm J \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Phi^m | \mathcal{P} | \Phi^n \rangle}{(n-m)\hbar\omega} |\Phi^m\rangle. \quad (2.34)$$

Das Matrixelement $\langle \Phi^m | \mathcal{P} | \Phi^n \rangle$ ist nichts anderes als das Überlappintegral von Eigenfunktionen zweier gegeneinander verschobener harmonischer Oszillatoren. Es ist nach [26]

$$\begin{aligned} \langle \Phi^m | \mathcal{P} | \Phi^n \rangle &= (-1)^m \exp\left(-\frac{g^2}{\omega^2}\right) \left(2^{\frac{1}{2}}\frac{g}{\omega}\right)^{m-n} (n!/m!)^{1/2} \\ &\quad \cdot L_n^{m-n}\left(\frac{2g^2}{\omega^2}\right) \\ &= (-1)^n \exp\left(-\frac{g^2}{\omega^2}\right) \left(2^{\frac{1}{2}}\frac{g}{\omega}\right)^{n-m} (m!/n!)^{1/2} \\ &\quad \cdot L_m^{n-m}\left(\frac{2g^2}{\omega^2}\right), \end{aligned} \quad (2.35)$$

wobei der erste Ausdruck für $m \geq n$ und der zweite für $n > m$ gilt. $L_n^\alpha(x)$ sind die zugeordneten Laguerre-Polynome. Sie sind gemäß

$$L_n^\alpha(x) := \frac{x^{-\alpha}}{n!} \exp(x) \frac{d^n}{dx^n} x^{n+\alpha} \exp(-x) \quad (2.36)$$

definiert [27]. Für die Eigenenergie ergibt sich in erster Ordnung Störungstheorie

$$E_{\pm}^n = n\hbar\omega - \frac{\hbar g^2}{2\omega} \pm J \langle \Phi^n | \mathcal{P} | \Phi^n \rangle \quad (2.37)$$

und somit unter Ausnutzung der Gleichung (2.35)

$$E_{\pm}^n = n\hbar\omega - \frac{\hbar g^2}{2\omega} \pm (-1)^n J \exp\left(-\frac{g^2}{\omega^2}\right) L_n\left(\frac{2g^2}{\omega^2}\right). \quad (2.38)$$

$L_n(x) \equiv L_n^0(x)$ sind die sogenannten Laguerre-Polynome.

Der Grenzfall starker Kopplung

Der Grenzfall starker Kopplung ist durch die Bedingung $J/\hbar g \gg 1$ bestimmt. Wiederum möchten wir diesen Grenzfall störungstheoretisch untersuchen, müssen dieses Mal

jedoch eine andere Aufteilung der Hamiltonoperatoren (2.22) vornehmen:

$$H_{JC}^{\pm} = H_0^{\pm} + H_1 \quad (2.39)$$

$$H_0^{\pm} := \hbar\omega c^{\dagger}c \pm J\mathcal{P} \quad (2.40)$$

$$H_1 := -\frac{\hbar g}{\sqrt{2}}(c^{\dagger} + c) \quad (2.41)$$

Die Eigenzustände zu H_0^{\pm} sind die Eigenzustände eines unverschobenen harmonischen Oszillators. Wir bezeichnen sie mit $|n\rangle$. Es gilt

$$H_0^{\pm}|n\rangle = (n\hbar\omega \pm (-1)^n J)|n\rangle. \quad (2.42)$$

Diese Zustände weisen für den Fall, daß $2J/\hbar\omega$ eine ungerade ganze Zahl ist, Entartungen auf. Jedoch sind nur für den Fall $2J/\hbar\omega = 1$ solche Zustände $|n\rangle$ und $|m\rangle$ entartet, für die $n = m \pm 1$ gilt, und nur solche Zustände werden durch den Störhamiltonoperator H_1 gekoppelt, denn es ist

$$c|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

sowie

$$c^{\dagger}|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (2.43)$$

Entartete Störungstheorie muß also nur für den Fall $2J/\hbar\omega = 1$ angewendet werden. Dieser Fall soll aber hier nicht betrachtet werden, so daß wir nichtentartete Störungstheorie anwenden können. In erster Ordnung Störungstheorie ergibt sich nun für die Eigenzustände

$$\begin{aligned} |\chi_{\pm}^n\rangle &= |n\rangle - \frac{\hbar g}{\sqrt{2}} \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|c^{\dagger} + c|n\rangle}{(n-m)\hbar\omega \pm J((-1)^n - (-1)^m)} |m\rangle \\ &= |n\rangle - \frac{\hbar g}{\sqrt{2}} \left[\frac{\sqrt{n}}{\hbar\omega \pm J((-1)^n - (-1)^{n-1})} |n\rangle + \right. \\ &\quad \left. \frac{\sqrt{n+1}}{-\hbar\omega \pm J((-1)^n - (-1)^{n+1})} |n+1\rangle \right]. \quad (2.44) \end{aligned}$$

Bei den Eigenenergien verschwindet aufgrund besagter Eigenschaften der Leiteroperatoren c und c^{\dagger} die störungstheoretische Korrektur erster Ordnung. Mit der Korrektur zweiter Ordnung ergibt sich

$$E_{\pm}^n = n\hbar\omega \pm (-1)^n J + \frac{\hbar g^2}{2\omega} \left[\frac{1 \pm (-1)^n 2\frac{J}{\hbar\omega} (2n+1)}{4\frac{J^2}{\hbar^2\omega^2} - 1} \right]. \quad (2.45)$$

Kapitel 3

Die adiabatische Näherung

Es wird sich herausstellen, daß die adiabatische Näherung sehr hilfreich ist, um die Dimerspektren, die in Kapitel 5 berechnet werden, zu interpretieren und besser zu verstehen. Deshalb soll an dieser Stelle zunächst allgemein der Jaynes-Cummings-Operator in der adiabatischen Näherung untersucht werden. Darüberhinaus werden wir uns in diesem Kapitel mit dem Hochenergie-Limes des Jaynes-Cummings-Modells beschäftigen und feststellen, daß die adiabatische Näherung in diesem Grenzfall keine gute Näherung mehr darstellt. Dies wird in Kapitel 7, in dem wir uns im Zusammenhang mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung mit dem *klassischen* Limes beschäftigen werden, von Bedeutung sein.

3.1 Grundlegende Idee der adiabatischen Näherung

Die adiabatische Näherung ist eine Näherung, die aus der Molekülphysik stammt und unter dem Namen Born-Oppenheimer-Näherung bekannt ist [28]. Man hat in Molekülen eine Kopplung zwischen Kern- und Elektronendynamik über die Coulomb-Wechselwirkung. Die Idee ist nun folgende: Aufgrund des großen Massenunterschiedes zwischen Kernen und Elektronen geht man davon aus, daß die Kerndynamik sehr viel langsamer abläuft als die Elektronendynamik. Die Elektronen stellen sich instantan auf eine veränderte Kernkonfiguration ein. Daher vernachlässigt man in der adiabatischen Näherung zunächst einmal den kinetischen Energieanteil der Kernbewegung. Diagonalisiert man den verbleibenden Hamiltonoperator, so erhält man die möglichen Eigenenergien des elektronischen Systems bei gegebener fester Kernkonfiguration. Diese Eigenenergien heißen adiabatische Potentiale, denn sie stellen den Verlauf der potentiellen Energie für die Kernbewegung dar, vorausgesetzt man vernachlässigt durch die Kerndynamik hervorgerufene Kopplungen zwischen den Elektronenzuständen. Welche Terme genau vernachlässigt werden müssen, wird im folgenden Abschnitt anhand des Jaynes-Cummings-Operators explizit besprochen. Dabei repräsentiert das Zwei-Niveau-System das elektronische System, wohingegen der harmonische Oszillator die Kerndynamik widerspiegelt.

3.2 Die Näherung

Betrachten wir nun konkret den Jaynes-Cummings-Operator H_{JC} aus Gleichung (2.4), bei dem wir die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren c respektive c^\dagger durch die

Phasenraumkoordinaten q und P ausgedrückt haben:

$$H_{JC} = \frac{1}{2}P^2 + \frac{1}{2}\omega^2 q^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega - \sqrt{\hbar\omega} g q \sigma_z + J \sigma_x. \quad (3.1)$$

Im adiabatischen Bild vernachlässigt man, wie bereits dargestellt, zunächst einmal den kinetischen Energieanteil der Kernschwingung, also $\frac{1}{2}P^2$. Diagonalisiert man den verbleibenden Hamiltonoperator bei festem q , so erhält man als Eigenvektoren die dadurch definierte adiabatische Basis $\{|\alpha, q\rangle, |\beta, q\rangle\}$ ¹ und als Eigenenergien die sogenannten adiabatischen Potentiale $V_\alpha(q)$ respektive $V_\beta(q)$:

$$|\alpha, q\rangle = N(q) \left[\left(J + \sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q^2} - \sqrt{\hbar\omega} g q \right) |1\rangle + \left(J + \sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q^2} + \sqrt{\hbar\omega} g q \right) |2\rangle \right] \quad (3.2)$$

$$|\beta, q\rangle = N(q) \left[\left(J + \sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q^2} + \sqrt{\hbar\omega} g q \right) |1\rangle + \left(-J - \sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q^2} + \sqrt{\hbar\omega} g q \right) |2\rangle \right] \quad (3.3)$$

mit der Normierungskonstanten

$$N(q) = \left(2\sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q^2} + J\sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q^2} \right)^{-1}. \quad (3.4)$$

Die adiabatischen Potentiale lauten

$$V_\alpha(q) = \frac{1}{2}\omega^2 q^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega + \sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q^2}, \quad (3.5)$$

$$V_\beta(q) = \frac{1}{2}\omega^2 q^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega - \sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q^2}. \quad (3.6)$$

Abbildung 3.1 illustriert diese Potentiale. Die Differenz der beiden Potentialkurven beträgt bei $q = 0$ gerade $2J$. Das untere adiabatische Potential $V_\beta(q)$ zeigt zudem für $\hbar g^2/\omega \geq J$ eine Doppelmulde.

Zum Lösen der Schrödingergleichung $H_{JC}|\psi_\pm\rangle = E_\pm|\psi_\pm\rangle$ entwickeln wir $|\psi_\pm\rangle$ nach der adiabatischen Basis:

$$|\psi_\pm\rangle = \chi_\alpha^\pm(q)|\alpha, q\rangle + \chi_\beta^\pm(q)|\beta, q\rangle. \quad (3.7)$$

Hierbei gibt \pm an, ob die Lösung einen positiven oder negativen Austauschigenwert besitzt. Unter Berücksichtigung der expliziten Form der adiabatischen Basis (Gleichungen (3.2) und (3.3)) und der Gleichung (2.19) kann man sich leicht überlegen, daß für Zustände mit positivem Austauschigenwert $\chi_\alpha^+(q)$ eine gerade und $\chi_\beta^+(q)$ eine ungerade Funktion sein muß. Bei negativem Austauschigenwert ist es gerade umgekehrt. Es bezeichne $\langle\langle\rangle\rangle$ die Integration über den Freiheitsgrad des Zwei-Niveau-Systems, $\langle\rangle$ die Integration über die Schwingungskordinate q . Dann ergibt sich mit der Bezeichnung $A_{\alpha\beta} \equiv A_{\alpha\beta}(q) = i\hbar\langle\langle\alpha, q|\nabla_q|\beta, q\rangle\rangle$ als Gleichung für $\chi_\alpha^\pm(q)$

$$\left[\frac{1}{2}P^2 + V_\alpha(q) + \langle\langle\alpha, q|\frac{1}{2}P^2|\alpha, q\rangle\rangle \right] \chi_\alpha^\pm(q) + \left[\langle\langle\alpha, q|\frac{1}{2}P^2|\beta, q\rangle\rangle - A_{\alpha\beta}P \right] \chi_\beta^\pm(q) = E_\pm \chi_\alpha^\pm(q). \quad (3.8)$$

¹Da die Indizes 1, 2 und \pm schon vergeben sind, nutzen wir hier die vielleicht etwas ungewöhnlichen Bezeichnungen α und β .

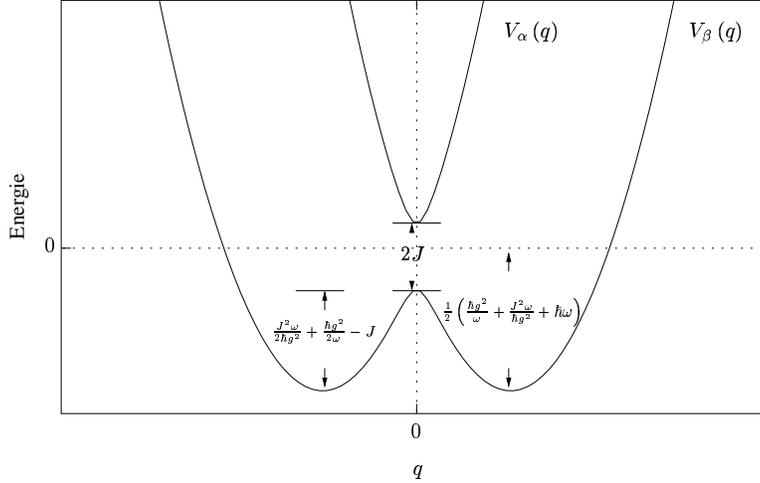


Abbildung 3.1: Die adiabatischen Potentialkurven des Jaynes-Cummings-Operators. Das untere adiabatische Potential zeigt eine symmetrische Doppelmulde.

Durch Vertauschen von α und β erhält man die entsprechende Gleichung für $\chi_{\beta}^{\pm}(q)$. Beim Aufstellen der Gleichung (3.8) wurde bereits berücksichtigt, daß $A_{\alpha\alpha}$ und $A_{\beta\beta}$ Null sind, da die adiabatischen Basisfunktionen reell sind.² Die Brackets $\langle\langle \rangle\rangle$ sind so zu verstehen, daß der Operator $\frac{1}{2}P^2$ nur innerhalb wirkt.

Die adiabatische Näherung besteht nun in der Vernachlässigung eben dieser Brackets sowie des sogenannten nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelementes (NACME) $A_{\alpha\beta}$. Diese Terme beschreiben Übergänge innerhalb des Zwei-Niveau-Systems, die durch die Kerndynamik hervorgerufen werden. Vernachlässigt man sie, so entkoppeln die beiden Gleichungen für $\chi_{\alpha}^{\pm}(q)$ und $\chi_{\beta}^{\pm}(q)$, und wir erhalten

$$\left[\frac{1}{2}P^2 + V_{\alpha}(q) \right] \chi_{\alpha}^{\pm}(q) = E_{\pm} \chi_{\alpha}^{\pm}(q), \quad (3.9)$$

$$\left[\frac{1}{2}P^2 + V_{\beta}(q) \right] \chi_{\beta}^{\pm}(q) = E_{\pm} \chi_{\beta}^{\pm}(q). \quad (3.10)$$

Man sieht also, daß die adiabatischen Potentiale nach diesen Näherungen tatsächlich die Potentiale für die Kernbewegung darstellen.

3.2.1 Die adiabatischen Potentiale und Energieniveaus

Interessant ist, wie sich die adiabatischen Potentiale in Abhängigkeit von den Parametern g und J verhalten. Hierzu zeigt Abbildung 3.2 a) die adiabatischen Potentiale

²Man sieht dies wie folgt:

$$\begin{aligned} \langle\langle \alpha, q | \alpha, q \rangle\rangle = 1 &\Rightarrow \nabla_q \langle\langle \alpha, q | \alpha, q \rangle\rangle = 0 \\ \Leftrightarrow \langle\langle \nabla_q (\alpha, q) | \alpha, q \rangle\rangle + \langle\langle \alpha, q | \nabla_q (\alpha, q) \rangle\rangle &= 0 \\ |\alpha, q\rangle \text{ reell} &\Rightarrow 2 \langle\langle \alpha, q | \nabla_q (\alpha, q) \rangle\rangle = 0, \text{ q.e.d.} \end{aligned}$$

für verschiedene Werte von g , wobei J jeweils $3 \hbar \omega$ ist. Man erkennt, daß für $g = \omega$ noch keine Doppelmulde existiert, da die Bedingung $\hbar g^2 / \omega \geq J$ nicht erfüllt ist. Bei $g = 2 \omega$ ist diese Bedingung erfüllt, und man erkennt eine ganz kleine Doppelmulde. Deutlich ausgeprägt ist sie bei $g = 3 \omega$. Ferner wird das untere Potential bei wachsendem g immer breiter, und die Minima senken sich immer weiter ab, wobei die Barrierenhöhe der Doppelmulde größer wird. Das obere Potential wird mit wachsendem g immer schmaler. Abbildung 3.2 b) zeigt die adiabatischen Potentiale in Abhängigkeit

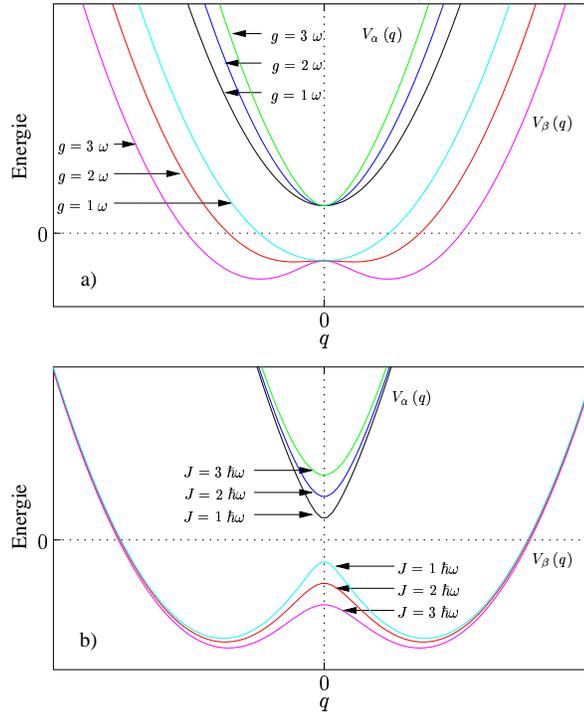


Abbildung 3.2: Die adiabatischen Potentiale a) in Abhängigkeit von g bei $J = 3 \hbar \omega$ und b) in Abhängigkeit von J bei $g = 3 \omega$

von J , wobei dieses Mal $g = 3 \omega$ ist. Zunächst fällt auf, daß die Energiedifferenz bei $q = 0$ mit wachsendem J immer größer wird; sie beträgt ja, wie oben erwähnt, gerade $2J$. Das obere Potential wird angehoben, wohingegen das untere Potential abgesenkt wird. Außerdem nimmt beim unteren Potential die Barrierenhöhe der Doppelmulde mit wachsendem J immer weiter ab. Wenn die Bedingung $\hbar g^2 / \omega \geq J$ nicht mehr erfüllt ist, gibt es keine Doppelmulde und damit auch keine Barriere mehr. (In Abb. 3.2 b) ist diese Bedingung jedoch immer erfüllt.)

Die Gleichungen (3.9) und (3.10) kann man nun numerisch beispielsweise mit dem Numerovverfahren [29], einer shooting-Methode, lösen. Abbildung 3.3 a) zeigt die Energieniveaus in Abhängigkeit von g , die man auf diese Weise für das untere Potential erhält. J ist dabei $2 \hbar \omega$. Es fällt auf, daß sich alle Energieniveaus mit wachsendem g absenken und je zwei Niveaus zusammenlaufen. Die Absenkung der Niveaus rührt daher, daß der untere Potentialtopf mit wachsendem g breiter wird und die Minima sich absenken (Vgl. Abb. 3.2 a)). Immer mehr Niveaus sinken unter die Energie der Poten-

tialschwelle. In diesem Bereich gibt es dann wie immer in symmetrischen Doppelmuldenpotentialen je zwei fast entartete Niveaus. Ihr energetischer Unterschied wird umso geringer, je größer die Barrierenhöhe (gemessen von den betrachteten Energieniveaus ab) wird. Diese wird aber mit wachsendem g immer größer, so daß sich mit wachsendem g je zwei Niveaus immer mehr aneinander annähern. Abbildung 3.3 b) zeigt den Verlauf der adiabatischen Energieniveaus für das obere Potential in Abhängigkeit von g , wiederum bei $J = 2 \hbar\omega$. Man stellt fest, daß die Niveaus mit wachsendem g ansteigen. Dies ist auch zu erwarten, da das obere Potential mit wachsendem g immer schmäler wird (Vgl. Abb. 3.2 a)). Ferner fällt auf, daß die Steigung der Kurven immer größer wird, wenn man zu höher angeregten Niveaus geht. Wie sich die adiabatischen Ener-

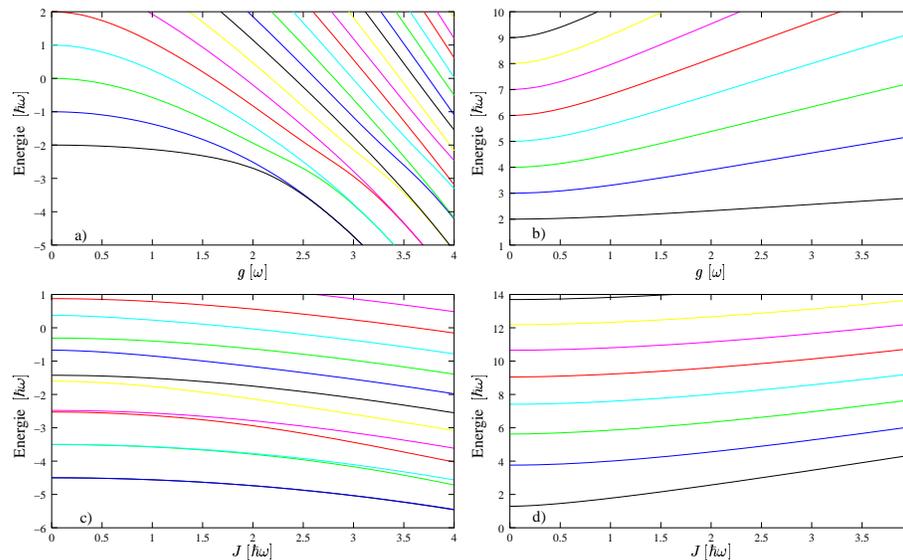


Abbildung 3.3: a) Die Energieniveaus des unteren adiabatischen Potentials in Abhängigkeit von g bei $J = 2 \hbar\omega$. b) Die Energieniveaus des oberen adiabatischen Potentials in Abhängigkeit von g bei $J = 2 \hbar\omega$. c) Die Energieniveaus des unteren adiabatischen Potentials in Abhängigkeit von J bei $g = 3 \omega$. d) Die Energieniveaus des oberen adiabatischen Potentials in Abhängigkeit von J bei $g = 3 \omega$.

gieniveaus in Abhängigkeit von J verhalten, zeigen die beiden Abbildungen 3.3 c) und 3.3 d). g ist hierbei 3ω . Tendenziell stellt man dasselbe Verhalten wie in Abhängigkeit von g fest: Die unteren Niveaus sinken, die oberen Niveaus steigen mit wachsendem J . Für kleine Werte von J existiert beim unteren Potential eine Doppelmulde. Wiederum treten die untersten Niveaus in Form je zweier fast entarteter Niveaus auf. (Die beiden untersten Niveaus liegen energetisch so nahe beieinander, daß sie in Abbildung 3.3 c) als eine Linie erscheinen.) Die Energiedifferenz zwischen den fast entarteten Niveaus wird mit wachsendem J größer, da die Barrierenhöhe geringer wird und immer mehr Niveaus über die Schwellenenergie steigen. Wie bereits erwähnt, steigen die Niveaus des oberen Potentials mit wachsendem J an. Dies liegt daran, daß das obere Potential mit wachsendem J angehoben wird (Vgl. Abb. 3.2 b)).

3.3 Diskussion der Güte der adiabatischen Näherung

Eine Grundvoraussetzung der adiabatischen Näherung ist, daß die Kerndynamik sehr viel langsamer abläuft als die Elektronen- beziehungsweise Zwei-Niveau-Dynamik. Die typische Zeitkonstante für die Dynamik des Zwei-Niveau-System ist aber $\hbar/2J$. Je größer J ist, desto schneller läuft die Zwei-Niveau-Dynamik ab. Es ist weiterhin bekannt, daß die Born-Oppenheimer-Näherung gut ist, wenn die adiabatischen Potentialkurven weit voneinander getrennt sind im Vergleich zu den Abständen benachbarter Energieniveaus innerhalb eines adiabatischen Potentials. In unserem Problem rücken die adiabatischen Potentialkurven umso weiter auseinander, je größer J wird, denn so, wie sich das untere Potential mit steigendem J absenkt, wird das obere Potential angehoben (Abb. 3.2 b)). Wir erwarten daher, daß für steigende Werte von J die adiabatische Näherung immer besser wird.

Andererseits ist die adiabatische Näherung exakt, falls es keine Kopplung zwischen Zwei-Niveau-System und harmonischem Oszillator gibt, falls g also Null ist. Es ist daher zu erwarten, daß für sinkende Werte von g die Näherung ebenfalls immer besser wird.

Weiter stellen wir fest, daß die in der adiabatischen Näherung vernachlässigten Terme Übergänge innerhalb des Zwei-Niveau-Systems, die durch die Kinematik der Kernschwingung ($P = -i\hbar\nabla_q$ bzw. P^2) hervorgerufen werden, beschreiben (Vgl. Gleichung (3.8)). Daher ist es evident, daß bei geringen Energien die Näherung gut ist, denn eine geringe Energie bedeutet eine langsame Kerndynamik. Problematisch wird die Näherung, wenn ein Energieniveau des unteren Potentials dieselbe Energie hat wie ein Energieniveau des oberen Potentials, denn dann ist, falls beide Niveaus den gleichen Austauschwert haben, ein oben beschriebener Übergang unter Erhaltung der Energie und des Austauschwertes möglich.

Um diese Erwartungen zu verifizieren, ist es notwendig, die vernachlässigten Terme explizit zu kennen. Nach einigen algebraischen Umformungen ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$A_{\alpha\beta} = -A_{\beta\alpha} = i \frac{\hbar^{3/2} \omega^{1/2} g J}{2(J^2 + \hbar\omega g^2 q^2)}, \quad (3.11)$$

$$\langle\langle\alpha, q | \frac{1}{2} P^2 | \beta, q \rangle\rangle = -\langle\langle\beta, q | \frac{1}{2} P^2 | \alpha, q \rangle\rangle = \frac{\hbar^{7/2} \omega^{3/2} g^3 J q}{2(J^2 + \hbar\omega g^2 q^2)^2}, \quad (3.12)$$

$$\langle\langle\alpha, q | \frac{1}{2} P^2 | \alpha, q \rangle\rangle = \langle\langle\beta, q | \frac{1}{2} P^2 | \beta, q \rangle\rangle = \frac{\hbar^3 \omega g^2 J^2}{8(J^2 + \hbar\omega g^2 q^2)^2}. \quad (3.13)$$

Die größten Beiträge der Terme (3.11) und (3.13) rühren von der Stelle $q = 0$ her.

$$A_{\alpha\beta}(q=0) = i \frac{\hbar^{3/2} \omega^{1/2} g}{2J} = \sqrt{\hbar\omega} \mathcal{O}\left(\frac{\hbar g}{J}\right) \quad (3.14)$$

$$\langle\langle\alpha(\beta), q | \frac{1}{2} P^2 | \alpha(\beta), q \rangle\rangle(q=0) = \frac{\hbar^3 \omega g^2}{8J^2} = \hbar\omega \mathcal{O}\left(\frac{\hbar^2 g^2}{J^2}\right) \quad (3.15)$$

Die Beträge der Terme (3.12) zeigen Maxima an den Stellen $q^{max} = \pm \frac{J}{\sqrt{3\hbar\omega g}}$ von der Größe

$$\left| \langle\langle\beta(\alpha), q | \frac{1}{2} P^2 | \alpha(\beta), q \rangle\rangle \right|_{q^{max}} = \frac{3\sqrt{3}\hbar^3 \omega g^2}{32J^2} = \hbar\omega \mathcal{O}\left(\frac{\hbar^2 g^2}{J^2}\right). \quad (3.16)$$

Die Terme (3.11) - (3.13) sind also, wie erwartet, allesamt bei einem kleinen Verhältnis $\hbar g/J \ll 1$ gegenüber $\hbar\omega$ beziehungsweise $\sqrt{\hbar\omega}$ zu vernachlässigen.

Vergleich der exakten mit den adiabatischen Energieniveaus

Im folgenden sollen obige Überlegungen und Argumentationen anhand von numerischen Ergebnissen überprüft werden. Dazu vergleichen wir die Verläufe der Energieniveaus mit positivem Austauschigenwert in Abhängigkeit von J respektive g mit den Verläufen der adiabatisch genäherten Niveaus mit positivem Austauschigenwert.³ Die Zustände mit negativem Austauschigenwert verhalten sich qualitativ genauso, so daß sie hier nicht extra diskutiert werden müssen. Die Abbildungen 3.4 a) und b) sowie c) und d) zeigen jeweils die exakten Energieniveaus und die Energieniveaus in der adiabatischen Näherung. Man erkennt bei den adiabatischen Energieniveaus die beiden getrennten Folgen steigender beziehungsweise fallender Niveaus, die bekanntlich von den beiden unterschiedlichen adiabatischen Potentialen herrühren. Diese beiden Folgen schneiden sich, wohingegen die exakten Energieniveaus an diesen Schnittstellen vermiedene Kreuzungen zeigen. Wie erwartet versagt in diesen Schnittstellen die adiabatische Näherung. Man erkennt weiter: Je kleiner das Verhältnis $\hbar g/J$ ist, desto

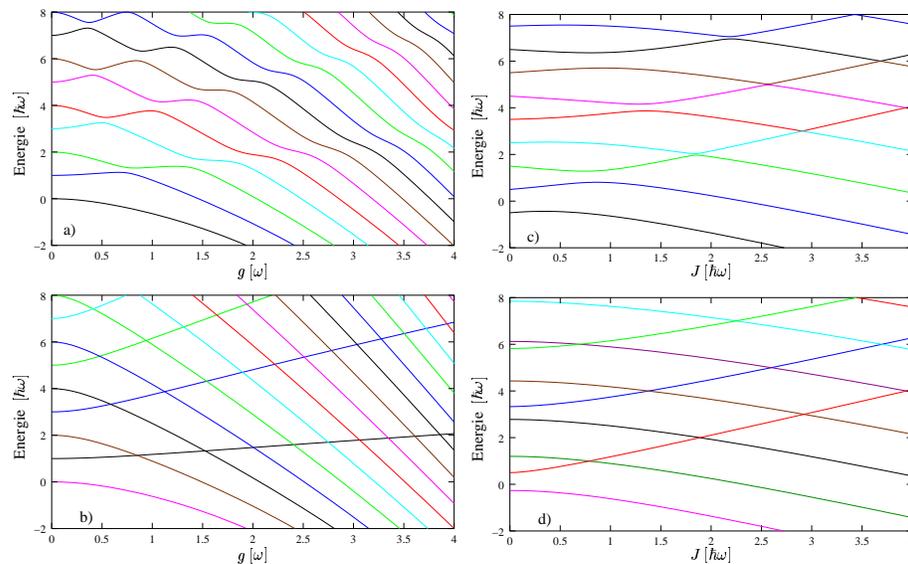


Abbildung 3.4: Vergleich der exakten mit den adiabatischen Energieniveaus für positivem Austauschigenwert: a) exakt in Abhängigkeit von g , b) adiabatisch in Abhängigkeit von g . J ist jeweils gleich $\hbar\omega$. c) exakt in Abhängigkeit von J , d) adiabatisch in Abhängigkeit von J . g ist jeweils gleich ω .

näher kommen sich die exakten Energieniveaus in den vermiedenen Kreuzungen und umso besser ist also die adiabatische Näherung, bei der ja diese vermiedenen Kreuzungen richtige Kreuzungen sind. Bei einem großen Verhältnis $\hbar g/J$ sind die vermiedenen Kreuzungen kaum noch als solche zu erkennen, da sich die Niveaus sehr stark abstoßen, und demzufolge ist hier auch die adiabatische Näherung nicht mehr gut. Man sieht also tatsächlich, daß die adiabatische Näherung umso besser ist, je kleiner das Verhältnis $\hbar g/J$ ist. Energetisch betrachtet ergibt sich folgendes Bild: Die Energieniveaus, die

³Wie in Kapitel 3.2 erläutert, haben die ungeraden Lösungen des unteren adiabatischen Potentials und die geraden Lösungen des oberen adiabatischen Potentials einen positiven Austauschigenwert. In den Abbildungen 3.4 b) und 3.4 d) sind also jeweils diese adiabatischen Niveaus gezeichnet.

energetisch unterhalb des oberen adiabatischen Potential liegen, also Energien kleiner als $J - 1/2 \hbar\omega$ haben, werden durch die adiabatische Näherung sehr gut wiedergegeben. Dies ist auch zu erwarten, da die entsprechenden adiabatischen Niveaus logischerweise keine Entartung mit Niveaus des oberen adiabatischen Potentials aufweisen können. Somit kommt es bei den exakten Niveaus zu keinerlei vermiedenen Kreuzungen, und die exakten Niveaus folgen einfach den adiabatischen. Bei Energien größer als $J - 1/2 \hbar\omega$ kommt es aber zu Entartungen; die exakten Niveaus zeigen vermiedene Kreuzungen. Je größer die Energie nun wird, desto dichter liegen die vermiedenen Kreuzungen. Die adiabatische Näherung ist also im Limes großer Energien keine gute Näherung mehr, denn, wie bereits dargestellt, versagt die adiabatische Näherung in den vermiedenen Kreuzungen.

3.3.1 Diabatische Basis und Potentiale, Landau-Zener-Modell

In diesem Abschnitt soll noch einmal unter einem etwas anderen Blickwinkel untersucht werden, wann die adiabatische Näherung gut ist. Dies wird die Ergebnisse des vorigen Abschnitts auf sehr viel elegantere Weise bestätigen.

Wir gehen über zu einer zeitabhängigen Betrachtungsweise: Die Dynamik des harmonischen Oszillators beschreiben wir nicht länger quantenmechanisch, sondern betrachten die Schwingungskordinate als klassische, zeitabhängige Größe $q(t)$.⁴ Für die Dynamik des Zwei-Niveausystems ist nun die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad (3.17)$$

mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{1}{2}\omega^2 q^2(t) - \sqrt{\hbar\omega} g q(t) \sigma_z}_{\hat{H}_0} + \underbrace{J \sigma_x}_{\hat{V}} \quad (3.18)$$

zu lösen. Dabei haben wir in \hat{H} den konstanten Energieanteil $1/2 \hbar\omega$ weggelassen, da er durch eine einfache Phasentransformation von $|\psi\rangle$ zum Verschwinden gebracht werden kann. \hat{H}_0 wird trivialerweise durch die Eigenzustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ von σ_z diagonalisiert. Sie bilden die diabatische Basis.⁵ Der Operator \hat{V} beschreibt Übergänge innerhalb dieser Basis, denn ist gilt:

$$\hat{V}|1\rangle = J|2\rangle, \quad (3.19)$$

$$\hat{V}|2\rangle = J|1\rangle. \quad (3.20)$$

⁴Diese Näherung ist nur zulässig, wenn die Schwingungsenergie sehr viel größer als die Zwei-Niveau-Energie ist und somit klassisch betrachtet werden kann. Wie genau der Übergang von der rein quantenmechanischen zeitunabhängigen Schrödingergleichung zur gemischt klassisch-quantenmechanischen zeitabhängigen Schrödingergleichung funktioniert, d.h. welche Näherungen hierfür nötig sind, damit beschäftigt sich Kapitel 7.

⁵Die diabatische Basis ist im Gegensatz zu der adiabatischen Basis nicht eindeutig definiert. Sie ist lediglich dadurch festgelegt, daß das nichtadiabatische Kopplungsmatrixelement (NACME) $\langle\langle \phi_1 | \frac{d}{dq} | \phi_2 \rangle\rangle$ - wenn ϕ_i die diabatische Basis bezeichnet - so klein wie möglich ist [30]. Dies ist bei der Basis $|1\rangle, |2\rangle$ trivial erfüllt, denn das NACME ist hier Null, da die Basis unabhängig von q ist. Eine ebenso triviale diabatische Basis ist damit beispielsweise durch Eigenzustände von σ_x gegeben. Die zugehörigen diabatischen Potentiale, die Diagonalelemente von \hat{H} in dieser Basis, sind jedoch dann zwei vertikal gegeneinander verschobene Oszillatoren ohne Schnittpunkt. Für unsere Betrachtungen, die wir hier anstellen möchten, sind sie nicht zu gebrauchen.

Die Eigenenergien von \hat{H}_0 , die sogenannten diabatischen Potentiale, lauten:

$$V_1(q) = \frac{1}{2}\omega^2 q^2 - \sqrt{\hbar\omega} g q, \quad (3.21)$$

$$V_2(q) = \frac{1}{2}\omega^2 q^2 + \sqrt{\hbar\omega} g q. \quad (3.22)$$

In Abbildung 3.5 sind diese Potentiale zusammen mit den adiabatischen Potentialen dargestellt. Die diabatischen Potentiale sind zwei gegeneinander verschobene harmonische Potentiale, die sich an der Stelle $q = 0$, an der die adiabatischen Potentiale vermiedene Kreuzungen zeigen, schneiden.

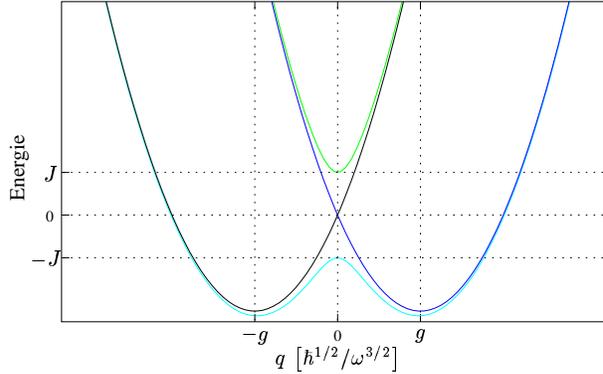


Abbildung 3.5: Die diabatischen und adiabatischen Potentiale: Die Diabaten schneiden sich bei $q = 0$, wohingegen die Adiabaten hier eine vermiedene Kreuzung zeigen.

Wir möchten nun die Frage klären, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß das Zwei-Niveau-System, das sich anfänglich im Zustand $|2\rangle$, beschrieben durch das linke diabatische Potential, befinden möge, in den Zustand $|1\rangle$, beschrieben durch das rechte diabatische Potential, übergeht, wenn die Schwingungskordinate q die Schnittstelle der Potentiale passiert. Anders formuliert: Wir möchten wissen, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß das Zwei-Niveau-System in dem Moment, in dem die klassische Schwingungskordinate die Stelle $q = 0$ überquert, der adiabatischen Potentialkurve folgt. Dazu schreiben wir für einen allgemeinen Zwei-Niveau-Zustand

$$|\psi\rangle = a_1(t) |1\rangle + a_2(t) |2\rangle \quad (3.23)$$

mit zeitabhängigen Koeffizienten $a_1(t)$ und $a_2(t)$, für die natürlich

$$|a_1(t)|^2 + |a_2(t)|^2 = 1 \quad (3.24)$$

gilt. Gehen wir mit (3.23) in die zeitabhängige Schrödingergleichung (3.17) und projizieren auf $|1\rangle$ beziehungsweise $|2\rangle$, so erhalten wir gekoppelte Differentialgleichungen für $a_1(t)$ und $a_2(t)$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_1(t) = \left(\frac{1}{2}\omega^2 q^2(t) - \sqrt{\hbar\omega} g q(t) \right) a_1(t) + J a_2(t), \quad (3.25)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_2(t) = \left(\frac{1}{2}\omega^2 q^2(t) + \sqrt{\hbar\omega} g q(t) \right) a_2(t) + J a_1(t). \quad (3.26)$$

Für den Übergang ist nur die unmittelbare Umgebung der Schnittstelle von Bedeutung. Wir linearisieren daher die diabatischen Potentiale an dieser Stelle und ersetzen die Ableitung nach t durch die Ableitung nach q :

$$\frac{d}{dt} = \frac{dq}{dt} \frac{d}{dq} \equiv v \frac{d}{dq}, \quad (3.27)$$

wobei v die (klassische) Geschwindigkeit der Kernschwingung ist. Die Gleichungen (3.25) und (3.26) lauten damit

$$i\hbar v \frac{d}{dq} a_1(q) = -\sqrt{\hbar\omega} g q a_1(q) + J a_2(q), \quad (3.28)$$

$$i\hbar v \frac{d}{dq} a_2(q) = \sqrt{\hbar\omega} g q a_2(q) + J a_1(q). \quad (3.29)$$

Diese Gleichungen können auf eine Gleichung zweiter Ordnung zurückgeführt und nach der Methode von Laplace gelöst werden. Für unser Problem lauten die Anfangsbedingungen $a_2(-\infty) = 1$ und $a_1(-\infty) = 0$. Die Lösungen lauten damit [32, 33]

$$|a_2(+\infty)|^2 = \exp\left(-\frac{\pi J^2}{\hbar^{3/2} \omega^{1/2} v g}\right), \quad (3.30)$$

$$|a_1(+\infty)|^2 = 1 - \exp\left(-\frac{\pi J^2}{\hbar^{3/2} \omega^{1/2} v g}\right). \quad (3.31)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Übergang stattfindet, ist durch $|a_1(+\infty)|^2$ gegeben. Wenn aber dieser Übergang stattfindet, folgt das Zwei-Niveau-System praktisch den diabatischen Potentialkurven. Die Größe dieser Wahrscheinlichkeit gibt also Aufschluß darüber, ob die Bewegung adiabatisch oder diabatisch verläuft. Wir stellen wiederum fest, daß die Bewegung für großes $J/\hbar\omega$, kleines g/ω und kleines $v/\sqrt{\hbar\omega}$ adiabatisch ist. Eine kleine Geschwindigkeit bedeutet aber eine geringe Energie. Somit werden die Ergebnisse des vorigen Abschnittes bestätigt.

Bemerkungen

Das hier betrachtete Problem stammt eigentlich aus der Molekülphysik. Hier kann es vorkommen, daß Moleküle spontan zerfallen, wenn ein gebundener Zustand eines diabatischen Potentials mit einem Kontinuumszustand eines anderen diabatischen Potentials über eine Schnittstelle koppelt (Prädissoziation). Man kann dann nach der Zerfallswahrscheinlichkeit fragen und erhält dieselben Gleichungen wie wir. Die ersten, die diese Rechnungen durchführten, waren L. Landau [31] und C. Zener [32], nach denen das Ergebnis Landau-Zener-Modell genannt wird. Eine sehr schöne Darstellung findet sich in [33]. Eine etwas andere Herangehensweise an das Problem über semiklassische Anschlußformeln findet sich in Kapitel 3.2. von [34].

3.3.2 Hochenergie-Limes

Im vorigen Abschnitt haben wir gesehen, daß im Grenzfall hoher Energien die adiabatische Näherung zunehmend schlecht und die Dynamik des Jaynes-Cummings-Modells diabatisch wird. Dann sollten auch die Eigenenergien des Jaynes-Cummings-Modells in sehr guter Näherung durch die Eigenenergien der beiden diabatischen Potentiale (3.21)

und (3.22) gegeben sein. Diese Eigenenergien sind die von verschobenen harmonischen Oszillatoren, denn wir können schreiben

$$V_1(q) = \frac{1}{2}\omega^2 \left(q - \frac{\hbar^{1/2}g}{\omega^{3/2}} \right)^2 - \frac{\hbar g^2}{2\omega} - \frac{1}{2}\hbar\omega, \quad (3.32)$$

$$V_2(q) = \frac{1}{2}\omega^2 \left(q + \frac{\hbar^{1/2}g}{\omega^{3/2}} \right)^2 - \frac{\hbar g^2}{2\omega} - \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (3.33)$$

Dabei haben wir den im vorigen Abschnitt weggelassenen konstanten Energieanteil $1/2 \hbar\omega$ wieder hinzugefügt, um die diabatischen Energien mit den exakten Energien vergleichen zu können. Die beiden diabatischen Potentiale (3.32) und (3.33) haben dieselben Eigenenergien E_n , und zwar gilt

$$E_n = n\hbar\omega - \frac{\hbar g^2}{2\omega}. \quad (3.34)$$

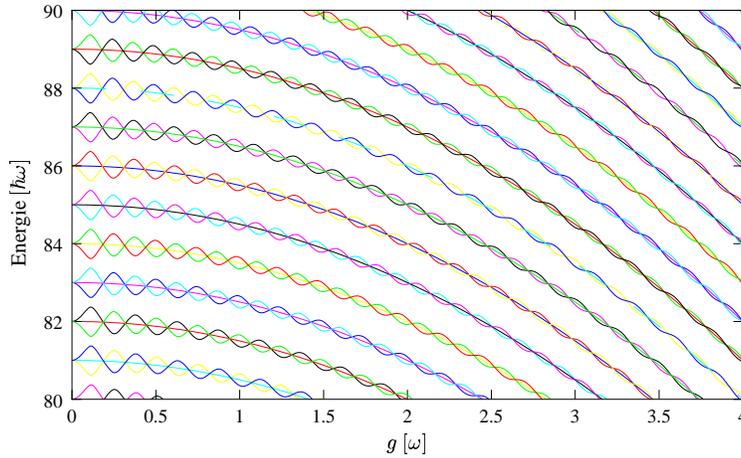


Abbildung 3.6: Die diabatischen und exakten Energieniveaus in Abhängigkeit von g bei hohen Anregungen und $J = \hbar\omega$. Die exakten Energieniveaus schlängeln sich um die diabatischen Energieniveaus, so daß diese den mittleren Verlauf der exakten Niveaus widerspiegeln.

In Abbildung 3.6 sind die exakten Energieniveaus des Jaynes-Cummings-Operators sowohl zu negativem als auch zu positivem Austauschwert zusammen mit den diabatischen Energieniveaus (3.34) für hohe Anregungszahlen ($n \geq 80$) gezeichnet. J ist hierbei gleich $\hbar\omega$ gewählt. Die exakten Niveaus schlängeln sich um die diabatischen Niveaus, so daß die diabatischen Energien praktisch den mittleren Verlauf der exakten Niveaus wiedergeben. Die Abweichungen der exakten Niveaus von den diabatischen werden mit steigenden Werten von g immer geringer; darüberhinaus werden mit wachsender Energie die Oszillationen der exakten Energieniveaus immer hochfrequenter.⁶ Beides ist nach dem vorigen Abschnitt auch zu erwarten, denn je größer g

⁶Man sieht dies deutlich, wenn man Abbildung 3.6 beispielsweise mit Abbildung 3.4 a) vergleicht. Man beachte jedoch, daß in Abbildung 3.4 a) nur die Energieniveaus mit positivem Austauschwert gezeichnet sind.

und je größer die Energie wird, umso diabatischer wird die Bewegung. Die adiabatische Beschreibung ist hier keine gute Beschreibung mehr. Im Grenzfall $J \rightarrow 0$ sind die Energien (3.34) die exakten Eigenenergien des Jaynes-Cummings-Operators, und die diabatische Beschreibung ist exakt.

Der hier betrachtete Hochenergie-Limes stellt gewissermaßen eine Vorstufe zum klassischen Grenzfall dar. Im klassischen Grenzfall, wie wir ihn in Kapitel 7 im Zusammenhang mit der Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung betrachten werden, sind die Eigenenergien des Jaynes-Cummings-Operators einfach durch die Eigenwerte des unverschobenen harmonischen Oszillators gegeben. Man erhält diese Energieniveaus, indem man ausgehend von den diabatischen Energien (3.34) den Teil $\hbar g^2/2\omega$ gegenüber $n\hbar\omega$ vernachlässigt, was im klassischen Limes $n \rightarrow \infty$ natürlich zulässig ist.

Kapitel 4

Das Modell des molekularen Dimers

In diesem Kapitel stellen wir ein Modell für ein molekulares, nicht-kovalent gebundenes Dimer vor. Dieses Modell ist in der Literatur unter dem Namen Vibrations-Kopplungsmodell bekannt. Es wurde erstmals Ende der 50er Anfang der 60er Jahre von Simpson und Peterson [35], Witkowski und Moffitt [36], Fulton und Gouterman [37] sowie Merrifield [38] entwickelt und untersucht. Ist in diesem Vibrations-Kopplungs-Modell das Dimer aus zwei identischen Monomeren aufgebaut, so führt dies auf den Jaynes-Cummings-Operator. Wir diskutieren ferner die Bedeutung des Austauschoperators \mathcal{A}_{12} , dessen Name im Zusammenhang mit dem symmetrischen Dimer verständlich wird.

4.1 Der Dimer-Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator für ein molekulares Dimer lautet

$$\begin{aligned} H &= H_{el}^{(1)} + H_{el}^{(2)} + V_{el-el}^{(12)} + T_{nuc}^{(1)} + T_{nuc}^{(2)} + V_{nuc-nuc}^{(1)} + V_{nuc-nuc}^{(2)} \\ &\equiv H_{el} + H_{nuc}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

$H_{el}^{(m)}$ beinhaltet alle internen elektronischen Beiträge von Monomer m ($m = 1, 2$), $V_{el-el}^{(12)}$ die Coulombwechselwirkung von Elektronen unterschiedlicher Monomere. $T_{nuc}^{(m)}$ beschreibt die kinetische Energie, $V_{nuc-nuc}^{(m)}$ die Coulombwechselwirkung der Kerne in Monomer m . Wir gehen weiterhin davon aus, daß die Kern-Kern-Wechselwirkung von Kernen unterschiedlicher Monomere aufgrund der abschirmenden Wirkung der Elektronenhülle vernachlässigt werden kann, ebenso wie die Kern-Elektron-Wechselwirkung von Kernen und Elektronen unterschiedlicher Monomere. Desweiteren bleibe der Schwerpunktsabstand der Monomere konstant.

In Experimenten, bei denen Dimerspektren gemessen werden, befinden sich zudem die Dimere in Lösung. Um also die theoretischen Ergebnisse mit Experimenten vergleichen zu können, müsste man eigentlich Umgebungseinflüsse, d.h. Lösungsmittel-einflüsse, im Hamiltonoperator (4.1) berücksichtigen. Im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigen wir jedoch diese Einflüsse, um in einem ersten Schritt zunächst einmal die reine, vom Dimer stammende Dynamik zu verstehen. Es wird sich in Abschnitt 5.5, in dem wir unsere theoretischen Ergebnisse mit Experimenten vergleichen, dennoch

herausstellen, daß unser Modell auch ohne die explizite Modellierung von Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel brauchbare Ergebnisse liefert, wenn man die erhaltenen Linienspektren mit einer Gaußverteilung faltet und so die Lösungsmittelleffekte phänomenologisch berücksichtigt.

Für das weitere ist es notwendig, Koordinaten zu spezifizieren. Wir bezeichnen die gesamten Kernkoordinaten von Monomer m mit R_m ,

$$R_m = (\vec{R}_m^1, \dots, \vec{R}_m^i, \dots), \quad (4.2)$$

wobei \vec{R}_m^i der Ortsvektor des i -ten Kerns von Monomer m ist. Die Elektronenkoordinaten bezeichnen wir entsprechend mit r_m ,

$$r_m = (\vec{r}_m^1, \dots, \vec{r}_m^i, \dots), \quad (4.3)$$

wobei \vec{r}_m^i der Ortsvektor des i -ten Elektrons von Monomer m ist. Der Ursprung des Koordinatensystems liege im Schwerpunkt des entsprechenden Monomers. In Abbildung 4.1 sind diese Koordinaten für ein Monomer dargestellt.

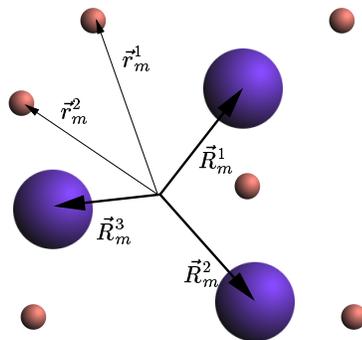


Abbildung 4.1: Die Koordinaten von Monomer m . Die blauen Kugeln symbolisieren die Kerne, die roten die Elektronen. Der Ursprung des Koordinatensystems ist gleichzeitig der Schwerpunkt des Monomers.

Die nachfolgenden Rechnungen in den Abschnitten 4.1, 4.1.1 und 4.2 folgen im wesentlichen [39]: Wir nutzen die durch nachstehende Gleichung definierte adiabatische Basis

$$H_{el}^{(m)} \phi_{ma}(r_m, R_m) = \epsilon_{ma}(R_m) \phi_{ma}(r_m, R_m). \quad (4.4)$$

Dabei betrachten wir im einfachsten Fall neben dem elektronischen Grundzustand nur den ersten angeregten elektronischen Zustand. So eine Einschränkung ist möglich, wenn die elektronische Übergangsenergie zwischen diesen beiden Zuständen bei beiden Monomeren in etwa gleich und die höher angeregten Zustände energetisch weit vom ersten angeregten Zustand entfernt sind. Letzteres ist bei vielen organischen Farbstoffen der Fall. Wir bezeichnen den Grundzustand mit dem Index g , den ersten angeregten Zustand mit dem Index e .

$$\Rightarrow a \in \{e, g\} \quad (4.5)$$

Wir beschränken uns ferner auf den Fall, daß kein Ladungstransfer zwischen den Monomeren stattfindet. Man nennt die möglichen Anregungszustände nach den Arbei-

ten von Frenkel [40, 41] Frenkel-Exzitonen. Die Elektronen sind dann praktisch unterscheidbar¹, da sie an ihren jeweiligen Monomeren lokalisiert sind, und man muß die Wellenfunktionen nicht vollständig antisymmetrisieren. Daher können wir für die Vollständigkeitsrelation schreiben

$$\begin{aligned} \mathbb{1} &= \sum_{a,b} |\phi_{1a}, \phi_{2b}\rangle \langle \phi_{1a}, \phi_{2b}| \\ &= \sum_{a,b} |\phi_{1a}\rangle \langle \phi_{1a}| \otimes |\phi_{2b}\rangle \langle \phi_{2b}|, \end{aligned} \quad (4.6)$$

und der elektronische Anteil des Hamiltonoperators (4.1) lautet damit

$$\begin{aligned} H_{el} &= \sum_{m=1}^2 \sum_a \epsilon_{ma} |\phi_{ma}\rangle \langle \phi_{ma}| \otimes \mathbb{1}_{n \neq m} + \\ &\quad \sum_{a,b,c,d} |\phi_{1a}, \phi_{2b}\rangle \langle \langle \phi_{1a}, \phi_{2b} | V_{el-el}^{(12)} | \phi_{1c}, \phi_{2d} \rangle \rangle \langle \phi_{1c}, \phi_{2d}|. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Hier und im folgenden bezeichnet $\langle \langle \rangle \rangle$ die Integration über die elektronischen Koordinaten, wohingegen mit $\langle \rangle$ die Integration über die Kernkoordinaten gemeint ist.

Die in Gleichung (4.7) auftretenden Übergangsmatrixelemente

$$J(a, b, c, d) \equiv \langle \langle \phi_{1a}, \phi_{2b} | V_{el-el}^{(12)} | \phi_{1c}, \phi_{2d} \rangle \rangle \quad (4.8)$$

beschreiben, wie in [39] ausführlich diskutiert, unterschiedliche Wechselwirkungsprozesse: Die Übergangsmatrixelemente $J(g, g, g, g)$, $J(e, e, e, e)$, $J(g, e, e, g)$ und $J(e, g, g, e)$ stellen die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den neutralen Molekülen dar. Falls die Dipol- und höheren Momente gering sind, kann man diese Terme vernachlässigen. Die Matrixelemente $J(e, g, g, g)$, $J(g, g, g, e)$, $J(g, e, e, e)$ und $J(e, e, e, g)$ beschreiben Übergänge innerhalb eines Monomers, wobei das andere Monomer in seinem elektronischen Zustand verharrt. Diese Prozesse sind ebenso wie die gleichzeitige An- beziehungsweise Abregung der beiden Monomere, beschrieben durch die Elemente $J(e, e, g, g)$ und $J(g, g, e, e)$, nicht energieerhaltend. Daher ist ihr Beitrag in jeder Ordnung Störungstheorie zu vernachlässigen. Man nennt diese Näherung Heitler-London-Näherung. Die einzigen Prozesse, die wir in Gleichung (4.7) berücksichtigen, sind diejenigen, bei denen ein Monomer elektronisch angeregt wird bei gleichzeitiger Abregung des anderen. Diese Prozesse werden durch die Matrixelemente $J(e, g, g, e)$ und $J(g, e, e, g)$ beschrieben. Für den Fall reeller elektronischer Wellenfunktionen sind die beiden Matrixelemente gleich, und wir bezeichnen sie im folgenden schlicht mit J . Aus Gleichung (4.7) wird dann

$$\begin{aligned} H_{el} &= \sum_{m=1}^2 \sum_a \epsilon_{ma} |\phi_{ma}\rangle \langle \phi_{ma}| \otimes \mathbb{1}_{n \neq m} \\ &\quad + J (|\phi_{1g}, \phi_{2e}\rangle \langle \phi_{1e}, \phi_{2g}| + |\phi_{1g}, \phi_{2e}\rangle \langle \phi_{1e}, \phi_{2g}|). \end{aligned} \quad (4.9)$$

4.1.1 Die Dipol-Dipol-Kopplung J

Nehmen wir an, die Wellenfunktionen der Monomere überschneiden sich nicht, d.h. der Abstand der Monomere sei viel größer als der Aufenthaltsbereich der Elektronen²

¹Die Unterscheidbarkeit der Elektronen wurde (implizit) schon beim Aufstellen des Hamiltonoperators (4.1) angenommen, indem die Wechselwirkung der Elektronen von Monomer 1 mit den Kernen von Monomer 2 und umgekehrt vernachlässigt wurde.

²Gemeint ist hier eigentlich der Träger der elektronischen Wellenfunktionen.

eines Monomers. Dann kann man für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung $V_{el-el}^{(12)}$ eine Multipolentwicklung durchführen. Es gilt zunächst einmal

$$V_{el-el}^{(12)} = \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{R} + \vec{r}_1^j - \vec{r}_2^i|}, \quad (4.10)$$

wobei \vec{R} den Verbindungsvektor der Schwerpunkte der beiden Monomere und \vec{r}_m^j die Koordinaten des j -ten Elektrons im Monomer m bezeichnet. e ist die Elektronenladung. Wir führen die Abkürzung $\vec{r}_1^j - \vec{r}_2^i = \vec{r}$ ein und schreiben

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}|} &\approx \frac{1}{|\vec{R}|} + \vec{r} \cdot \nabla_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{R}|} + \frac{1}{2} (\vec{r} \cdot \nabla_{\vec{R}}) (\vec{r} \cdot \nabla_{\vec{R}}) \frac{1}{|\vec{R}|} \\ &= \frac{1}{|\vec{R}|} - \frac{\vec{r} \cdot \vec{R}}{|\vec{R}|^3} - \frac{1}{2} \frac{\vec{r}^2}{|\vec{R}|^3} + \frac{3}{2} \frac{(\vec{r} \cdot \vec{R})^2}{|\vec{R}|^5}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Errechnet man mit diesem Ausdruck nun J , so erhält man

$$J = \frac{\vec{d}_1 \cdot \vec{d}_2}{|\vec{R}|^3} - 3 \frac{(\vec{R} \cdot \vec{d}_1)(\vec{R} \cdot \vec{d}_2)}{|\vec{R}|^5}, \quad (4.12)$$

wobei \vec{d}_m das Dipolübergangsmatrixelement von Monomer m

$$\vec{d}_m = \langle \langle \phi_{me} | \vec{\mu}_m | \phi_{mg} \rangle \rangle \quad (4.13)$$

und $\vec{\mu}_m$ den Dipoloperator von Monomer m bezeichnet:

$$\vec{\mu}_m = \sum_j e \vec{r}_m^j. \quad (4.14)$$

Wir stellen fest, daß die Dipol-Dipol-Kopplung J sowohl positiv als auch negativ sein kann. Nehmen wir beispielsweise an, daß die Dipolübergangsmatrixelemente parallel zueinander stehen und den Winkel γ mit \vec{R} einschließen, so ist

$$J = \frac{|\vec{d}_1||\vec{d}_2|}{|\vec{R}|^3} (1 - 3 \cos^2 \gamma), \quad (4.15)$$

und wenn γ kleiner als 54,7 Grad ist, ist J negativ. Wir werden jedoch in Abschnitt 4.3 sehen, daß wir uns in unseren Rechnungen auf positive Werte von J beschränken können. Beim Vergleich mit experimentellen Daten in Abschnitt 5.5 wird sich herausstellen, daß typische Werte für J im meV -Bereich liegen.

Im Gegensatz zu [39] nehmen wir, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, an, daß der Schwerpunktabstand $|\vec{R}|$ der Monomere konstant bleibe, und vernachlässigen die als gering angenommene Kernkoordinatenabhängigkeit von \vec{d}_m , so daß also J nicht von der Kerndynamik beeinflusst wird. Man kann sich diese Dipol-Dipol-Kopplung in einem einfachen Bild nun so vorstellen: Anfänglich ist ein Monomer - beispielsweise durch ein externes Laserfeld - angeregt. Dieses Monomer strahlt nun ein Photon aus, welches vom zweiten Monomer absorbiert wird. Dieses zweite Monomer kann nun seinerseits wiederum ein Photon ausstrahlen, was wieder vom ersten Monomer absorbiert wird. So wechselt also die Anregung von einem Monomer zum anderen, solange man keine Dissipation berücksichtigt. Eine knappe quantitative Behandlung dieses Energietransferprozesses findet sich in Abschnitt 4.2.1.

4.2 Das Ein-Exziton-Modell

Wir beschränken uns auf ein Ein-Exziton-Modell, d.h. der Fall, daß beide Monomere elektronisch angeregt sind, wird nicht berücksichtigt, denn wir möchten uns in Kapitel 5 beim Absorptionsspektrum *Ein-Photon-Übergänge* anschauen. Nach Einführung neuer Bezeichnungen

$$\begin{aligned}
 |0\rangle &\equiv |\phi_{1g}, \phi_{2g}\rangle & P_0 &= |0\rangle\langle 0| \\
 |1\rangle &\equiv |\phi_{1e}, \phi_{2g}\rangle & P_e &= |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| \\
 |2\rangle &\equiv |\phi_{1g}, \phi_{2e}\rangle & &
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

können wir für den elektronischen Anteil des Hamiltonoperators (4.1) schreiben

$$\begin{aligned}
 H_{el} &= [\epsilon_{1g} + \epsilon_{2g}] P_0 + [(\epsilon_{1e} + \epsilon_{2g}) |1\rangle\langle 1| \\
 &\quad + (\epsilon_{1g} + \epsilon_{2e}) |2\rangle\langle 2| + J(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|)] P_e.
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Der gesamte Hamiltonoperator (4.1) lautet nun mit diesen Bezeichnungen

$$\begin{aligned}
 H &= \left[T_{nuc}^{(1)} + T_{nuc}^{(2)} + \epsilon_{1g} + \epsilon_{2g} + V_{nuc-nuc}^{(1)} + V_{nuc-nuc}^{(2)} \right] P_0 \\
 &\quad + \left[T_{nuc}^{(1)} + T_{nuc}^{(2)} + V_{nuc-nuc}^{(1)} + V_{nuc-nuc}^{(2)} + (\epsilon_{1e} + \epsilon_{2g}) |1\rangle\langle 1| \right. \\
 &\quad \left. + (\epsilon_{1g} + \epsilon_{2e}) |2\rangle\langle 2| + J(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|) \right] P_e \\
 &\equiv H^{(0)} P_0 + H^{(e)} P_e.
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Es ist hier zu beachten, daß die Projektoren P_0 und P_e eigentlich von den Kernkoordinaten abhängen. Die Operatoren $T_{nuc}^{(1)}$ und $T_{nuc}^{(2)}$ wirken also auch auf diese beiden Projektoren. Im Rahmen der adiabatischen Näherung werden die entsprechenden Terme vernachlässigt. Formal kommt man hier also zur adiabatischen Näherung, indem man die Kernkoordinatenabhängigkeit von P_0 und P_e ignoriert und P_0 und P_e als reine Projektoren auf die Zustände 'beide Monomere im elektronischen Grundzustand' beziehungsweise 'ein Monomer elektronisch angeregt' betrachtet. $H^{(0)}$ und $H^{(e)}$ sind dann einfach die Hamiltonoperatoren für die Kernbewegung in den entsprechenden Zuständen. Schauen wir uns zunächst $H^{(0)}$, den Kern-Hamiltonoperator für den Fall, daß beide Monomere im elektronischen Grundzustand sind, an: Wir nehmen eine harmonische Bewegung der Kerne an und schreiben nach Einführung von Normalkoordinaten $q_m^{(\xi)}$ für die adiabatischen Potentiale der Monomere im Grundzustand:

$$V_{mg}(q_m^{(\xi)}) := \epsilon_{mg} + V_{nuc-nuc}^{(m)} = \sum_{\xi} \frac{1}{2} \omega_m^{(\xi) 2} q_m^{(\xi) 2}. \tag{4.19}$$

Dabei liegen die Schwingungsfrequenzen $\omega_m^{(\xi)}$ üblicherweise im infraroten Bereich. $H^{(0)}$ lautet somit in der harmonischen Näherung:

$$H^{(0)} = \sum_{m=1}^2 \sum_{\xi} \frac{P_m^{(\xi) 2}}{2} + \frac{1}{2} \omega_m^{(\xi) 2} q_m^{(\xi) 2}. \tag{4.20}$$

Dabei sind die $P_m^{(\xi)}$ die zu den Normalkoordinaten konjugierten Impulse. Wir nehmen an, daß die jeweilige Kerndynamik der beiden Monomere im Grund- und angeregten

Zustand gleich ist, d.h. daß die als harmonisch angenommenen adiabatischen Potentiale durch dieselben Normalkoordinaten $q_m^{(\xi)}$ und Frequenzen $\omega_m^{(\xi)}$ bestimmt und lediglich die Gleichgewichtslagen unterschiedlich sind. In Abbildung 4.2 sind die beiden adiabatischen Potentiale des Monomers m für den Fall dargestellt, daß man nur eine Schwingungskordinate, die mit q_m bezeichnet ist, hat.

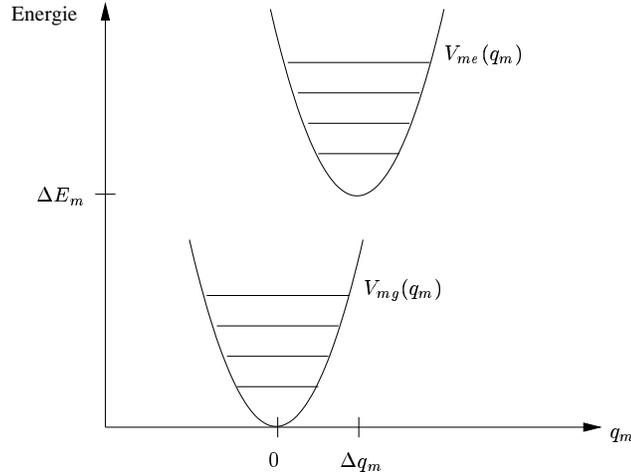


Abbildung 4.2: Die adiabatischen Potentiale des Monomers m : Die Potentiale im Grund- und angeregten Zustand unterscheiden sich lediglich durch einen Energieshift und ihre Gleichgewichtslage.

Wir schreiben also für die adiabatischen Potentiale der Monomere im elektronisch angeregten Zustand, wobei $\Delta q_m^{(\xi)}$ die Gleichgewichtslagen der Potentiale und $\Delta E_m^{(\xi)}$ die Übergangsenergien der Schwingungsgrundzustände im elektronischen Grundzustand zu den Schwingungsgrundzuständen im elektronisch angeregten Zustand bezeichnen (Vgl. Abb. 4.2):

$$\begin{aligned}
 V_{me}(q_m^{(\xi)}) &:= \epsilon_{me} + V_{nuc-nuc}^{(m)} = \sum_{\xi} \left[\frac{1}{2} \omega_m^{(\xi)2} \left(q_m^{(\xi)} - \Delta q_m^{(\xi)} \right)^2 + \Delta E_m^{(\xi)} \right] \\
 &= \sum_{\xi} \left[\frac{1}{2} \omega_m^{(\xi)2} q_m^{(\xi)2} - \omega_m^{(\xi)2} q_m^{(\xi)} \Delta q_m^{(\xi)} + \frac{1}{2} \omega_m^{(\xi)2} \Delta q_m^{(\xi)2} + \Delta E_m^{(\xi)} \right] \\
 &=: \sum_{\xi} \left[\frac{1}{2} \omega_m^{(\xi)2} q_m^{(\xi)2} - \omega_m^{(\xi)2} q_m^{(\xi)} \Delta q_m^{(\xi)} + E_m^{(\xi)} \right]. \quad (4.21)
 \end{aligned}$$

Setzen wir Gleichung (4.21) in Gleichung (4.18) ein, so erhalten wir für $H^{(e)}$

$$\begin{aligned}
 H^{(e)} &= \sum_{m=1}^2 \sum_{\xi} \left[\frac{P_m^{(\xi)2}}{2} + \frac{1}{2} \omega_m^{(\xi)2} q_m^{(\xi)2} + \left(-\omega_m^{(\xi)2} q_m^{(\xi)} \Delta q_m^{(\xi)} + E_m^{(\xi)} \right) |m\rangle \langle m| \right] \\
 &\quad + J (|1\rangle \langle 2| + |2\rangle \langle 1|). \quad (4.22)
 \end{aligned}$$

Eine etwas kompaktere Form erhält dieser Hamiltonoperator, wenn man wie üblich Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren (Gleichungen (2.2 und 2.3)) sowie die Fre-

quenzen $g_m^{(\xi)}$,

$$g_m^{(\xi)} := \frac{\omega_m^{(\xi) 3/2} \Delta q_m^{(\xi)}}{\sqrt{2\hbar}} \quad (4.23)$$

eingführt. Wir werden in Abschnitt 5.5 beim Vergleich mit experimentellen Daten feststellen, daß diese Frequenzen typischerweise im infraroten Bereich liegen. Beschränken wir uns auf nur eine Normalschwingung pro Monomer, so daß die Summation über ξ entfällt, dann lauten die beiden Hamiltonoperatoren $H^{(0)}$ und $H^{(e)}$ aus Gleichung (4.20) beziehungsweise (4.22) damit:

$$H^{(0)} = \hbar\omega_1 c_1^\dagger c_1 + \hbar\omega_2 c_2^\dagger c_2, \quad (4.24)$$

$$H^{(e)} = \hbar\omega_1 c_1^\dagger c_1 + \hbar\omega_2 c_2^\dagger c_2 + [-\hbar g_1 (c_1^\dagger + c_1) + E_1] |1\rangle\langle 1| + [-\hbar g_2 (c_2^\dagger + c_2) + E_2] |2\rangle\langle 2| + J (|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|). \quad (4.25)$$

Beim Schreiben der Gleichungen (4.24) und (4.25) haben wir die Nullpunktenergien der harmonischen Oszillatoren weggelassen, da sie nur additive Konstanten sind.

Bemerkung

Die entsprechenden Hamiltonoperatoren eines einzelnen Monomers lautet in dieser Schreibweise:

$$H^{(0)} = \hbar\omega c^\dagger c, \quad (4.26)$$

$$H^{(e)} = \hbar\omega c^\dagger c - \hbar g (c^\dagger + c) + E. \quad (4.27)$$

4.2.1 Spezialfall: Keine Vibrationen

Nehmen wir der Einfachheit halber einmal an, es gebe keine Vibrationen und die beiden Monomere hätten dieselbe Anregungsenergie E . Dann lautet der Hamiltonoperator (4.25):

$$H^{(e)} = E (|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|) + J (|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|). \quad (4.28)$$

Die Eigenzustände lauten

$$|\Psi_\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle \pm |2\rangle), \quad (4.29)$$

und die zugehörigen Eigenenergien des Problems sind gegeben durch

$$E_\pm = E \pm J. \quad (4.30)$$

Zu Beginn sei die Anregung bei Monomer 1 lokalisiert: $|\Psi(t=0)\rangle = |1\rangle$. Dann befindet sich das Dimer zum Zeitpunkt t im Zustand (Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung)

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \exp(-iH^{(e)}t) |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-iH^{(e)}t) (|\Psi_+\rangle + |\Psi_-\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-iEt) (\exp(-iJt) |\Psi_+\rangle + \exp(iJt) |\Psi_-\rangle). \end{aligned} \quad (4.31)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Anregung zum Zeitpunkt t am Monomer 1 lokalisiert ist, ist gegeben durch

$$\begin{aligned} |\langle 1|\Psi(t)\rangle|^2 &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-iEt) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-iJt) + \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(iJt) \right) \right|^2 \\ &= \cos^2(Jt). \end{aligned} \quad (4.32)$$

Die Anregung oszilliert also, wie am Ende von Abschnitt 4.1.1 kurz skizziert, tatsächlich von einem Monomer zum anderen. Derartige Oszillationen sind in der Literatur unter dem Namen 'Rabi-Oszillationen' bekannt.

4.3 Der Jaynes-Cummings-Operator

Im folgenden beschränken wir uns auf den Fall eines symmetrischen, also aus zwei identischen Monomeren gebildeten Dimers. Dann gilt natürlich

$$\omega_1 = \omega_2 \equiv \omega, \quad (4.33)$$

$$g_1 = g_2 \equiv g \quad (4.34)$$

und

$$E_1 = E_2 \equiv E. \quad (4.35)$$

Wie üblich [11, 2] führen wir Spin-Operatoren

$$\sigma_x = |1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|, \quad (4.36)$$

$$\sigma_z = |1\rangle\langle 1| - |2\rangle\langle 2| \quad (4.37)$$

und neue bosonische Operatoren ein gemäß

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_s + c_r), \quad (4.38)$$

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_s - c_r). \quad (4.39)$$

Physikalisch beschreibt c_s die gemeinsame (gleichphasige) Bewegung der Kerne der beiden Monomere, wohingegen c_r die relative (gegenphasige) Bewegung beschreibt. Man sieht dies, indem man die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren wie in Gleichung (2.2) und (2.3) durch die Phasenraumkoordinaten q_m und P_m ausdrückt:

$$\begin{aligned} c_s &= \left(\frac{\omega \left(\frac{q_1+q_2}{\sqrt{2}} \right) + i \left(\frac{P_1+P_2}{\sqrt{2}} \right)}{\sqrt{2\omega\hbar}} \right) \\ &\equiv \left(\frac{\omega q_s + iP_s}{\sqrt{2\omega\hbar}} \right), \end{aligned} \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned} c_r &= \left(\frac{\omega \left(\frac{q_1-q_2}{\sqrt{2}} \right) + i \left(\frac{P_1-P_2}{\sqrt{2}} \right)}{\sqrt{2\omega\hbar}} \right) \\ &\equiv \left(\frac{\omega q_r + iP_r}{\sqrt{2\omega\hbar}} \right). \end{aligned} \quad (4.41)$$

Entsprechend c_s^\dagger und c_r^\dagger . Die gleichphasige Bewegung tritt trivial schon bei *einem* Monomer auf,³ wirklich neu beim Dimer im Vergleich zum Monomer ist die Relativbewegung.

³Man hat hier nur eine Schwingung, und die ist trivialerweise gleichphasig mit sich selbst.

Setzt man die Gleichungen (4.33) - (4.39) in Gleichung (4.25) ein, so erhält man

$$\begin{aligned}
 H^{(e)} = & \underbrace{J\sigma_x - \frac{\hbar g}{\sqrt{2}}(c_r^\dagger + c_r)\sigma_z + \hbar\omega c_r^\dagger c_r}_{\equiv H_{JC}} \\
 & + \underbrace{E + \hbar\omega c_s^\dagger c_s - \frac{\hbar g}{\sqrt{2}}(c_s^\dagger + c_s)}_{\equiv H_{OS}}. \quad (4.42)
 \end{aligned}$$

Dabei ist H_{JC} der Jaynes-Cummings-Operator, und H_{OS} beschreibt einen verschobenen harmonischen Oszillator (E setzen wir im folgenden Null). Wir sehen nun, daß die Dipol-Dipol-Kopplung J im Jaynes-Cummings-Operator an die Stelle der Übergangsenergie des Zwei-Niveau-Systems bei der allgemeinen Behandlung des Jaynes-Cummings-Operators in Kapitel 2 tritt. Dort hatten wir in Abschnitt 2.1 festgestellt, daß man sich auf positive Übergangsenergien beschränken kann. Daher betrachten wir im weiteren ohne Einschränkung ausschließlich positive Dipol-Dipol-Kopplungen J . Man erkennt in Gleichung (4.42), daß die gegenphasige Schwingung an das aus $|1\rangle$ und $|2\rangle$ gebildete Zwei-Niveau-System koppelt, jedoch nicht die gleichphasige Schwingung. In einem einfachen semiklassischen Bild wird dies klar:

4.4 Semiklassische Deutung

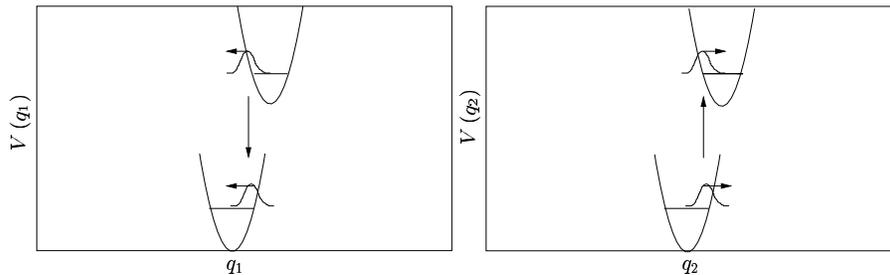


Abbildung 4.3: Die gegenphasige Schwingung koppelt an das Zwei-Niveau-System.

Gezeichnet sind in Abbildung 4.3 die harmonischen Potentiale für die Kernbewegung der beiden Monomere im elektronischen Grund- und elektronisch angeregten Zustand. Im gekoppelten System bedeutet der Zustand $|1\rangle$, daß die Bewegung von q_1 auf der oberen, die von q_2 auf der unteren Potentialfläche stattfindet. Zustand $|2\rangle$ bezeichnet entsprechend den anderen Fall.

In einer semiklassischen Betrachtungsweise denken wir uns Wellenpakete, die in den Potentialen hin- und herschwingen. Nehmen wir an, das System befinde sich im Zustand $|1\rangle$ und die Schwingungsbewegung der Wellenpakete sei gegenphasig. Weiterhin nehmen wir an, bei den möglichen Übergängen handele es sich um klassische Franck-Condon-Übergänge, also um senkrechte Übergänge an Orten, an denen die Impulse gleich sind. Da klassisch gesehen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den (klassischen) Umkehrpunkten am größten ist, nehmen wir also an, daß die Übergänge hier stattfinden. In dem Moment, in dem das Wellenpaket auf der oberen Potentialfläche von

Monomer 1 am linken Umkehrpunkt angelangt ist, hat auch das Wellenpaket von Monomer 2 seinerseits auf der unteren Potentialfläche den rechten Umkehrpunkt erreicht. Unter Einhaltung der Energieerhaltung kann nun ein klassischer Franck-Condon-Übergang stattfinden (in Abbildung 4.3 durch die Pfeile angedeutet), so daß sich das System nun im Zustand $|2\rangle$ befindet. Bei einer gleichphasigen Bewegung sind solche Übergänge nicht möglich. Daher koppelt also die Relativschwingung an das Zwei-Niveau-System, wohingegen die gleichphasige Schwingung entkoppelt.

4.5 Der Austauschoperator

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, kommutiert der Jaynes-Cummings-Operator H_{JC} mit dem Austauschoperator \mathcal{A}_{12} [12], definiert gemäß

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{12} &= \exp\left(i\pi\left(c_r^\dagger c_r - \frac{1}{2}\sigma_x + \frac{1}{2}\right)\right) \\ &= \exp(i\pi c_r^\dagger c_r) \sigma_x \\ &\equiv \mathcal{P} \cdot \sigma_x. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Da \mathcal{A}_{12} trivialerweise auch mit H_{OS} vertauscht, vertauscht \mathcal{A}_{12} also mit $H^{(e)}$ insgesamt.

Der Operator \mathcal{A}_{12} macht nichts anderes, als die Monomere 1 und 2 unter Beibehaltung ihrer Schwingungszustände (in Abbildung 4.4 durch die waagerechten Striche gekennzeichnet) miteinander zu vertauschen.

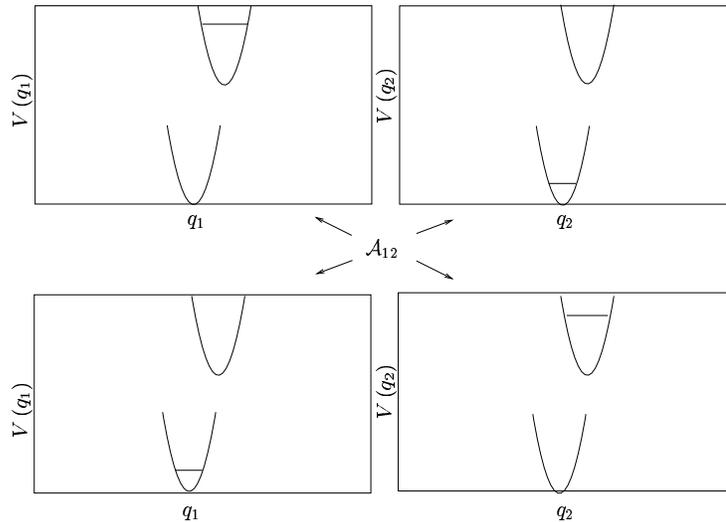


Abbildung 4.4: Der Austauschoperator vertauscht die Monomere 1 und 2.

Formal bedeutet das Vertauschen der beiden Monomere, daß die Indizes von q_1 und q_2 und damit auch die Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ vertauscht werden. Damit wechselt aber die Relativkoordinate $q_r = (q_1 - q_2)/\sqrt{2}$ das Vorzeichen, wohingegen die Schwerpunktkoordinate $q_s = (q_1 + q_2)/\sqrt{2}$ gleich bleibt. Für einen allgemeinen Zustand schreiben

wir

$$|\Psi\rangle = (\chi(q_r)|1\rangle + \kappa(q_r)|2\rangle)\Phi(q_s). \quad (4.44)$$

$\chi(q_r)$ und $\kappa(q_r)$ sind Schwingungszustände der Relativschwingung, $\Phi(q_s)$ ist ein Schwingungszustand der gleichphasigen Schwingung. Beim Anwenden eines Operators, der die Monomere vertauscht, sollten also $\chi(q_r)$ und $\kappa(q_r)$ in $\chi(-q_r)$ respektive $\kappa(-q_r)$ und $|1\rangle$ in $|2\rangle$ und umgekehrt übergehen, wohingegen $\Phi(q_s)$ von dieser Transformation unberührt bleiben sollte. Um einzusehen, daß der Operator \mathcal{A}_{12} genau dies leistet, überzeugen wir uns davon, daß σ_x die Transformation der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ ineinander leistet. Dies ist nach Gleichung (4.36) offensichtlich. Klar ist auch, daß \mathcal{A}_{12} keinen Einfluß auf $\Phi(q_s)$ hat. Es bleibt also lediglich zu zeigen, dass

$$\mathcal{P}f(q_r) = f(-q_r) \quad (4.45)$$

für jede beliebige Testfunktion $f(q_r)$ gilt, \mathcal{P} also der gewöhnliche Paritätsoperator ist. Daß dies gilt, haben wir aber bereits in Abschnitt 2.1 gesehen. Damit ist gezeigt, daß der Austauschoperator \mathcal{A}_{12} die Monomere 1 und 2 vertauscht.

Kapitel 5

Das Dimerabsorptionsspektrum

In diesem Kapitel werden wir Dimerabsorptionsspektren berechnen und interpretieren. Dabei spielt die adiabatische Näherung des Jaynes-Cummings-Modells aus Kapitel 3 eine zentrale Rolle. Darüberhinaus werden wir die Momente des Dimerspektrums analytisch berechnen und die Gültigkeit der sogenannten Summenregeln, die Aussagen über den Zusammenhang dieser Momente mit den Momenten des Monomerspektrums treffen, verifizieren. Schließlich vergleichen wir unsere theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Daten.

5.1 Die Eigenzustände und Eigenenergien des Dimers

Die Eigenzustände des Hamiltonoperators $H^{(e)}$ aus Gleichung (4.42), der die Dynamik des Dimers im elektronisch angeregten Fall beschreibt, sind Produktzustände aus Eigenzuständen des Jaynes-Cummings-Operators H_{JC} und Eigenzuständen des verschobenen Oszillators H_{OS} . Für einen Eigenzustand von $H^{(e)}$ mit definiertem Austauschwert schreiben wir

$$|\Psi_{\pm}^{l,n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\chi_{\pm}^l\rangle|1\rangle \pm \mathcal{P}|\chi_{\pm}^l\rangle|2\rangle) |\Phi^n\rangle. \quad (5.1)$$

Dabei ist $|\Phi^n\rangle$ ein Eigenzustand des verschobenen Oszillators H_{OS} zum Eigenwert $E_{OS}^n = n\hbar\omega - \hbar g^2/2\omega$ ¹, und l numeriert die Eigenzustände des Jaynes-Cummings-Operators mit positivem beziehungsweise negativem Austauschwert durch.

Die Eigenenergien setzen sich als Summe der Eigenenergien des Jaynes-Cummings-Operators und der Eigenenergien des verschobenen harmonischen Oszillators zusammen:

$$\begin{aligned} E_{\pm}^{l,n} &= E_{JC}^{l,\pm} + E_{OS}^n \\ &= E_{JC}^{l,\pm} + n\hbar\omega - \frac{\hbar g^2}{2\omega}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Dabei bezeichnet $E_{JC}^{l,\pm}$ den l -ten Energieeigenwert des Jaynes-Cummings-Operators mit positivem beziehungsweise negativem Austauschwert. Man erhält also das Energiespektrum des molekularen Dimers, indem man auf jeden Energieeigenwert des

¹Der konstante Energieanteil $\hbar g^2/2\omega$ rührt von der Wahl des Energienullpunktes her und hat keine physikalische Bedeutung.

Jaynes-Cummings-Operators eine Serie von Eigenwerten des verschobenen harmonischen Oszillators addiert. In Abbildung 5.1 ist dieser Sachverhalt illustriert: In Abbildung 5.1 a) sind die untersten Eigenwerte des Jaynes-Cummings-Operators mit positivem Austauschwert gezeichnet. In Abbildung 5.1 b) ist das resultierende Dimerenspektrum dargestellt. Es gilt jeweils $g = \omega$. Man erhält die Dimerenergiekurven, indem man die Energiekurven des Jaynes-Cummings-Operators jeweils um $\hbar g^2/2\omega$ absenkt und dann jede Kurve um $n\hbar\omega$, $n = 0, 1, 2, \dots$, nach oben verschiebt. Im Dimerenergie-

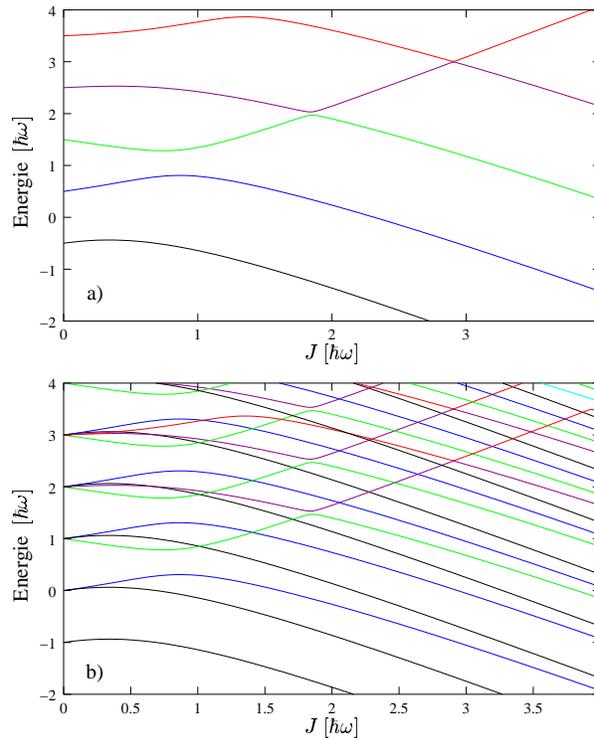


Abbildung 5.1: a) Das Jaynes-Cummings-Energiespektrum und b) das resultierende Dimerenergiespektrum für positiven Austauschwert, wobei $g = \omega$ ist.

spektrum treten anders als im Jaynes-Cummings-Energiespektrum neben vermiedenen Kreuzungen auch echte Kreuzungen auf. Dies liegt daran, daß ein vollständiger Satz kommutierender Observablen beim Dimer aus dem Hamiltonoperator $H^{(e)}$, dem Austauschoperator A_{12} und dem Hamiltonoperator des verschobenen harmonischen Oszillators H_{OS} besteht. Demnach können zwei Niveaus die gleiche Energie und denselben Austauschwert haben, solange die Niveaus zu unterschiedlichem n in Gleichung (5.2) gehören.

5.2 Das Absorptionsspektrum

Wir berechnen das Dimer-Absorptionsspektrum bei tiefen Temperaturen, so daß wir annehmen, daß sich beide Momomere vor der Absorption in ihren elektronischen Grundzuständen befinden und keine Schwingungen angeregt sind. Damit lautet der

Grundzustand des Dimers, aus dem absorbiert wird

$$|0\rangle_g \equiv |\xi_0\rangle_{c_r} |\xi_0\rangle_{c_s} |0\rangle, \quad (5.3)$$

wobei $|\xi_0\rangle_{c_r}$ und $|\xi_0\rangle_{c_s}$ die Grundzustände der betreffenden Oszillatoren sind und $|0\rangle = |\phi_{1g}, \phi_{2g}\rangle$ der elektronische Grundzustand ist.

Es sei an dieser Stelle noch einmal daran erinnert, daß $\langle \rangle$ die Integration über die entsprechenden Vibrationskoordinaten und $\langle\langle \rangle\rangle$ die Integration über die elektronischen Koordinaten bezeichnet. Die Peakhöhen im Absorptionsspektrum, die sogenannten Oszillatorstärken, sind dann durch $|\langle\langle 0|\vec{\mu}|\Psi_{\pm}^{l,n}\rangle\rangle|^2$ gegeben, wobei $\vec{\mu}$ die Summe der Dipoloperatoren der einzelnen Monomere ist: $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$. Nun ist

$$\begin{aligned} \langle\langle 0|\vec{\mu}|\Psi_{\pm}^{l,n}\rangle\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle\xi_0|\chi_{\pm}^l\rangle\langle\langle 0|\vec{\mu}_1|1\rangle\rangle \pm \langle\xi_0|\mathcal{P}\chi_{\pm}^l\rangle\langle\langle 0|\vec{\mu}_2|2\rangle\rangle] \\ &\quad \cdot \langle\xi_0|\Phi^n\rangle. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Beim Schreiben der Gleichung (5.4) wurde wie in Abschnitt 4.1.1 angenommen, daß die Matrixelemente $\langle\langle 0|\vec{\mu}_1|1\rangle\rangle$ und $\langle\langle 0|\vec{\mu}_2|2\rangle\rangle$ nicht beziehungsweise nur sehr schwach von den Kernkoordinaten abhängen, so daß sie aus den Integralen über die Vibrationskoordinaten herausgezogen werden können. In der Literatur ist diese Näherung unter dem Namen 'Condon-Approximation' bekannt.

Da ξ_0 eine gerade Funktion und \mathcal{P} ein hermitescher Operator ist, gilt

$$\langle\xi_0|\mathcal{P}\chi_{\pm}^l\rangle = \langle\mathcal{P}\xi_0|\chi_{\pm}^l\rangle = \langle\xi_0|\chi_{\pm}^l\rangle, \quad (5.5)$$

und wir schreiben

$$\langle\langle 0|\vec{\mu}|\Psi_{\pm}^{l,n}\rangle\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle\xi_0|\chi_{\pm}^l\rangle \langle\xi_0|\Phi^n\rangle [\langle\langle 0|\vec{\mu}_1|1\rangle\rangle \pm \langle\langle 0|\vec{\mu}_2|2\rangle\rangle]. \quad (5.6)$$

Setzt man die Beträge der elektronischen Übergangsmatrixelemente gleich 1, so erhält man für den Fall paralleler Dipolübergangsmomente der beiden Monomere nur Absorption in Zustände mit positivem Austauschwert, für den Fall antiparalleler Dipolübergangsmomente nur Absorption in Zustände mit negativem Austauschwert. Es gilt jeweils

$$\left| \langle\langle 0|\vec{\mu}|\Psi_{\pm}^{l,n}\rangle\rangle \right|^2 = 2 |\langle\xi_0|\chi_{\pm}^l\rangle \langle\xi_0|\Phi^n\rangle|^2. \quad (5.7)$$

Das Überlappmatrixelement $\langle\xi_0|\Phi^n\rangle$ kann mittels der erzeugenden Funktion für Hermite-Polynome analytisch bestimmt werden. Es ergibt sich

$$\langle\xi_0|\Phi^n\rangle = \frac{\left(\frac{g}{\omega}\right)^n}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{g^2}{4\omega^2}\right). \quad (5.8)$$

Daraus folgt

$$\left| \langle\langle 0|\vec{\mu}|\Psi_{\pm}^{l,n}\rangle\rangle \right|^2 = 2 |\langle\xi_0|\chi_{\pm}^l\rangle|^2 \frac{1}{n!} \left(\frac{g^2}{2\omega^2}\right)^n \exp\left(-\frac{g^2}{2\omega^2}\right). \quad (5.9)$$

Die zugehörigen Absorptionsenergien $E_{\pm}^{l,n}$ setzen sich, wie bereits erwähnt, additiv aus den Energieeigenwerten $E_{JC}^{l,\pm}$ des Jaynes-Cummings-Operators H_{JC} und denen des verschobenen Oszillators H_{OS} zusammen gemäß

$$\begin{aligned} E_{\pm}^{l,n} &= E_{JC}^{l,\pm} + E_{OS}^n \\ &= E_{JC}^{l,\pm} + n\hbar\omega - \frac{\hbar g^2}{2\omega}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Für das Absorptionsspektrum $h_{\pm}(E)$, d.h. die Oszillatorstärken als Funktion der Absorptionsenergie E , ergibt sich also insgesamt

$$\begin{aligned} h_{\pm}(E) &= \sum_l \sum_n \delta(E - E_{\pm}^{l,n}) \left| \langle \xi_0 | \langle 0 | \vec{\mu} | \Psi_{\pm}^{l,n} \rangle \rangle \right|^2 \\ &= \sum_l \sum_n \delta\left(E - \left(E_{JC}^{l,\pm} + n\hbar\omega - \frac{\hbar g^2}{2\omega}\right)\right) \\ &\quad \cdot 2 |\langle \xi_0 | \chi_{\pm}^l \rangle|^2 \frac{1}{n!} \left(\frac{g^2}{2\omega^2}\right)^n \exp\left(-\frac{g^2}{2\omega^2}\right). \end{aligned} \quad (5.11)$$

Im allgemeinen wird es so sein, daß die Dipolübergangsmomente der beiden Monomere weder parallel noch antiparallel stehen, sondern einen bestimmten Winkel α einschließen. In diesem Fall setzt sich das Gesamtabsorptionsspektrum als gewichtete Summe der Absorptionsspektren $h_{\pm}(E)$ zusammen gemäß

$$h(E) = \frac{1}{2} [(1 + \cos \alpha) h_+(E) + (1 - \cos \alpha) h_-(E)], \quad (5.12)$$

wie man leicht sieht, wenn man von Gleichung (5.6) das Absolutbetragsquadrat bildet. Es genügt also offensichtlich, die Spektren $h_{\pm}(E)$ getrennt zu untersuchen und sie im konkreten Anwendungsbeispiel nach Gleichung (5.12) gewichtet zu addieren.

Einschub: Das zugehörige Monomerspektrum

Wir wollen an dieser Stelle kurz darstellen, wie das zugehörige Monomerabsorptionsspektrum aussieht. Das Ergebnis werden wir in Abschnitt 5.5 benötigen. Dort werden wir unsere Rechnungen mit gemessenen Spektren vergleichen.

Wie in Abschnitt 4.2 dargestellt, lauten die Hamiltonoperatoren des Monomers, die die Kerndynamik im Grund- beziehungsweise angeregten Zustand beschreiben:

$$H^{(0)} = \hbar\omega c^\dagger c, \quad (5.13)$$

$$H^{(e)} = \hbar\omega c^\dagger c - \hbar g (c^\dagger + c) + E. \quad (5.14)$$

In der Condon-Approximation ist das Absorptionsspektrum völlig analog zum vorigen Abschnitt durch den Überlapp der Schwingungsgrundzustandsfunktion im elektronischen Grundzustand mit den Schwingungswellenfunktionen im elektronisch angeregten Zustand gegeben. Die Schwingungsgrundzustandsfunktion im elektronischen Grundzustand ist die Grundzustandsfunktion eines harmonischen Oszillators, wir nennen sie wiederum $|\xi_0\rangle$. Die Schwingungswellenfunktionen im elektronisch angeregten Zustand sind die Eigenfunktionen eines verschobenen harmonischen Oszillators, wir nennen sie $|\phi^n\rangle$. Im Vergleich zu dem verschobenen harmonischen Oszillator, der die gleichphasige Schwingung beim Dimer beschreibt, ist die Verschiebung aber um den Faktor $\sqrt{2}$ größer. Für die Eigenenergien gilt²

$$H^{(e)}|\phi^n\rangle = \left(n\hbar\omega - \frac{\hbar g^2}{\omega}\right)|\phi^n\rangle \quad (5.15)$$

und für den Überlapp der Wellenfunktionen

$$\langle \xi_0 | \phi^n \rangle = \frac{\left(-\frac{g}{\omega}\right)^n \exp\left(-\frac{g^2}{2\omega^2}\right)}{\sqrt{n!}}. \quad (5.16)$$

²Wir setzen den Energieshift in Gleichung (5.14) wie üblich Null.

Die Oszillatorstärken sind die Absolutbetragsquadrate hiervon:

$$|\langle \xi_0 | \phi^n \rangle|^2 = \frac{\left(\frac{g^2}{\omega^2}\right)^n \exp\left(-\frac{g^2}{\omega^2}\right)}{n!}. \quad (5.17)$$

Die Oszillatorstärken des Monomerspektrums sind also poissonverteilt mit dem Parameter g^2/ω^2 . Die Absorptionsenergien liegen äquidistant um jeweils $\hbar\omega$ getrennt. Für das Absorptionsspektrum des Monomers können wir somit schreiben

$$h_M(E) = \sum_n \delta\left(E - n\hbar\omega - \frac{\hbar g^2}{\omega}\right) \frac{\left(\frac{g^2}{\omega^2}\right)^n \exp\left(-\frac{g^2}{\omega^2}\right)}{n!}. \quad (5.18)$$

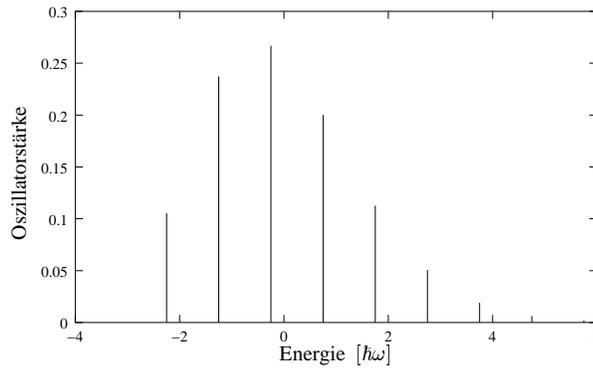


Abbildung 5.2: Das Absorptionsspektrum des Monomers für $g = 1.5 \omega$: Die Oszillatorstärken sind poissonverteilt.

Abbildung 5.2 zeigt als Beispiel ein Monomerabsorptionsspektrum, wobei $g = 1.5 \omega$ ist. Nach diesem kurzen Einschub über das Monomerspektrum widmen wir uns wieder dem Dimerspektrum.

5.3 Interpretation des Ergebnisses

Die Spektren $h_{\pm}(E)$ aus Gleichung (5.11) setzen sich als Summe von Poissonverteilungen

$$p_{\pm}^l(E) := 2 |\langle \xi_0 | \chi_{\pm}^l \rangle|^2 \sum_n \delta\left(E - \left(E_{JC}^{l,\pm} + n\hbar\omega - \frac{\hbar g^2}{2\omega}\right)\right) \cdot \frac{1}{n!} \left(\frac{g^2}{2\omega^2}\right)^n \exp\left(-\frac{g^2}{2\omega^2}\right) \quad (5.19)$$

zusammen, deren Gewichte $2 |\langle \xi_0 | \chi_{\pm}^l \rangle|^2$ durch H_{JC} bestimmt sind. Die Erwartungswerte dieser Poissonverteilungen sind durch die Energieeigenwerte des Jaynes-Cummings-Operators $E_{JC}^{l,\pm}$ gegeben. Die Lage der Poissonverteilungen sowie deren Gewichte sind also durch H_{JC} bestimmt. Im Grenzfall eines großen Verhältnisses $g^2/2\omega^2$ gehen die Poissonverteilungen in Gauß-Verteilungen über. Abbildung 5.3 zeigt zur Il-

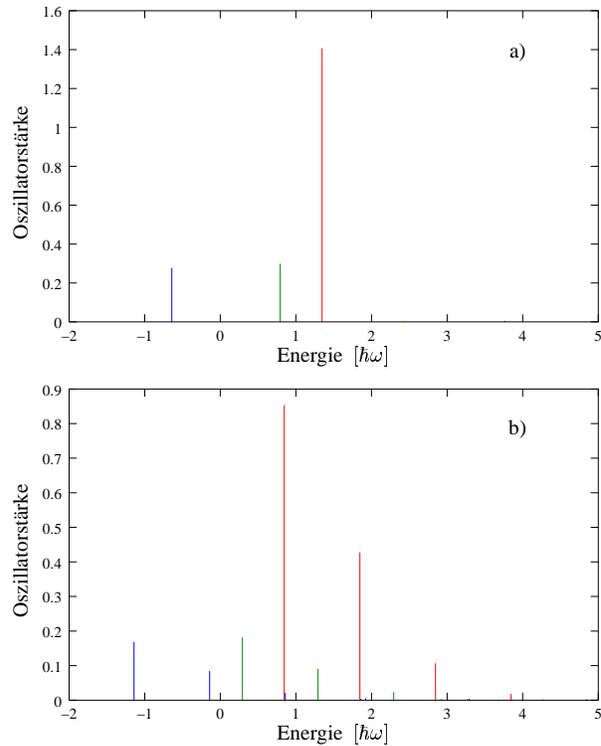


Abbildung 5.3: Absorptionsspektren für positiven Austauschwert, $g = \omega$ und $J = \hbar\omega$: a) nur Jaynes-Cummings b) gesamt. Jede einzelne vom Jaynes-Cummings-Operator stammende Absorptionslinie wird im Gesamtspektrum um $\hbar g^2/2\omega$ verschoben und in poissonverteilte äquidistante, um jeweils $\hbar\omega$ getrennte Linien aufgespalten. Ursache dafür ist die der Relativschwingung überlagerte gleichphasige Schwingung, die Energiequanten der Größe $\hbar\omega$ aufnehmen kann.

Illustration zwei Absorptionsspektren. In a) ist das Absorptionsspektrum zu sehen, das man erhält, wenn man nur den Anteil der vom Jaynes-Cummings-Operator herrührt, berücksichtigt. In b) ist das vollständige Spektrum zu sehen. Jede vom Jaynes-Cummings-Operator stammende Absorptionslinie ist in mehrere jeweils um $\hbar\omega$ energetisch getrennte Linien aufgespalten, wobei die Oszillatorstärken poissonverteilt sind. Zur Verdeutlichung haben wir in Abbildung 5.3 die Absorptionslinien farbig gekennzeichnet. Alle Linien einer Farbe in Abbildung 5.3 b), in der das Gesamtspektrum dargestellt ist, entstehen aus der Linie derselben Farbe in Abbildung 5.3 a), in der nur der vom Jaynes-Cummings-Operator herrührende Teil des Spektrums gezeigt ist.

Physikalisch bedeutet dies, daß das Absorptionsverhalten im wesentlichen durch die Relativschwingung und damit durch den Jaynes-Cummings-Operator bestimmt wird. Der Relativschwingung wird die von ihr unabhängige gleichphasige Schwingung überlagert. Das heißt also, der Absorption in die Relativschwingung wird die Absorption in die gleichphasige Schwingung überlagert. Die gleichphasige Schwingung kann aber gerade Energiequanten der Größe $n\hbar\omega$, $n = 0, 1, 2, \dots$, aufnehmen, was zu den äquidistanten, jeweils um $\hbar\omega$ getrennten Absorptionslinien im Gesamtspektrum führt. Die

zusätzliche Absenkung der Absorptionslinien um $\hbar g^2/2\omega$ hängt, wie bereits erwähnt, mit der Wahl des Energienullpunktes zusammen und hat keine weitere physikalische Bedeutung.

5.3.1 Die Verläufe der Oszillatorstärken

Im folgenden betrachten wir zunächst einmal nur den vom Jaynes-Cummings-Operator herrührenden Teil des Spektrums. Wir möchten dabei die Verläufe der Oszillatorstärken in Abhängigkeit von J beziehungsweise g interpretieren und kehren hierfür zu der in Kapitel 3 diskutierten adiabatischen Näherung des Jaynes-Cummings-Modells zurück. Wir haben gesehen, daß die adiabatische Näherung eine gute Näherung ist, falls $J/\hbar g \gg 1$ gilt. Um die Oszillatorstärken zu berechnen, müssen wir den Überlapp der Schwingungswellenfunktion $\chi_{\pm}(q_r)$ mit dem Schwingungsgrundzustand $\xi_0(q_r)$ berechnen (Vgl. Gleichung (5.7)). $\xi_0(q_r)$ ist eine Gaußkurve mit Standardabweichung $\sqrt{\hbar/\omega}$, und für $|q_r| \leq \sqrt{\hbar/\omega}$ können wir unter der Voraussetzung $J/\hbar g \gg 1$ für die adiabatische Basis (Gleichungen (3.2) und (3.3))

$$|\alpha, q_r\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) \quad (5.20)$$

$$|\beta, q_r\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) \quad (5.21)$$

schreiben.

Die Zustände mit positivem Austauschigenwert

Die adiabatischen Zustände mit positivem Austauschigenwert sind, wie in Abschnitt 3.2 erläutert, von der Form

$$|\psi_{+, \alpha}\rangle = \chi_{\alpha}^{+}(q_r) |\alpha, q_r\rangle \quad (5.22)$$

$$|\psi_{+, \beta}\rangle = \chi_{\beta}^{+}(q_r) |\beta, q_r\rangle, \quad (5.23)$$

wobei $\chi_{\alpha}^{+}(q_r)$ ein Eigenzustand des oberen adiabatischen Potentials $V_{\alpha}(q_r)$ mit positiver Parität und $\chi_{\beta}^{+}(q_r)$ ein Eigenzustand des unteren adiabatischen Potentials $V_{\beta}(q_r)$ mit negativer Parität ist. Unter Berücksichtigung der Näherungen aus Gleichung (5.20) und (5.21), daß also die adiabatischen Basisvektoren unabhängig von q_r sind, ist, um die Oszillatorstärken der adiabatischen Zustände zu berechnen, lediglich der Überlapp von $\xi_0(q_r)$ mit $\chi_{\alpha}^{+}(q_r)$ beziehungsweise $\chi_{\beta}^{+}(q_r)$ zu bilden. Da $\xi_0(q_r)$ eine gerade Funktion ist, gibt es nur Absorption in die Zustände $|\psi_{+, \alpha}\rangle$. Es ist evident, daß derjenige Zustand $|\psi_{+, \alpha}\rangle$ das Maximum der Oszillatorstärke erhält, bei dem $\chi_{\alpha}^{+}(q_r)$ gerade der Grundzustand des oberen adiabatischen Potentials ist.

Was heißt das aber für den Verlauf des Maximums der Oszillatorstärke bei den exakten Eigenzuständen? Wir haben in Abschnitt 3.3 gesehen, daß die exakten Energieniveaus genau dort vermiedene Kreuzungen zeigen, wo sich die adiabatischen Energieniveaus schneiden. Abbildung 5.4 zeigt noch einmal die adiabatischen und exakten Energieniveaus im Vergleich in Abhängigkeit von J , wobei $g = \omega$ ist. Die erste ansteigende Energiekurve in Abbildung 5.4 a) gehört zu dem Grundzustand des oberen adiabatischen Potentials. Dem Folgen dieses Zustandes entspricht also das Überspringen der eingekreisten vermiedenen Kreuzungen in Abbildung 5.4 b) bei den exakten Niveaus. Abbildung 5.5 zeigt den Verlauf der Oszillatorstärken der Zustände, deren Energien in Abbildung 5.4 b) gezeigt sind. Beim Vergleich mit Absorptionsspektren stellt man

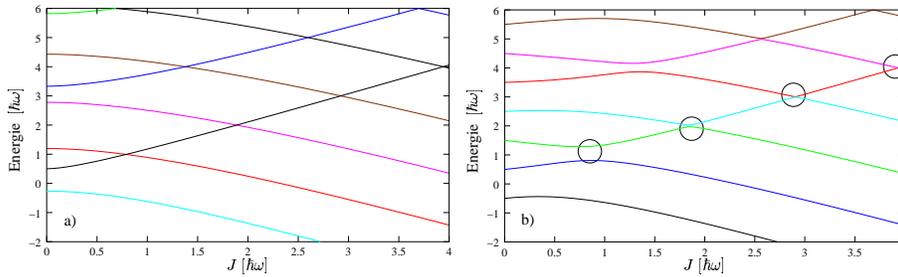


Abbildung 5.4: Vergleich a) der adiabatischen mit b) den exakten Energieniveaus bei $g = \omega$: Um dem Grundzustand des oberen adiabatischen Potentials zu folgen, muß man in b) die eingekreisten vermiedenen Kreuzungen überspringen.

fest, daß das Maximum der Oszillatorstärke tatsächlich jeweils in denjenigen exakten Eigenzustand fließt, der gerade dem adiabatischen Grundzustand entspricht. Das Maximum der Oszillatorstärke wechselt in Abbildung 5.5 von einem Zustand zum anderen. Diesem Wechsel entspricht gerade das Überspringen der in Abbildung 5.4 b) eingekreisten vermiedenen Kreuzungen, denn um dem adiabatischen Zustand zu folgen, muß das Maximum der Oszillatorstärke bei jeder vermiedenen Kreuzung auf einen anderen *exakten* Eigenzustand übergehen. Der Austausch der Oszillatorstärke erfolgt umso sprunghafter, je näher sich die Energieniveaus kommen. Für $J \gg \hbar g$ erfolgt

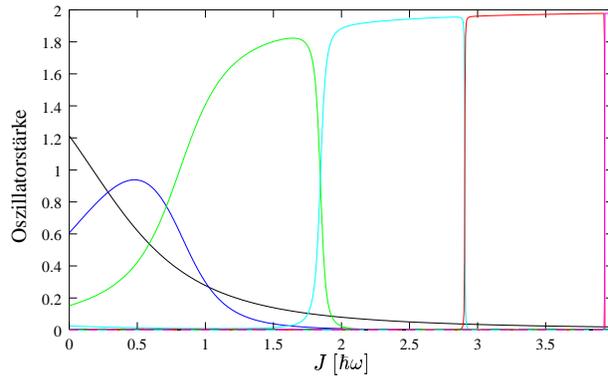


Abbildung 5.5: Die Oszillatorstärken aller Zustände mit positivem Austauschigenwert in Abhängigkeit von J bei $g = \omega$. Die zugehörigen Energieniveaus sind in Abbildung 5.4 b) gezeigt.

der Austausch der Oszillatorstärke praktisch instantan; der jeweils dominierende Zustand besitzt de facto die gesamte Oszillatorstärke³, so daß keine Absorption in andere Zustände stattfindet. In diesem Bereich kommen sich die exakten Energieniveaus in den vermiedenen Kreuzungen so nahe, daß sie kaum von echten Kreuzungen zu unterscheiden sind. Die adiabatische Näherung ist hier eine gute Näherung. Je kleiner J im Vergleich zu $\hbar g$ wird, desto kontinuierlicher erfolgt der Austausch der Oszil-

³Man kann leicht zeigen, daß die Summe der Oszillatorstärken aller Zustände zu festem Austauschigenwert gerade 2 ergibt.

latorsstärke. Es kommen neben dem dominierenden Zustand weitere Zustände hinzu, in die auch absorbiert wird. Im Bereich $J \leq \hbar g$ erkennt man in Abbildung 5.5 drei Zustände mit vergleichbaren Oszillatorstärken. Um uns diesen Bereich genauer anzusehen, betrachten wir die Oszillatorstärken in Abhängigkeit von g bei festem J . Abbildung 5.6 zeigt die Oszillatorstärken aller Zustände mit positivem Austauschigenwert für $J = \hbar\omega$ zusammen mit den zugehörigen exakten Energieniveaus. Energieniveaus und Oszillatorstärken gleicher Farbe gehören jeweils zusammen. Die Oszillatorstärken

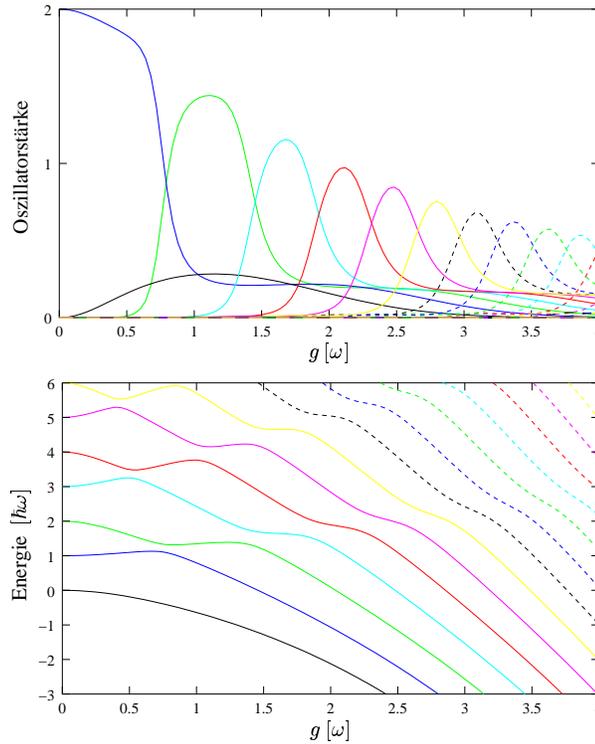


Abbildung 5.6: Die Oszillatorstärken und die zugehörigen Energieniveaus aller Zustände mit positivem Austauschigenwert in Abhängigkeit von g bei $J = \hbar\omega$.

der einzelnen Niveaus durchlaufen breite Maxima im Bereich $g \geq \omega$. Hier ist die adiabatische Näherung keine wirklich gute Näherung mehr, aber man kann sich die exakten Zustände natürlich nach adiabatischen Zuständen entwickelt denken. Man stellt fest, daß ein exakter Zustand genau dann sein Maximum an Oszillatorstärke erhält, wenn er von seinem Charakter her am ehesten dem Grundzustand des oberen adiabatischen Potentials entspricht, d.h. also, wenn der Grundzustand des oberen adiabatischen Potentials in der Entwicklung des exakten Zustandes sein größtes Gewicht erhält. Dies ist genau dann der Fall, wenn die Steigung des zugehörigen Energieniveaus das letzte lokale Maximum durchläuft, bevor die Steigung für $g \rightarrow \infty$ gegen $-\infty$ geht.

Analytische Näherung der Oszillatorstärke des dominierenden Zustandes

Wir möchten eine analytische Näherung für die Oszillatorstärke des dominierenden (adiabatischen) Zustandes herleiten. Dazu entwickeln wir das obere adiabatische Po-

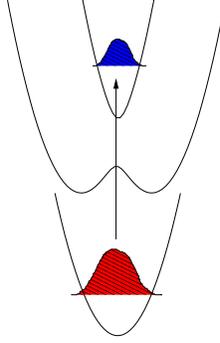


Abbildung 5.7: Um die Oszillatorstärke des dominierenden (adiabatischen) Zustandes zu berechnen, ist der Überlapp des Schwingungsgrundzustandes mit dem Grundzustand des oberen adiabatischen Potentials zu bilden.

tential $V_\alpha(q_r)$ bis zur zweiten Ordnung in q_r :

$$V_\alpha(q_r) \approx J - \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{1}{2}\tilde{\omega}^2 q_r^2, \quad (5.24)$$

wobei $\tilde{\omega}$ durch $\tilde{\omega} = \omega\sqrt{1 + \hbar g^2/J\omega}$ gegeben ist. Die Grundzustandswellenfunktion dieses Potentials lautet:

$$\chi_\alpha^+(q_r) \approx \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}\tilde{q}_0}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{q_r}{\tilde{q}_0}\right)^2\right) \quad (5.25)$$

mit $\tilde{q}_0 = \sqrt{\hbar/\tilde{\omega}}$. Um quantitativ eine gute Näherung für die Oszillatorstärke zu finden, dürfen wir die grobe Näherung (5.20) für die adiabatische Basis nicht verwenden. Wir nutzen zunächst die exakte Form der adiabatischen Basis (Gleichung 3.2). Dann ist also der adiabatische Zustand insgesamt gegeben durch

$$\begin{aligned} |\psi_{+,\alpha}\rangle &= \chi_\alpha^+(q_r) |\alpha, q_r\rangle \\ &= N(q_r) \chi_\alpha^+(q_r) \left[\left(\left(J + \sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q_r^2} \right) - \sqrt{\hbar\omega} g q_r \right) |1\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left(\left(J + \sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q_r^2} \right) + \sqrt{\hbar\omega} g q_r \right) |2\rangle \right]. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Um die Oszillatorstärke zu finden, ist nun, wie in Abbildung 5.7 graphisch skizziert, das Überlappintegral

$$I := \int dq_r N(q_r) \left(J + \sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q_r^2} \right) \chi_\alpha^+(q_r) \xi_0(q_r) \quad (5.27)$$

mit

$$\xi_0(q_r) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}q_0}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{q_r}{q_0}\right)^2\right) \quad (5.28)$$

zu bilden,⁴ wobei $q_0 = \sqrt{\hbar/\omega}$ ist. Um dieses Integral analytisch auswerten zu können, entwickeln wir das Produkt $N(q_r) \left(J + \sqrt{J^2 + \hbar\omega g^2 q_r^2} \right)$ bis zur zweiten Ordnung in

⁴Der Überlapp mit $\pm\chi_\alpha^\pm(q_r)\sqrt{\hbar\omega}gq_r$ ist natürlich aus Paritätsgründen Null.

q_r , was gleichzeitig einer Entwicklung bis zur zweiten Ordnung in $\hbar g/J$ entspricht:

$$N(q_r) \left(J + \sqrt{J^2 + \hbar \omega g^2 q_r^2} \right) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\hbar \omega g^2 q_r^2}{8J^2} \right). \quad (5.29)$$

Für das Überlappintegral I aus Gleichung (5.27) ergibt sich damit

$$\begin{aligned} I &= \int dq_r N(q_r) \left(J + \sqrt{J^2 + \hbar \omega g^2 q_r^2} \right) \chi_\alpha^+(q_r) \xi_0(q_r) \\ &\approx \left[\sqrt{\frac{\tilde{q}_0 q_0}{\tilde{q}_0^2 + q_0^2}} - \frac{\hbar^2 g^2}{8J^2} \frac{\sqrt{\frac{q_0}{\tilde{q}_0}}}{\left(1 + \left(\frac{q_0}{\tilde{q}_0} \right)^2 \right)^{3/2}} \right]. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Die analytische Näherung f für die Oszillatorstärke des dominierenden (adiabatischen) Zustandes ist schließlich unter Berücksichtigung der Vorfaktoren durch das Betragsquadrat von I gegeben:

$$f = 4 \cdot \left[\sqrt{\frac{\tilde{q}_0 q_0}{\tilde{q}_0^2 + q_0^2}} - \frac{\hbar^2 g^2}{8J^2} \frac{\sqrt{\frac{q_0}{\tilde{q}_0}}}{\left(1 + \left(\frac{q_0}{\tilde{q}_0} \right)^2 \right)^{3/2}} \right]^2. \quad (5.31)$$

In Abbildung 5.8 sind für den Fall $J = 3 \hbar \omega$ die numerisch exakten Oszillatorstärken aller Zustände mit positivem Austauschigenwert sowie die analytische Näherung f (5.31) für den Verlauf des Maximums der Oszillatorstärke gezeichnet. Man erkennt, daß für ein großes Verhältnis $J/\hbar g$ die analytische Näherung den Verlauf des Maximums der Oszillatorstärke gut beschreibt. Je kleiner jedoch dieses Verhältnis wird, desto schlechter wird die Näherung. Dies liegt wiederum daran, daß die adiabatische Näherung in diesem Parameterbereich nicht mehr zulässig ist.

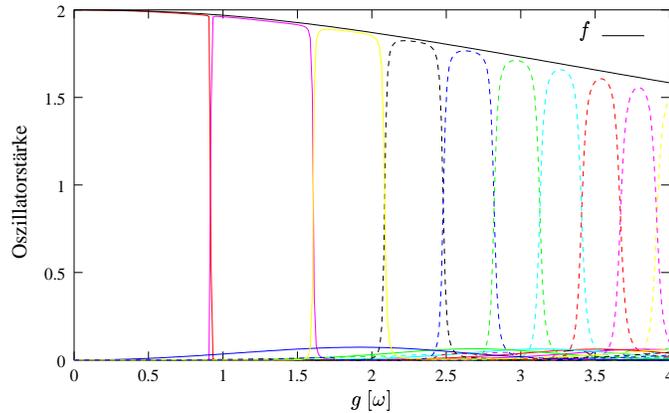


Abbildung 5.8: Vergleich aller Oszillatorstärken der Energieniveaus mit positivem Austauschigenwert mit der analytischen Näherung f des Verlaufs der maximalen Oszillatorstärke in Abhängigkeit von g bei $J = 3 \hbar \omega$

Die Zustände mit negativem Austauschigenwert

Die adiabatischen Zustände mit negativem Austauschigenwert haben die Form

$$|\psi_{-, \alpha}\rangle = \chi_{\alpha}^{-}(q_r) |\alpha, q_r\rangle \quad (5.32)$$

$$|\psi_{-, \beta}\rangle = \chi_{\beta}^{-}(q_r) |\beta, q_r\rangle, \quad (5.33)$$

wobei $\chi_{\alpha}^{-}(q_r)$ ein Eigenzustand des oberen adiabatischen Potentials $V_{\alpha}(q_r)$ mit negativer Parität und $\chi_{\beta}^{-}(q_r)$ ein Eigenzustand des unteren adiabatischen Potentials $V_{\beta}(q_r)$ mit positiver Parität ist, wie wir in Abschnitt 3.2 gesehen haben. Für den Fall $J \gg \hbar g$

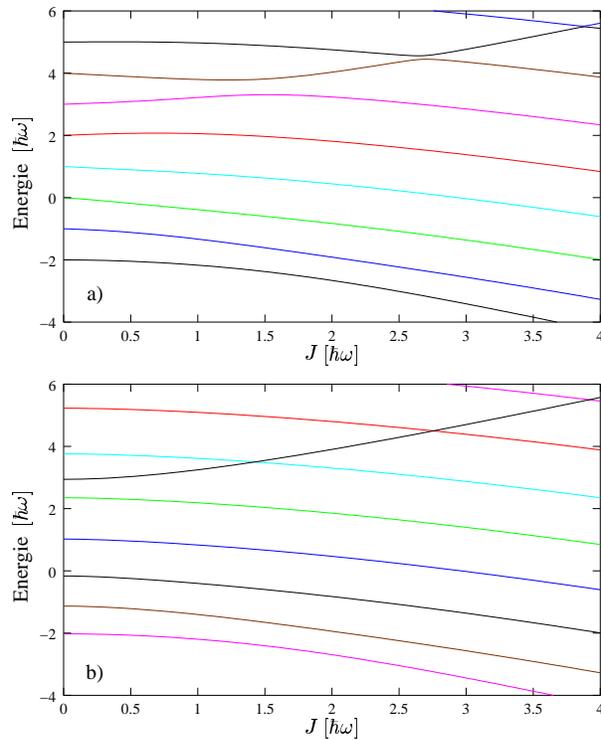


Abbildung 5.9: Die a) exakten und b) adiabatischen Energieniveaus mit negativem Austauschigenwert bei $g = 2\omega$. Der Verlauf der Grundzustandsenergie wird sehr gut durch die adiabatische Näherung beschrieben.

können wir wiederum die Näherungen (5.20) und (5.21) nutzen. Da außerdem für $J \gg \hbar g$ das untere adiabatische Potential keine Doppelmuldenstruktur zeigt, sondern in guter Näherung einfach ein harmonisches Potential mit der Frequenz ω darstellt, erwarten wir, daß in diesem Fall praktisch die gesamte Oszillatorstärke in den Grundzustand dieses adiabatischen Potentials beziehungsweise den korrespondierenden exakten Zustand fließt.

Abbildung 5.9 zeigt die exakten und adiabatischen Energieniveaus mit negativem Austauschigenwert bei $g = 2\omega$ in Abhängigkeit von J . Der Grundzustand wird durch die adiabatische Näherung sehr gut beschrieben, selbst bei sehr kleinem J stellt man praktisch keine energetische Abweichung des exakten vom adiabatischen Grundzustand

fest. Wie in Kapitel 3 besprochen, ist ja die adiabatische Näherung umso besser, je geringer die Gesamtenergie ist. Daher verwundert es nicht, daß der Grundzustand so gut in der adiabatischen Näherung beschrieben wird. Allgemein ist es so, daß die Energieniveaus des unteren adiabatischen Potentials, die energetisch weit von den Energieniveaus des oberen adiabatischen Potentials getrennt sind, den Verlauf der korrespondierenden exakten Energieniveaus recht gut beschreiben. Dies kann störungstheoretisch begründet werden; anschaulich ist es ganz einfach so, daß sich die adiabatischen Niveaus in diesem Bereich nicht schneiden können, und somit die exakten keine vermiedenen Kreuzungen zeigen, sondern einfach dem Verlauf der adiabatischen Niveaus folgen. Dies führt aber zu einem entscheidenden Unterschied zwischen den Verläufen der Oszillatorstärken bei positivem und negativem Austauschigenwert in dem Bereich, in dem $J \gg \hbar g$ ist: Während bei den Zuständen mit positivem Austauschigenwert das Maximum der Oszillatorstärke von einem exakten Eigenzustand zum anderen übergeht, um dem adiabatischen Grundzustand des oberen adiabatischen Potentials zu folgen, verbleibt das Maximum der Oszillatorstärke bei $J \gg \hbar g$ bei *einem* exakten Eigenzustand. Denn um dem Grundzustand des unteren adiabatischen Potentials zu folgen, müssen anders als beim Grundzustand des oberen adiabatischen Potentials bei den exakten Energieniveaus keine vermiedenen Kreuzungen übersprungen werden. Dem Folgen des Grundzustandes des unteren adiabatischen Potentials entspricht ganz einfach das Folgen des Grundzustandes der exakten Niveaus, ohne auf einen anderen exakten Zustand zu wechseln.

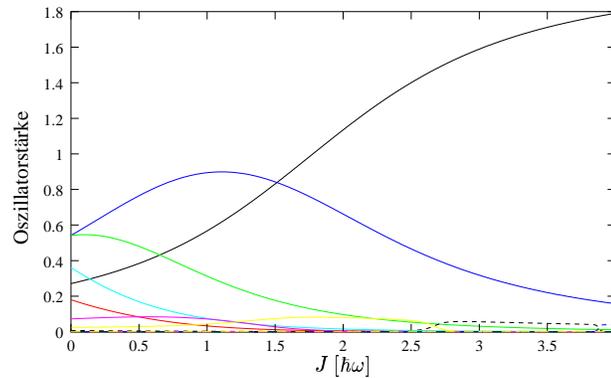


Abbildung 5.10: Die Oszillatorstärken der Energieniveaus mit negativem Austauschigenwert in Abhängigkeit von J bei $g = 2 \omega$

Abbildung 5.10 zeigt den Verlauf der Oszillatorstärken der Zustände, deren Energien in Abbildung 5.9 a) dargestellt sind. Der Zustand, der für große Werte von J praktisch die gesamte Oszillatorstärke aufnimmt, ist tatsächlich der Grundzustand. Sobald dieser Zustand in Abhängigkeit von J das Maximum aller Oszillatorstärken besitzt, wechselt das Maximum mit wachsendem J nicht mehr auf andere Zustände über. Wie bei den Zuständen mit positivem Austauschigenwert nimmt das Maximum mit wachsendem J immer weiter zu. Schließlich besitzt der Grundzustand im Grenzfalle $J/\hbar g \rightarrow \infty$ die gesamte Oszillatorstärke; es findet nur noch Absorption in diesen Zustand statt. Die Oszillatorstärken der Zustände mit negativem Austauschigenwert zeigen in Abhängigkeit von g einen ähnlichen Verlauf wie die Oszillatorstärken der Zustände mit positivem Austauschigenwert, lediglich die Interpretation ist eine andere. Dazu zeigt Abbildung 5.11 den Verlauf der Oszillatorstärken in Abhängigkeit von g bei

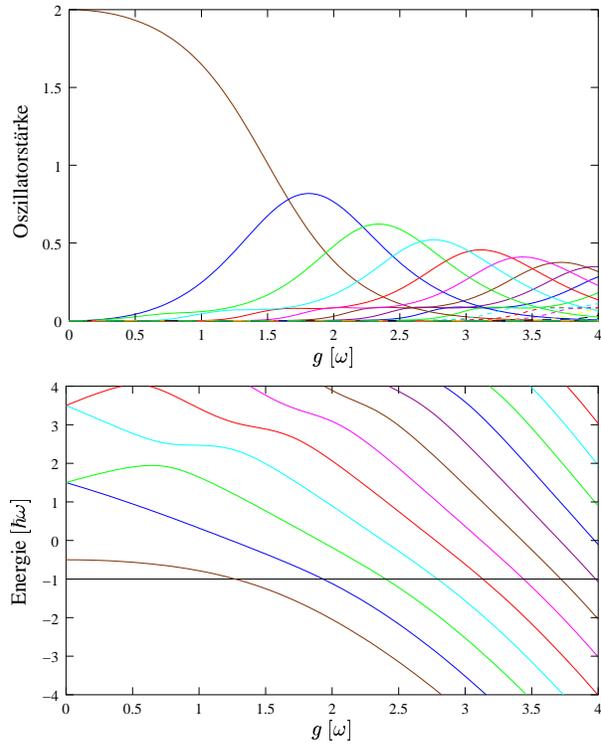


Abbildung 5.11: Die Oszillatorstärken aller Zustände mit negativem Austauschwert in Abhängigkeit von g bei $J = 0.5 \hbar\omega$ mit dem zugehörigen Verlauf der Eigenenergien: Die Oszillatorstärken der angeregten Zustände durchlaufen ein breites Maximum.

$J = 0.5 \hbar\omega$ zusammen mit den zugehörigen Eigenenergien. Die Energie der Potentialschwelle des unteren adiabatischen Potentials beträgt $-\hbar\omega$ und ist durch die waagerechte Linie in Abbildung 5.11 gekennzeichnet. Energieniveaus und Oszillatorstärken gleicher Farbe gehören jeweils zusammen. Es fällt sofort auf, daß die Oszillatorstärken der ersten angeregten Zustände ein breites Maximum durchlaufen. Das Maximum an Oszillatorstärke wird genau dann erreicht, wenn die zugehörige Energie des Zustandes ein klein wenig ($0.1 - 0.2 \hbar\omega$) oberhalb der eingezeichneten Schwellenenergie des Doppelmuldenpotentials liegt. Wie kann man diesen Verlauf nun erklären? Die exakten Niveaus, die energetisch im Bereich der Potentialschwelle und darunter liegen, werden durch die Niveaus des unteren adiabatischen Potentials gut beschrieben, da sie energetisch weit von den Energieniveaus des oberen adiabatischen Potentials entfernt sind. Betrachten wir einen Zustand des unteren adiabatischen Potentials, der für einen gewissen Wert von g energetisch weit oberhalb der Schwellenenergie liegt. Die zugehörige Wellenfunktion ist im Schwellenbereich stark oszillierend, die Oszillatorstärke dementsprechend gering, da das Überlappintegral der Wellenfunktion mit dem Schwingungsgrundzustand, einer Gaußkurve, klein ist. Mit wachsendem g sinkt die Energie des betrachteten Zustandes ab. Die Oszillation der Wellenfunktion im Bereich der Potentialschwelle wird immer geringer, die Oszillatorstärke dementsprechend immer größer. Wenn die Energie des Zustandes nur noch ein klein wenig größer als die

Energie der Potentialschwelle ist, ist seine Oszillatorstärke maximal groß, denn bei noch größerem g sinkt die Energie des Zustandes unter die Potentialschwelle, und die Wellenfunktion ist im Schwellenbereich praktisch Null, so daß die Oszillatorstärke sehr gering ist.

Die Verläufe der Oszillatorstärken im Gesamtspektrum

Wir haben bisher nur die Verläufe der Oszillatorstärken diskutiert, die man erhält, wenn man ausschließlich den vom Jaynes-Cummings-Operator herrührenden Anteil des Spektrums berücksichtigt. Wie sich daraus die Verläufe der Oszillatorstärken im Gesamtspektrum ergeben, ist evident, und wird in Abbildung 5.12 illustriert. Abbildung 5.12 a) zeigt noch einmal die Verläufe der Oszillatorstärken aller Zustände mit positivem Austauscheigenwert bei ausschließlicher Berücksichtigung des Jaynes-Cummings-Operators, wohingegen in Abbildung 5.12 b) die Verläufe der Oszillatorstärken im zugehörigen Gesamtspektrum dargestellt sind: Da jede vom Jaynes-Cummings-Operator stammende Absorptionslinie im Gesamtspektrum in mehrere Absorptionslinien mit poissonverteilten Oszillatorstärken aufspaltet (Gleichung (5.19)), spaltet in Abbildung 5.12 b) jede Linie, die den Verlauf der Oszillatorstärke eines Zustandes des Jaynes-Cummings-Operators beschreibt, in mehrere Linien auf, wobei sich die zugehörigen Oszillatorstärken lediglich durch den multiplikativen Faktor der Poissonverteilung $\exp(-g^2/2\omega^2)(g^2/2\omega^2)^n/n!$, $n = 0, 1, 2, \dots$, unterscheiden.

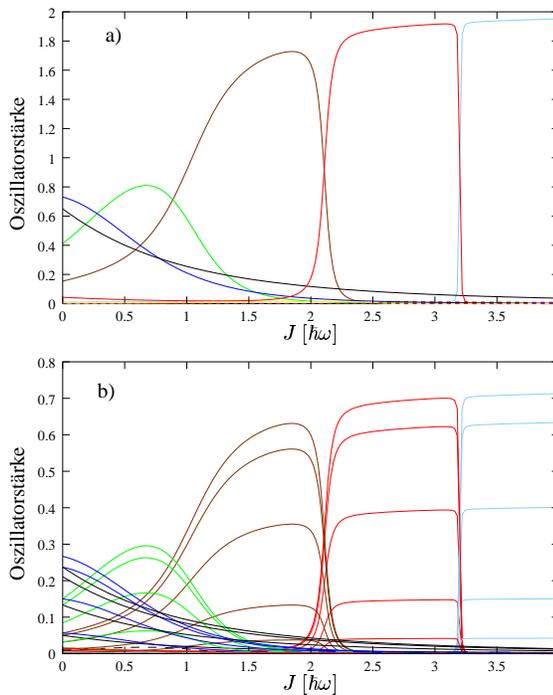


Abbildung 5.12: Die Oszillatorstärken aller Zustände mit positivem Austauscheigenwert in Abhängigkeit von J bei $g = 1.5 \omega$ a) nur Jaynes-Cummings, b) gesamt: Jede vom Jaynes-Cummings-Operator stammende Linie spaltet in mehrere Linien auf.

5.3.2 Qualitatives Verhalten des Gesamtspektrums

Wir wollen nun das qualitative Verhalten des Gesamtspektrums beschreiben und interpretieren. In Abbildung 5.13 und 5.14 haben wir dazu Dimerlinienspektren für verschiedene Werte von J und g und positiven beziehungsweise negativen Austauschwert zusammengestellt.

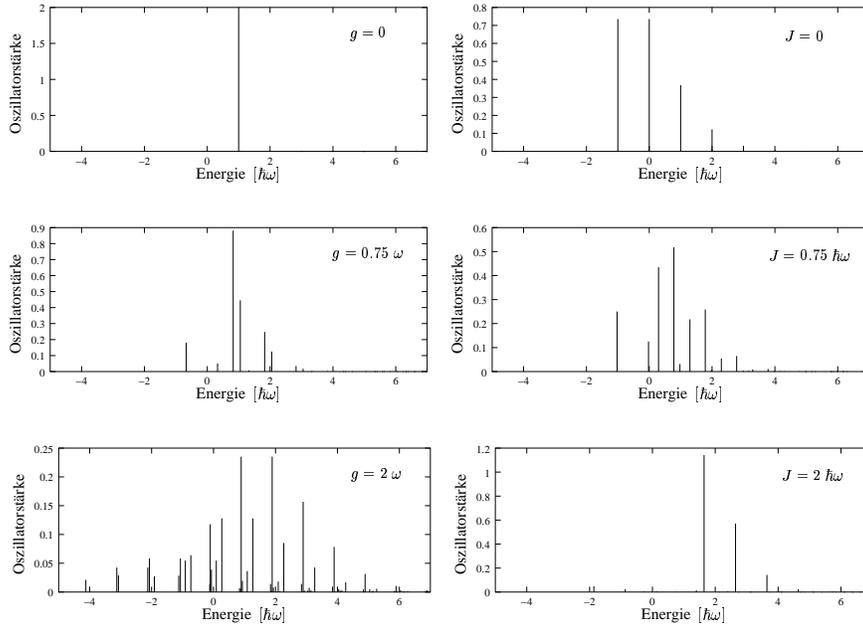


Abbildung 5.13: Dimerpektren mit positivem Austauschwert. In der linken Spalte ist $J = \hbar\omega$, in der rechten Spalte ist $g = \omega$.

Es ist klar ersichtlich, daß für wachsende Werte von g die Spektren eine immer kompliziertere Struktur annehmen. Dies liegt daran, daß g die Größe ist, die angibt, wie weit das obere adiabatische Potential im Monomer gegenüber dem unteren verschoben ist (Vgl. Abbildung 4.2 und Gleichung (4.23)). Je größer diese Verschiebung, d. h. je größer g ist, desto mehr Übergänge sind innerhalb eines Monomers möglich. Dies führt zu der komplexen Struktur. Ferner fällt auf, daß die Breite des Spektrums mit wachsendem g immer größer wird. Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, daß die Varianz des Dimerpektrums gerade durch $\hbar^2 g^2$ gegeben ist. Für $g = 0$ gibt es nur einen möglichen Übergang innerhalb der Monomere, und dementsprechend gibt es beim Dimer nur zwei Übergänge - je einen für positiven und negativen Austauschwert. Für $J = 0$ erhält man das reine Monomerspektrum, also eine Poissonverteilung. Für wachsende Werte von J kommt es zu einer komplexen Struktur. Aber bereits bei den Werten $g = \omega$ und $J \geq 1.5 \hbar\omega$ sehen die Spektren beinahe wie reine Poissonverteilungen aus. Dies ist der im vorigen Abschnitt beschriebene Fall, bei dem fast die gesamte Oszillatorstärke im Jaynes-Cummings-Teil des Spektrums in nur einen Zustand fließt. Insgesamt erhält man dann natürlich eine Poissonverteilung. Man erkennt, daß sich die Spektren mit positivem Austauschwert mit wachsendem J zu höheren Energien verschieben, wohingegen sich die Spektren mit negativem Austauschwert zu niedrigeren Energien verschieben. Dies ist evident, denn im Limes $J/\hbar g \rightarrow \infty$ sind

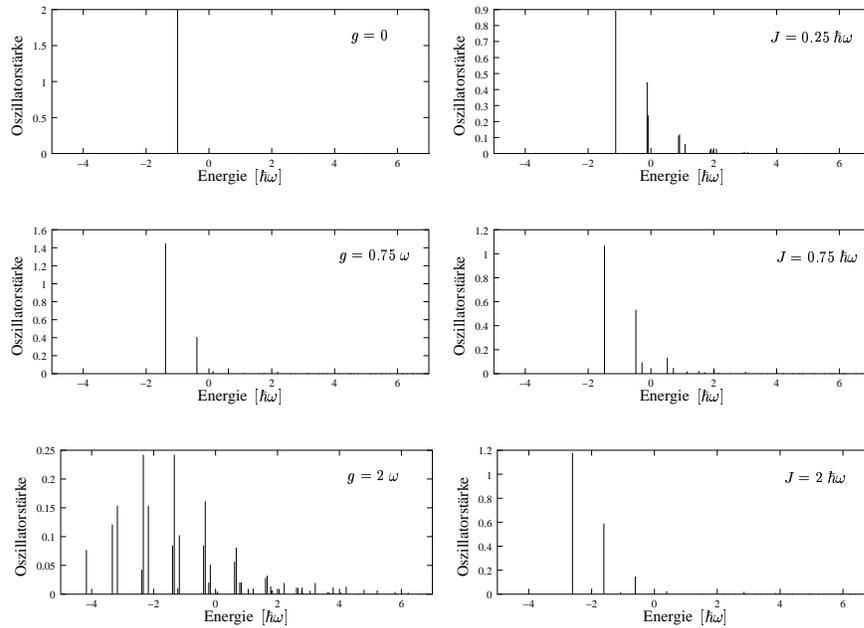


Abbildung 5.14: Dimerspektren mit negativem Austauschigenwert. In der linken Spalte ist $J = \hbar\omega$, in der rechten Spalte ist $g = \omega$.

die Vibrationen innerhalb der Monomere zu vernachlässigen, und man erhält pro Austauschigenwert einen Übergang bei $\pm J$. Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, daß der Erwartungswert der Dimerspektren immer durch $\pm J$ gegeben ist. Darüberhinaus stellt man fest, daß für mittlere Parameterwerte ($g = 0.75 \omega$, $J = \hbar\omega$ und $g = \omega$, $J = 0.75 \hbar\omega$) die Spektren mit negativem Austauschigenwert eine etwas einfachere Struktur mit weniger Absorptionslinien zeigen als die Spektren mit positivem Austauschigenwert.

5.4 Summenregeln

Für das Absorptionsspektrum des Dimers gelten Summenregeln, wie man relativ allgemein mit Hilfe von Greens-Operatoren zeigen kann [42]. Diese Summenregeln stellen einen Zusammenhang her zwischen den Momenten des Dimerspektrums und denen des Monomerspektrums. In unserem speziellen Modell können wir die Gültigkeit dieser Summenregeln explizit nachweisen. Wir bezeichnen die Momente folgendermaßen:

$$\text{Erwartungswert} \quad \mu = \langle E \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dE E h(E), \quad (5.34)$$

$$\begin{aligned} \text{Varianz} \quad \sigma^2 &= \langle (E - \mu)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dE (E - \mu)^2 h(E) \\ &= \langle E^2 \rangle - \mu^2, \end{aligned} \quad (5.35)$$

$$\text{Schiefe} \quad \gamma = \langle (E - \mu)^3 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dE (E - \mu)^3 h(E). \quad (5.36)$$

Beim Errechnen der Momente des Monomerspektrums ist für $h(E)$ natürlich $h_M(E)$ aus Gleichung (5.18) zu wählen, beim Errechnen der Momente des Dimerspektrums entsprechend die normierten Verteilungen $h_{\pm}(E)$ aus Gleichung (5.11). Betrachten wir zunächst das Monomerspektrum. In Abschnitt 5.2 haben wir gesehen, daß die Oszillatorstärken des Monomerspektrums poissonverteilt sind mit Parameter g^2/ω^2 . Die Momente einer Poissonverteilung sind bekannt, und somit können wir die Momente des Monomerspektrums unmittelbar angeben:

$$\mu_M = 0, \quad (5.37)$$

$$\sigma_M^2 = \hbar^2 g^2, \quad (5.38)$$

$$\gamma_M = \hbar^3 g^2 \omega. \quad (5.39)$$

Beim Errechnen der Momente des Dimerspektrums beschränken wir uns auf die Zustände mit positivem Austauschigenwert. Die entsprechenden Momente für Absorption in die Zustände mit negativem Austauschigenwert erhält man einfach durch die Ersetzung $J \rightarrow -J$. Zunächst führen wir folgende Abkürzungen ein, um die Formeln übersichtlicher zu gestalten:

$$\langle E_{JC}^l \rangle \equiv \sum_{k=0}^{\infty} (E_{JC}^{k,+})^l |\langle 0 | \chi_+^k \rangle|^2, \quad (5.40)$$

$$\langle E_{OS}^l \rangle \equiv \sum_{n=0}^{\infty} (E_{OS}^n)^l \frac{e^{-\frac{g^2}{2\omega^2}} \left(-\frac{g^2}{2\omega^2}\right)^n}{n!}. \quad (5.41)$$

Für die Momente $\langle E_{JC}^l \rangle$ kann man auch

$$\langle E_{JC}^l \rangle = Tr \left(H_{JC}^{+l} |0\rangle \langle 0| \right) = \langle 0 | H_{JC}^{+l} |0\rangle \quad (5.42)$$

schreiben, wobei Tr die Spur bezeichnet, und H_{JC}^+ in Gleichung (2.22) definiert ist. Es gilt

$$H_{JC}^+ |0\rangle = -\frac{\hbar g}{\sqrt{2}} |1\rangle + J |0\rangle, \quad (5.43)$$

$$H_{JC}^{+2} |0\rangle = -\frac{\hbar^2 g \omega}{\sqrt{2}} |1\rangle + \frac{\hbar^2 g^2}{2} (|0\rangle + \sqrt{2} |2\rangle) + J^2 |0\rangle, \quad (5.44)$$

und somit erhalten wir für die Momente $\langle E_{JC}^l \rangle$

$$\langle E_{JC} \rangle = J, \quad (5.45)$$

$$\langle E_{JC}^2 \rangle = \frac{\hbar^2 g^2}{2} + J^2, \quad (5.46)$$

$$\langle E_{JC}^3 \rangle = J^3 + \frac{\hbar^3 g^2 \omega}{2} + \frac{J \hbar^2 g^2}{2}. \quad (5.47)$$

Die Momente $\langle E_{OS}^l \rangle$ sind wiederum die Momente einer Poissonverteilung, diesmal aber mit dem Parameter $g^2/2\omega^2$. Somit gilt

$$\langle E_{OS} \rangle = 0, \quad (5.48)$$

$$\langle E_{OS}^2 \rangle = \frac{\hbar^2 g^2}{2}, \quad (5.49)$$

$$\langle E_{OS}^3 \rangle = \frac{\hbar^3 g^2 \omega}{2}. \quad (5.50)$$

Diese Ergebnisse benötigen wir im folgenden. Berechnen wir zuerst den Erwartungswert des Dimerspektrums. Es ist

$$\begin{aligned}
 \mu_D^+ &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (E_{JC}^{k,+} + E_{OS}^n) |\langle 0 | \chi_+^k \rangle|^2 \frac{e^{-\frac{g^2}{2\omega^2}} \left(-\frac{g^2}{2\omega^2}\right)^n}{n!} \\
 &= \langle E_{JC} \rangle + \langle E_{OS} \rangle \\
 &= J.
 \end{aligned} \tag{5.51}$$

Somit lautet die erste Summenregel

$$\mathbf{1. \text{ Summenregel}} \quad \mu_D^{\pm} = \mu_M \pm J. \tag{5.52}$$

Für die Varianz gilt

$$\begin{aligned}
 \sigma_D^{+2} &= \langle E^2 \rangle - J^2 \\
 &= \langle E_{JC}^2 \rangle + 2\langle E_{JC} \rangle \langle E_{OS} \rangle + \langle E_{OS}^2 \rangle - J^2 \\
 &= \frac{\hbar^2 g^2}{2} + J^2 + \frac{\hbar^2 g^2}{2} - J^2 = \hbar^2 g^2.
 \end{aligned} \tag{5.53}$$

Die Relation zwischen den Varianzen des Monomer und Dimerspektrums lautet damit

$$\mathbf{2. \text{ Summenregel}} \quad \sigma_D^{\pm 2} = \sigma_M^2. \tag{5.54}$$

Die Schiefe des Dimerspektrums berechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned}
 \gamma_D^+ &= \langle (E - \mu_D^+)^3 \rangle = \langle E^3 \rangle - 3J\langle E^2 \rangle + 3J^2\langle E \rangle - J^3 \\
 &= \langle E^3 \rangle - 3J \left(\sigma_D^{+2} + J^2 - J^2 \right) - J^3 = \langle E^3 \rangle - 3J\hbar^2 g^2 - J^3.
 \end{aligned} \tag{5.55}$$

Nun ist

$$\begin{aligned}
 \langle E^3 \rangle &= \langle E_{JC}^3 \rangle + 3\langle E_{JC}^2 \rangle \langle E_{OS} \rangle + 3\langle E_{JC} \rangle \langle E_{OS}^2 \rangle + \langle E_{OS}^3 \rangle \\
 &= J^3 + \frac{\hbar^3 g^2 \omega}{2} + \frac{J\hbar^2 g^2}{2},
 \end{aligned} \tag{5.56}$$

und somit gilt also letztendlich

$$\begin{aligned}
 \gamma_D^+ &= J^3 + \frac{\hbar^3 g^2 \omega}{2} + \frac{J\hbar^2 g^2}{2} + 3\frac{J\hbar^2 g^2}{2} + \frac{\hbar^3 g^2 \omega}{2} - 3J\hbar^2 g^2 - J^3 \\
 &= \hbar^2 g^2 (\hbar\omega - J).
 \end{aligned} \tag{5.57}$$

Damit lautet die dritte Summenregel

$$\mathbf{3. \text{ Summenregel}} \quad \frac{\gamma_D^{\pm}}{\sigma^3} = \frac{\gamma_M}{\sigma^3} \mp \frac{J}{\sigma}. \tag{5.58}$$

5.5 Vergleich mit experimentellen Daten

B. Kopainsky und seine Mitarbeiter von der TU München haben bereits im Jahre 1981 am Beispiel von PIC (1,1'-diethyl-1,1'-cyanin chlorid) gezeigt, daß das einfache Vibrations-Kopplungsmodell experimentelle Daten gut wiedergeben kann [43]. Dabei haben sie den Verlauf der Extinktionskoeffizienten für Monomere und Dimere von PIC gemessen. Der Extinktionskoeffizient ϵ ist proportional zu dem Produkt aus Energie und Absorption [39], also

$$\epsilon(E) \propto E h(E). \quad (5.59)$$

An den Monomer-Extinktionskoeffizienten wurde eine gemäß Gleichung (5.59) berechnete Kurve gefittet, wobei für $h(E)$ eine Poissonverteilung $h_M(E)$ (Gleichung (5.18)) eingesetzt wurde, denn, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, sollte das Monomerspektrum durch eine Poissonverteilung zu beschreiben sein. Zusätzlich wurde jede Linie mit einer Gaussverteilung ausgeschmiert. Dieser Verteilung wurde die Schwingungsfrequenz ω , der Parameter g/ω sowie die Übergangsfrequenz ω_{00} zwischen den Grundzuständen der adiabatischen Potentiale innerhalb des Monomers entnommen.

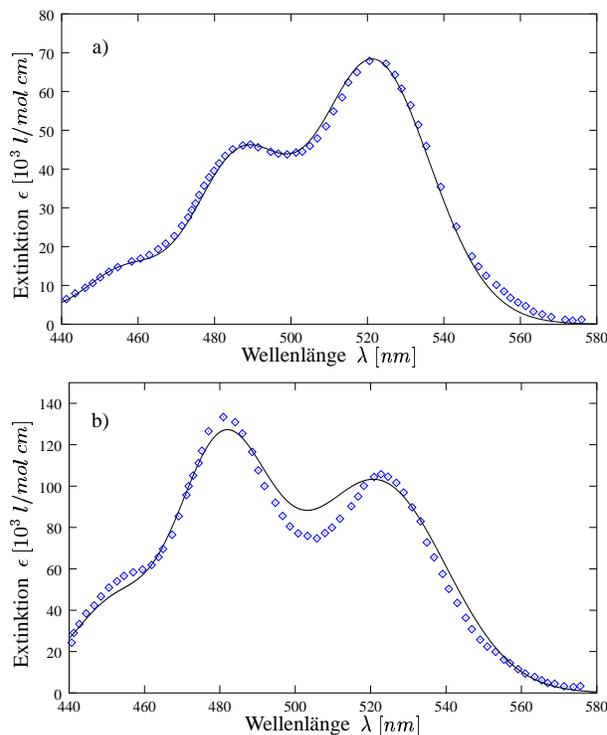


Abbildung 5.15: Vergleich Theorie und Experiment am Beispiel von PIC: a) Gemessener (gepunktete Linie) und gefitteter Monomer-Extinktionskoeffizient (durchgezogene Linie) b) Gemessener (gepunktete Linie) und gefitteter Dimer-Extinktionskoeffizient (durchgezogene Linie)

Mit diesen Daten berechneten sie den zugehörigen Dimer-Extinktionskoeffizienten, wobei wiederum jeder Peak mit einer Gaussverteilung derselben Standardabweichung,

wie sie beim Monomer ermittelt wurde, ausgeschmiert wurde. Dieser berechnete Dimer-Extinktionskoeffizient wurde an den gemessenen angefitet, wobei die Fitparameter nun die Kopplungsstärke J , der Winkel α zwischen den Dipolübergangsmatrixelementen sowie eine Energieverschiebung ΔE_D , zurückzuführen auf Dimerisationseffekte, waren. Wir konnten mit unseren Programmen die Ergebnisse von Kopainsky reproduzieren. In Abbildung 5.15 sind die gemessenen und gefitteten Monomer- und Dimer-Extinktionskoeffizienten abgebildet. Wie in [43] ergab sich der beste Fit für die Werte

$$\begin{array}{ll}
 \omega_{00} & (19150 \pm 50) \text{ cm}^{-1}, \\
 \omega & (1370 \pm 80) \text{ cm}^{-1}, \\
 g/\omega & 0,778 \pm 0,002, \\
 \sigma & (518 \pm 2) \text{ cm}^{-1}, \\
 J/\hbar\omega & 0,46 \pm 0,04, \\
 \alpha & (70 \pm 7) \text{ Grad}, \\
 \Delta E_D/\hbar & (150 \pm 15) \text{ cm}^{-1}.
 \end{array}$$

Die Kernschwingungsfrequenz ω liegt damit, wie zu erwarten, im infraroten Bereich. Die Dipol-Dipol-Energie J ist etwas geringer als die Kopplungsenergie $\hbar g$ an die Vibrationen innerhalb der Monomere. In Elektronenvolt gilt: $\hbar\omega = (0,169 \pm 0,010) \text{ eV}$, $\hbar g = (0,1314 \pm 0,0003) \text{ eV}$, $J = (0,078 \pm 0,007) \text{ eV}$. In [43] wird gezeigt, daß die Dipolübergangsmomente in einem sterischen Dimermodell einen Winkel von 70 Grad einschließen können und dieser Wert damit realistisch für α ist.

Von den guten Ergebnissen der Arbeitsgruppe Kopainsky inspiriert, haben wir versucht, einen weiteren gemessenen Monomer- und Dimer-Extinktionskoeffizienten mit unseren Programmen zu fitten. West und Pearce haben den Verlauf des Monomer- und Dimer-Extinktionskoeffizienten des Cyanin-Farbstoffes 3,3'-Diethylthiacarbocyanin-p-toluenesulfonat gemessen [44]. Nach der gleichen Methode wie bei PIC haben wir mit unseren Programmen versucht, die Verläufe zu fitten. Der beste Fit ergab sich für die Werte

$$\begin{array}{ll}
 \omega_{00} & (18080 \pm 70) \text{ cm}^{-1}, \\
 \omega & (1185 \pm 140) \text{ cm}^{-1}, \\
 g/\omega & 0,600 \pm 0,003, \\
 \sigma & (474 \pm 5) \text{ cm}^{-1}, \\
 J/\hbar\omega & 0,75 \pm 0,03, \\
 \alpha & (120 \pm 6) \text{ Grad}, \\
 \Delta E_D/\hbar & (355 \pm 30) \text{ cm}^{-1}.
 \end{array}$$

Die Kernschwingungsfrequenz liegt auch hier im infraroten Bereich. Allerdings ist diesmal die Dipol-Dipol-Energie J etwas größer als die Kopplungsenergie $\hbar g$ an die Vibrationen innerhalb der Monomere. In Elektronenvolt gilt: $\hbar\omega = (0,147 \pm 0,017) \text{ eV}$, $\hbar g = (0,0882 \pm 0,0004) \text{ eV}$, $J = (0,110 \pm 0,004) \text{ eV}$. Inwiefern der Wert 120 Grad für den Winkel α realistisch ist, konnten wir leider nicht überprüfen, da es keine Veröffentlichung über die Geometrie der Dimere von 3,3'-Diethylthiacarbocyanin-p-toluenesulfonat zu geben scheint. Abbildung 5.16 zeigt das Ergebnis des Fittes. Die Übereinstimmung ist nicht ganz so gut wie bei Kopainsky, jedoch wird der prinzipielle Verlauf gut wiedergegeben. Eine Schwierigkeit ist, daß der Monomer-Extinktionskoeffizient nur ein ausgeprägtes Maximum und an der Stelle des zweiten Maximums nur

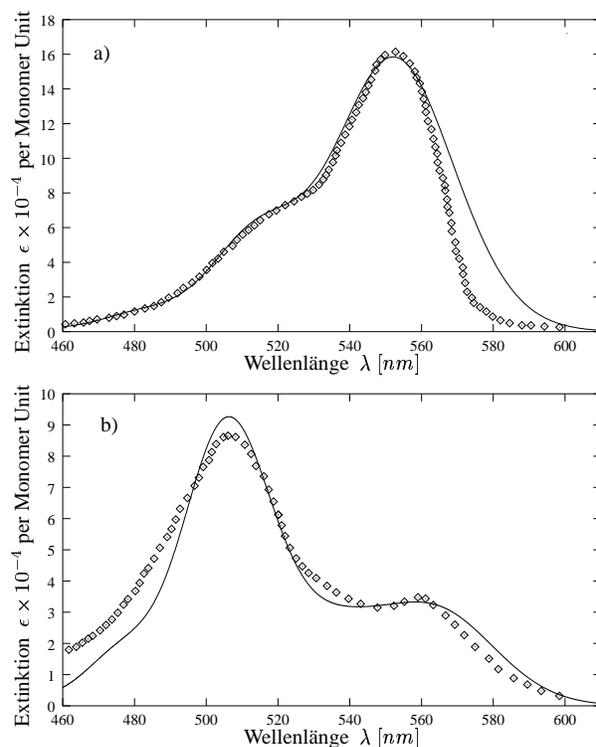


Abbildung 5.16: Vergleich Theorie und Experiment am Beispiel von 3,3'-Diethylthiacarbocyanin *p*-toluenesulfonat: a) Gemessener (gepunktete Linie) und gefitteter Monomer-Extinktionskoeffizient (durchgezogene Linie) b) Gemessener (gepunktete Linie) und gefitteter Dimer-Extinktionskoeffizient (durchgezogene Linie)

eine Schulter zeigt. Daher ist die Vibrationsfrequenz nicht so gut zu bestimmen wie im Beispiel von PIC. Im langwelligen Bereich oberhalb von 565 nm fällt die gemessene Verteilung des Monomer-Extinktionskoeffizienten schneller ab als die gefittete, wohingegen unterhalb von 495 nm der gefittete Dimer-Extinktionskoeffizient deutlich schneller abfällt als der gemessene. Gut wiedergegeben wird der Verlauf des Monomer-Extinktionskoeffizienten im ganzen Bereich unterhalb von 565 nm sowie die Wellenlängen der beiden Maxima im Dimer-Extinktionskoeffizienten und deren relative Höhe.

Kapitel 6

Weiterführendes Modell

Die Annahme harmonischer Kernbewegung der Monomere ist nicht sehr realistisch. Zum einen erhält man unendlich viele gebundene Zustände, zum anderen zeigen realistische Potentiale Anharmonizitäten. Das Morsepotential beispielsweise beschreibt die Potentialflächen innerhalb eines Monomers sehr viel realistischer. In diesem Kapitel soll der Formalismus aus Kapitel 4 und 5 auf beliebige Potentiale erweitert werden. Als Anwendungsbeispiel wird der Fall von Morsepotentialen diskutiert.

6.1 Der Fall beliebiger Potentiale

Wir nehmen wiederum an, das Dimer werde aus zwei identischen Monomeren gebildet. Allerdings lassen wir den Fall zu, daß die Born-Oppenheimer-Potentialflächen im Grundzustand und angeregten Zustand verschieden sein können. Wir nehmen weiterhin an, daß es nur ein elektronisch angeregtes Niveau pro Monomer gebe. Abbildung 6.1 zeigt schematisch, wie die Born-Oppenheimer-Flächen *eines* Monomers in diesem Fall aussehen könnten.

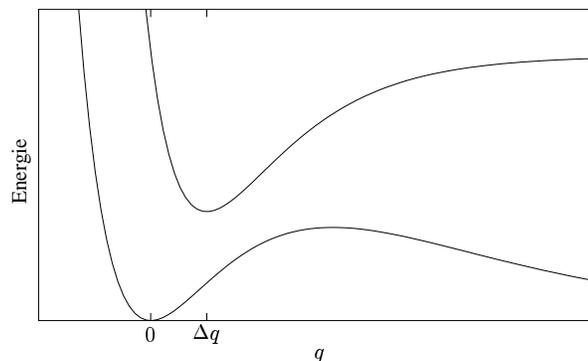


Abbildung 6.1: Die Born-Oppenheimer-Potentialflächen eines Monomers

Die Hamiltonoperatoren des Dimers lauten damit vollkommen analog zu den Gleichungen

chungen (4.24) und (4.25)

$$H^{(0)} = \frac{P_1^2}{2\mu} + \frac{P_2^2}{2\mu} + V_g(q_1) + V_g(q_2) \quad (6.1)$$

$$H^{(e)} = \frac{P_1^2}{2\mu} + \frac{P_2^2}{2\mu} + [V_e(q_1) + V_g(q_2)] |1\rangle\langle 1| + [V_g(q_1) + V_e(q_2)] |2\rangle\langle 2| + J(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|). \quad (6.2)$$

Dabei bezeichnen P_i und q_i die Schwingungskordinaten von Monomer i , V_g und V_e bezeichnen die Born-Oppenheimer-Potentialflächen der Monomere im Grund- respektive angeregten Zustand, und μ ist die reduzierte Masse. Die Annahme identischer Monomere impliziert wiederum die Existenz eines Symmetrieoperators, der die beiden Monomere austauscht. Er sei wieder mit \mathcal{A}_{12} bezeichnet, und es gilt

$$\mathcal{A}_{12} = \mathcal{P} \cdot \sigma_x. \quad (6.3)$$

Dabei sei \mathcal{P} derart definiert, daß er an den Schwingungskordinaten die Indizes 1 und 2 vertauscht. Man überzeugt sich leicht davon, daß mit dieser Definition von \mathcal{A}_{12}

$$[H^{(e)}, \mathcal{A}_{12}] = 0 \quad (6.4)$$

gilt. Somit können die Lösungen der Schrödingergleichung $H^{(e)}|\Psi_{\pm}\rangle = E_{\pm}|\Psi_{\pm}\rangle$ mit positivem oder negativem Austauschwert gewählt werden. Es ist evident, daß diese Lösungen die Form

$$|\Psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\pm}(q_1, q_2) |1\rangle \pm \mathcal{P}\chi_{\pm}(q_1, q_2) |2\rangle) \quad (6.5)$$

haben. Wir setzen (6.5) in die Schrödingergleichung ein und projizieren auf $|1\rangle$ oder $|2\rangle$. Dann ergibt sich

$$H_{\pm}\chi_{\pm}(q_1, q_2) = E_{\pm}\chi_{\pm}(q_1, q_2) \quad (6.6)$$

mit

$$H_{\pm} = \frac{P_1^2}{2\mu} + V_e(q_1) + \frac{P_2^2}{2\mu} + V_g(q_2) \pm J\mathcal{P} \quad (6.7)$$

$$\equiv H^{(1)} + H^{(2)} \pm J\mathcal{P}. \quad (6.8)$$

6.1.1 Numerische Lösung

Gleichung (6.6) kann nicht analytisch gelöst werden. Um das Problem numerisch zu lösen, entwickeln wir die Lösung $\chi_{\pm}(q_1, q_2)$ nach Eigenfunktionen ϕ_n des harmonischen Oszillators. Wir schreiben also

$$\chi_{\pm}(q_1, q_2) = \sum_{n,k} c_{nk} \phi_n(q_1 - \Delta q) \phi_k(q_2) \quad (6.9)$$

mit Entwicklungskoeffizienten c_{nk} , wobei Δq die Ruhelage des adiabatischen Potentials im elektronisch angeregten Fall bezeichnet (Vgl. Abbildung 6.1). Da \mathcal{P} q_1 und q_2 miteinander vertauscht, gilt

$$\mathcal{P}\chi_{\pm}(q_1, q_2) = \chi_{\pm}(q_2, q_1) = \sum_{n,k} c_{nk} \phi_k(q_1) \phi_n(q_2 - \Delta q). \quad (6.10)$$

Wir setzen (6.9) in (6.6) unter Berücksichtigung von (6.10) ein, multiplizieren die gesamte Gleichung mit $\phi_m(q_1 - \Delta q) \phi_l(q_2)$ und integrieren über q_1 und q_2 . Dann erhält man gekoppelte Gleichungen für die Entwicklungskoeffizienten c_{nk} :

$$\begin{aligned} & \sum_n c_{nl} \langle \phi_m^v | H^{(1)} | \phi_n^v \rangle + \sum_k c_{mk} \langle \phi_l | H^{(2)} | \phi_k \rangle \\ & \pm J \sum_{nk} \langle \phi_m^v | \phi_k \rangle \langle \phi_l | \phi_n^v \rangle = E_{\pm} c_{ml}. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Hierbei gelte

$$\langle q | \phi_n^v \rangle = \phi_n(q - \Delta q) \quad \text{und} \quad \langle q | \phi_n \rangle = \phi_n(q).$$

Da wir geschickterweise harmonische Oszillatorfunktionen als Basisfunktionen gewählt haben, sind die Überlappintegrale bekannt [26]:

$$\begin{aligned} \langle \phi_m^v | \phi_k \rangle &= \exp\left(-\frac{\Delta q^2}{4q_0^2}\right) \left(\frac{\Delta q}{\sqrt{2}q_0}\right)^{k-m} \sqrt{\frac{m!}{k!}} \\ & \cdot L_m^{k-m} \left(\frac{\Delta q^2}{2q_0^2}\right) \quad (k \geq m) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta q^2}{4q_0^2}\right) \left(\frac{-\Delta q}{\sqrt{2}q_0}\right)^{m-k} \sqrt{\frac{k!}{m!}} \\ & \cdot L_k^{m-k} \left(\frac{\Delta q^2}{2q_0^2}\right) \quad (m > k) \end{aligned} \quad (6.12)$$

Dabei bezeichnet q_0 die charakteristische Länge des harmonischen Oszillators $q_0 = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$, und die L_m^l sind die sogenannten verallgemeinerten Laguerrepolynome. Für sie gilt [27]

$$L_m^l(x) = \sum_{k=0}^m (-1)^k \binom{m+l}{m-k} \frac{1}{k!} x^k. \quad (6.13)$$

Die Impulsoperatoren lassen sich gemäß der Gleichungen (2.2) und (2.3) durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausdrücken:

$$\begin{aligned} P &= -i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} (c - c^\dagger). \\ \Rightarrow P^2 &= -\frac{\hbar\omega}{2} (c^2 - c^\dagger c - cc^\dagger + c^{\dagger 2}) \\ &= -\frac{\hbar\omega}{2} (c^2 - 1 - 2c^\dagger c + c^{\dagger 2}) \end{aligned} \quad (6.14)$$

Damit gilt für den kinetischen Energieanteil der Matrixelemente aus Gleichung (6.11)

$$\begin{aligned} \langle \phi_m | \frac{P^2}{2\mu} | \phi_n \rangle &= -\frac{\hbar\omega}{4\mu} \left(\sqrt{n(n-1)} \delta_{m,n-2} - (1+2n) \delta_{m,n} \right. \\ & \left. + \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{m,n+2} \right). \end{aligned} \quad (6.15)$$

Für die Matrixelemente mit den verschobenen Oszillatorfunktionen gilt diese Gleichung genauso aufgrund der Translationsinvarianz des Laplaceoperators ($P^2 \propto \Delta$). Somit sind einzig und allein die Überlappintegrale der potentiellen Energie numerisch zu bestimmen. Sind diese bestimmt, so schreiben wir die Gleichung (6.11) in Form einer Matrix und diagonalisieren diese numerisch. Die Eigenwerte sind dann die Eigenenergien des Problems.

6.1.2 Das Absorptionsspektrum

Wir betrachten wiederum das Absorptionsspektrum bei tiefen Temperaturen, so daß wir annehmen können, daß im Dimergrundzustand keine Schwingungen angeregt sind. Der Ausgangszustand, aus dem absorbiert wird, lautet damit

$$|0\rangle_g = \varphi_0(q_1) \varphi_0(q_2) |0\rangle, \quad (6.16)$$

wobei $\varphi_0(q)$ die Grundzustandswellenfunktion von $V_g(q)$ und $|0\rangle = |\phi_{1g}, \phi_{2g}\rangle$ der elektronische Grundzustand ist. Dabei bezeichnet wie gehabt $\{\phi_{ig}, \phi_{ie}\}$ die adiabatische Basis von Monomer i . Die Zustände, in die absorbiert wird, lauten:

$$|\Psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\pm}(q_1, q_2) |1\rangle \pm \chi_{\pm}(q_2, q_1) |2\rangle). \quad (6.17)$$

Die Oszillatorstärken sind dann durch $|\langle_g \langle\langle 0|\vec{\mu}|\Psi_{\pm}\rangle\rangle|^2$ gegeben¹, wobei $\vec{\mu}$ die Summe der Dipoloperatoren der beiden Monomere ist: $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$. Nun ist

$$\begin{aligned} \langle_g \langle\langle 0|\vec{\mu}|\Psi_{\pm}\rangle\rangle \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle\varphi_0(q_1) \varphi_0(q_2) | \chi_{\pm}(q_1, q_2) \rangle \langle\langle 0|\vec{\mu}_1|1\rangle\rangle \\ &\quad \pm \langle\varphi_0(q_1) \varphi_0(q_2) | \chi_{\pm}(q_2, q_1) \rangle \langle\langle 0|\vec{\mu}_2|2\rangle\rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle\varphi_0(q_1) \varphi_0(q_2) | \chi_{\pm}(q_1, q_2) \rangle [\langle\langle 0|\vec{\mu}_1|1\rangle\rangle \pm \langle\langle 0|\vec{\mu}_2|2\rangle\rangle]. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Wie schon in Abschnitt 5.2 wurde wiederum angenommen, daß die Matrixelemente $\langle\langle 0|\vec{\mu}_1|1\rangle\rangle$ und $\langle\langle 0|\vec{\mu}_2|2\rangle\rangle$ nicht beziehungsweise nur sehr schwach von den Kernkoordinaten abhängen, so daß sie aus den Integralen über die Vibrationskoordinaten herausgezogen werden können.

Auch hier setzen wir die Beträge der elektronischen Übergangsmatrixelemente 1. Für den Fall paralleler Dipolmomente gibt es nur Absorption in Zustände mit positivem Austauschwert, für den Fall eantiparalleler Dipolmomente nur in Zustände mit negativem Austauschwert. Es gilt dann jeweils

$$|\langle_g \langle\langle 0|\vec{\mu}|\Psi_{\pm}\rangle\rangle \rangle|^2 = 2 |\langle\varphi_0(q_1) \varphi_0(q_2) | \chi_{\pm}(q_1, q_2) \rangle|^2. \quad (6.19)$$

6.2 Morsepotentiale

Als Spezialfall betrachten wir den Fall, daß die Born-Oppenheimer-Potentialflächen innerhalb der Monomere Morsepotentiale sind. Als weitere Vereinfachung nehmen wir an, daß die Morsepotentiale im Grund- und angeregten Zustand dieselben, jedoch gegeneinander verschoben sind. Dann gilt also

$$\begin{aligned} V_g(q) &= D(1 - \exp(-\beta q))^2 \\ V_e(q) &= D(1 - \exp(-\beta(q - \Delta q)))^2 + E_0. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Abbildung 6.2 illustriert diese Potentiale. Wir werden dieses Modell mit identischen Morsepotentialen im folgenden kurz als *Morsepotentialmodell* bezeichnen.

¹Es sei nochmal daran erinnert, daß $\langle \rangle$ die Integration über Kernkoordinaten, $\langle\langle \rangle\rangle$ die Integration über elektronische Koordinaten bezeichnet.

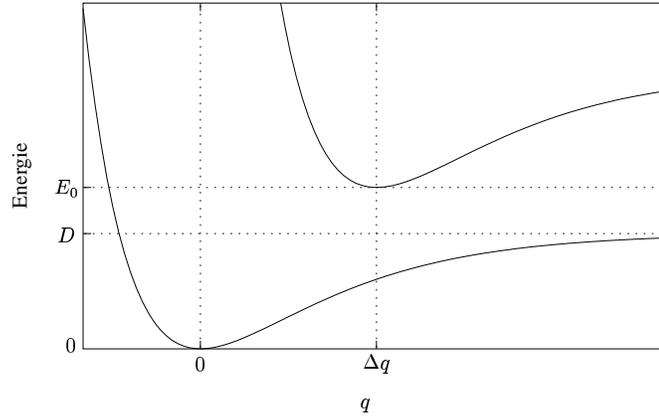


Abbildung 6.2: Identische Morsepotentiale im Grund- und angeregten Zustand

6.2.1 Einführung dimensionsloser Größen

Um das Problem numerisch lösen zu können, ist es notwendig, dimensionslose Größen einzuführen. Dies gelingt wie folgt:

Als dimensionslose Ortskoordinate wählen wir $\hat{q} \equiv \beta q$. Der entsprechende Impulsoperator ist dann gegeben durch $\hat{P} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \hat{q}} = \frac{1}{\hbar\beta} P$. Setzt man diese Ausdrücke zusammen mit den Gleichungen (6.20) in Gleichung (6.7) ein, so erhält man:

$$H_{\pm} = \frac{\hbar^2 \beta^2}{\mu} \left[\frac{\hat{P}_1^2}{2} + \frac{\hat{P}_2^2}{2} \right] + D [1 - \exp(-(\hat{q}_1 - \Delta\hat{q}))]^2 + D [1 - \exp(-\hat{q}_2)]^2 \pm J\mathcal{P}. \quad (6.21)$$

Geben wir alle Energien einschließlich D und J in Einheiten von $\hbar^2 \beta^2 / \mu$ an und lassen $\hat{}$ weg, dann ist also

$$H_{\pm} = \left[\frac{P_1^2}{2} + \frac{P_2^2}{2} \right] + D [1 - \exp(-(q_1 - \Delta q))]^2 + D [1 - \exp(-q_2)]^2 \pm J\mathcal{P}. \quad (6.22)$$

Entwickelt man diese dimensionslosen Morsepotentiale in ihrem Minimum bis zur zweiten Ordnung, so erhält man

$$V_g(q) \approx Dq^2. \quad (6.23)$$

Bei der numerischen Lösung des Problems bietet es sich also an, harmonische Oszillatorfunktionen mit der dimensionslosen Frequenz $\omega = \sqrt{\frac{2D}{\mu}}$ zu wählen.

6.2.2 Ergebnisse

Im folgenden möchten wir die numerischen Ergebnisse der Energieverläufe und Absorptionsspektren des Morsepotentialmodells mit den Ergebnissen aus Kapitel 5 vergleichen. Dort hatten wir identische gegeneinander verschobene harmonische Potentiale als Born-Oppenheimer-Potentialflächen gewählt, was auf den Jaynes-Cummings-Operator führte. Neben der Kopplungsstärke J war der zweite Parameter die Frequenz

g . Diese Größe trat in den Rechnungen dieses Kapitels nicht auf, so daß wir, bevor wir etwas sinnvoll vergleichen können, zuerst klären müssen, was die entsprechende Größe im Morsepotentialmodell ist. Es ist natürlich die Verschiebung Δq des angeregten Born-Oppenheimer-Potentials. Aus der Gleichung für g (Gleichung (4.23)) folgt die Gleichung für Δq ,

$$\Delta q = \frac{\sqrt{2\hbar}g}{\omega^{3/2}}. \quad (6.24)$$

Im Morsepotentialmodell ist $\mu\omega^2$ durch die zweite Ableitung des Morsepotentials im Minimum gegeben, also in dimensionsbehafteten Größen durch

$$\omega^2 = \frac{2D\beta^2}{\mu}. \quad (6.25)$$

Wenn wir also die Ergebnisse aus Kapitel 5 zu festem Wert g/ω mit den Ergebnissen des Morsepotentialmodells vergleichen wollen, müssen wir im Morsepotentialmodell Δq entsprechend Gleichung (6.24) unter Berücksichtigung von Gleichung (6.25) wählen.

Numerische Schwierigkeiten

Die numerische Berechnung der Energieniveaus und Absorptionsspektren erweist sich als sehr schwierig. Die elementarste Schwierigkeit besteht darin, daß durch die *endliche* diskrete Basis harmonischer Oszillatorfunktionen nur gebundene Zustände gut beschrieben werden können. Das Morsepotential besitzt aber auch Kontinuumszustände. Den Niveaus mit Energien oberhalb von $E_0 + D$ ist also nicht zu trauen. Dort vermischen sich Energien von gebundenen Zuständen mit Energien von nur unzureichend konvergierten Kontinuumszuständen. Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Größe der Basis, nach der die Lösung gemäß Gleichung (6.9) entwickelt wird: Beim numerischen Diagonalisieren der Matrix (6.11) macht man numerische Fehler. Diese Fehler wachsen mit der Größe der Matrix. Nun finden zwei konkurrierende Prozesse statt: Je größer man die Produktbasis wählt, umso genauer können die wahren Zustände und Energien dargestellt werden, d.h. wäre die Diagonalisierung der Matrix exakt, so bekäme man immer bessere Ergebnisse, wenn man die Matrix vergrößert. Da aber die numerischen Fehler bei der Diagonalisierung der Matrix mit wachsender Basisgröße steigen, durchläuft man irgendwann ein Maximum an Genauigkeit, eine weitere Steigerung der Basisgröße verringert die Genauigkeit des Ergebnisses, anstatt es weiter zu verbessern. Um noch möglichst viele Zustände darstellen zu können, wählten wir in unseren Rechnungen die Dissoziationsenergie $D = 500 \hbar^2\beta^2/\mu$. Damit besitzt das Morsepotential 31 gebundene Zustände, und für die unteren Zustände sieht es beinahe wie ein harmonisches Potential aus. Es stellte sich heraus, daß das Maximum an Genauigkeit bei den Parameterwerten $g \approx \omega$ und $J \approx \hbar\omega$ bei einer Produktbasis mit $65 \cdot 65 = 4225$ Elementen erreicht ist. Damit sind die untersten Energieeigenwerte im Energiebereich von E_0 bis etwa $E_0 + 8 \hbar\omega$ konvergiert. Es stellte sich weiterhin heraus, daß die zugehörigen Eigenfunktionen etwas schlechter konvergiert sind. Bei einer Vergrößerung der Parameter g und J sowie einer Verringerung der Dissoziationsenergie D wird die Konvergenz schlechter.

Verlauf der Energieniveaus

In Abbildung 6.3 sind die Energieniveaus des symmetrischen Dimers mit positivem Austauschigenwert für $g/\omega = 1$ in Abhängigkeit von J dargestellt. In Ab-

bildung 6.3 a) sind die Verläufe der (konvergierten) Energieniveaus des Morsepotentialmodells gezeigt. Die Dissoziationsenergie beträgt $D = 500 \hbar^2 \beta^2 / \mu \approx 31.6 \hbar \omega$. Abbildung 6.3 b) zeigt dasselbe für den Fall harmonischer Potentiale. Die Energienullpunkte beider Modelle wurden einander angepasst, indem der Energienullpunkt des Morsepotentialmodells verschoben wurde. Für den Fall harmonischer Potentiale zeigen die Energieniveaus eine systematische Struktur, deren Entstehung wir in Abschnitt 5.1 diskutiert haben. Betrachten wir die Stelle $J/\hbar\omega = 0$, also den Fall, daß die beiden

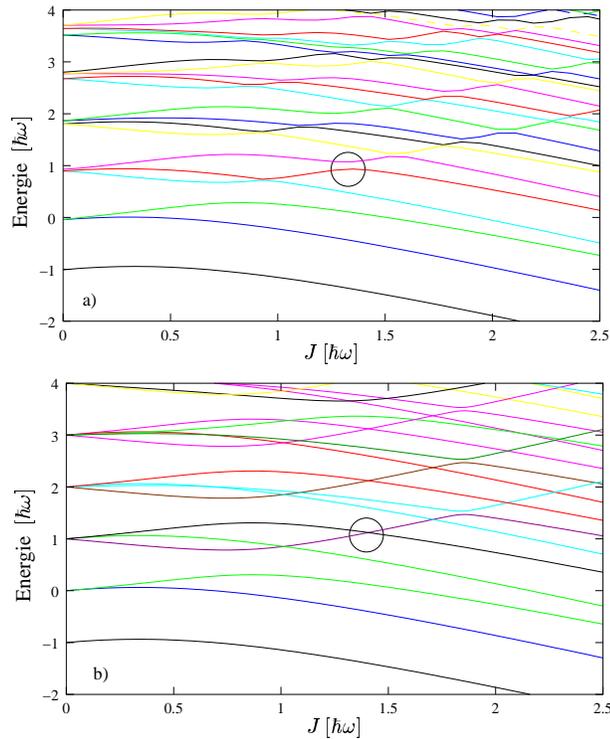


Abbildung 6.3: *Energieniveaus des symmetrischen Dimers: Die Born-Oppenheimerflächen sind a) Morsepotentiale, b) harmonische Potentiale. Der Parameter g/ω ist 1.*

Monomere nicht miteinander wechselwirken. Im harmonischen Fall bilden sich Bündel von Energieniveaus, die entartet sind. Diese Bündel liegen äquidistant um $\hbar\omega$ getrennt. Der Entartungsgrad nimmt von Bündel zu Bündel um 1 zu. Für $J/\hbar\omega > 0$ werden diese Entartungen aufgehoben, und die Energieniveaus der verschiedenen Bündel durchsetzen sich, wobei sie vermiedene und echte Kreuzungen zeigen. Anders sieht es im Fall von Morsepotentialen aus: Bei $J/\hbar\omega = 0$ stellt man folgendes fest: Die Entartungen der Energieniveaus der einzelnen Bündel wird teilweise aufgehoben. Außerdem rücken die Energieniveaus, die in der harmonischen Näherung zu verschiedenen Bündeln gehörten, näher zusammen, und zwar rücken die Niveaus benachbarter Bündel umso näher zusammen, je größer ihre Energien sind. Beides liegt natürlich daran, daß die Energieniveaus des Morsepotentials nicht wie beim harmonischen Potential äquidistant liegen, sondern mit wachsender Energie immer näher zusammenrücken. Für den

Fall $J/\hbar\omega > 0$ findet man vermiedene Kreuzungen von Energieniveaus, die sich im harmonischen Fall schneiden. In Abbildung 6.3 haben wir eine solche Stelle umkreist. Bei den Stellen, an denen sich die Energieniveaus sehr nahe kommen, konnten wir nicht klären, ob es echte oder vermiedene Kreuzungen, in denen die Energiedifferenz sehr klein ist, sind. Das Programm, welches die Energieniveaus im Fall von Morsepotentialen berechnet, ordnet die Eigenwerte für festes J der Größe nach an. In Abbildung 6.3 a) ist dann jeweils der x -te Eigenwert für verschiedene Werte von J durch eine Linie verbunden. Daher sieht es so aus, als gäbe es nur vermiedene Kreuzungen. Hier muß man aufpassen: Die Farbgebung in Abbildung 6.3 a) gibt *nicht* an, daß die durch eine Linie der gleichen Farbe verbundenen Energiewerte zu ein und demselben Zustand gehören. Zur Erinnerung: Im Fall von harmonischen Potentialen ist der Hamiltonoperator separabel in den Jaynes-Cummings-Operator und den Hamiltonoperator eines verschobenen harmonischen Oszillators. Daher kann man in diesem Fall die Energiewerte den Zuständen eindeutig zuordnen. In Abbildung 6.3 b) ist der Energieverlauf jedes einzelnen Zustandes jeweils durch eine Linie gleicher Farbgebung dargestellt. Hier ist also klar ersichtlich, wo echte und wo vermiedene Kreuzungen vorliegen.

Absorptionsspektren

Wir vergleichen exemplarisch ein Absorptionsspektrum des Morsepotentialmodells mit einem Absorptionsspektrum in der harmonischen Näherung. Dabei sind die Parameter $g = 1.5 \omega$, $J = \hbar\omega$ sowie $D = 500 \hbar^2 \beta^2 / \mu$. Das Absorptionsspektrum im Morsepotentialmodell wurde mit einer Basisgröße $DIM = 65$ errechnet und ist gut konvergiert. Man kann die untersten Absorptionslinien im Bereich bis etwa $1 \hbar\omega$ noch

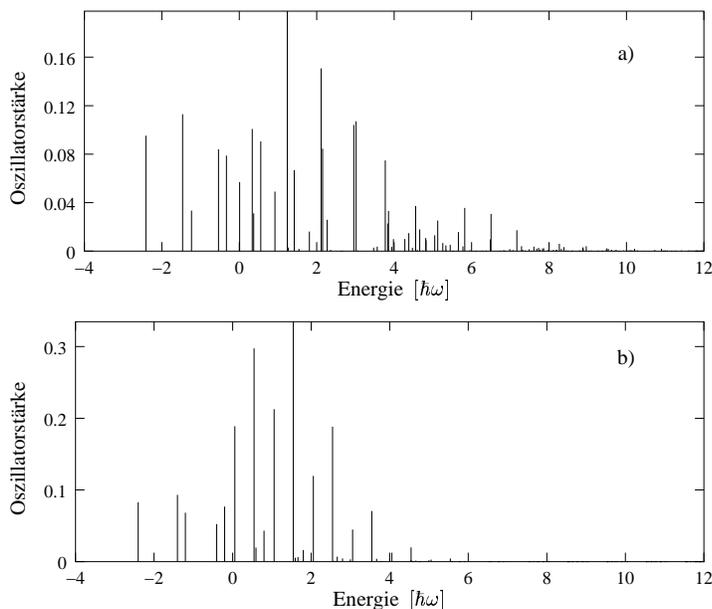


Abbildung 6.4: Absorptionsspektren des symmetrischen Dimers mit positivem Austauschwert: Die Born-Oppenheimerflächen sind a) Morsepotentiale und b) harmonische Potentiale. Es ist $g = 1.5 \omega$, $J = \hbar\omega$ und $D = 500 \hbar^2 \beta^2 / \mu$.

einander zuordnen. Die Energien sind hier in beiden Modellen fast gleich. Dies ist klar, da ja das Morsepotential im Bereich seines Minimums fast harmonisch ist, gerade bei so einer großen Dissoziationsenergie, wie wir sie hier gewählt haben. Allerdings zeigen sich schon deutliche Abweichungen in den Oszillatorstärken. Insgesamt fällt auf, daß im Morsepotentialmodell in mehr Zustände Absorption stattfindet und daß auch energetisch höhere Zustände beteiligt sind als im harmonischen Fall. Die maximale Oszillatorstärke ist dafür im Morsepotentialmodell geringer.

Kapitel 7

Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

In diesem Kapitel werden wir uns mit der Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung beschäftigen. Dabei betrachten wir die Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit einem Atom oder allgemeiner gesprochen die Wechselwirkung eines bosonischen Feldes mit einem Quantensystem. Im Detail werden wir uns den Fall ansehen, daß das elektromagnetische Feld nur eine Mode und das Atom nur zwei Niveaus hat, was wiederum auf den Jaynes-Cummings-Operator führen wird.

Bereits 1927 zeigte Dirac [45], wie man ein elektromagnetisches Feld in der Besetzungszahldarstellung quantisieren kann. Wenn man dieses Feld an ein Quantensystem, beispielsweise ein Atom, koppelt, so erfüllt das gekoppelte System die zeitunabhängige Schrödingergleichung, und Energie wird zwischen Atom und Feld ausgetauscht. Für Felder, die nur wenige Photonen besitzen, ist es sinnvoll und notwendig, das Problem auf diese Weise zu behandeln. Wir werden jedoch in diesem Kapitel zeigen, daß man, vorausgesetzt das Feld besitzt eine sehr große Energie, die viel größer als die atomare Übergangsenergie ist, das Feld klassisch behandeln kann und das gekoppelte System der zeitabhängigen Schrödingergleichung genügt. Hierbei wird die Energie des Feldes als konstant angesehen, und die Gesamtenergie des Systems ist keine Erhaltungsgröße mehr. Wir werden in diesem Kapitel zeigen, welche Näherungen nötig sind, um von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung zur zeitabhängigen Schrödingergleichung zu gelangen.

In Abschnitt 7.1 werden wir zunächst den Hamiltonoperator für die Licht-Atom-Wechselwirkung im rein quantenmechanischen Bild herleiten. Die Herleitung findet sich beispielsweise in [3]. In Abschnitt 7.2 werden wir dann recht allgemein die Näherungen erläutern und diskutieren, die auf die zeitabhängige Schrödingergleichung führen. Dabei werden wir das elektromagnetische Feld durch die Feldoperatoren P und Q darstellen, was an den klassischen Umkehrpunkten, die durch die Bedingung $\dot{Q} = 0$ definiert sind, zu Problemen führen wird. Diese Probleme werden im Abschnitt 7.3 behoben. Dort wird das Feld über kohärente Zustände dargestellt. Im Abschnitt 7.2.1 führen wir die Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung, so wie in Abschnitt 7.2 dargestellt, am Beispiel des Jaynes-Cummings-Operators konkret durch.

7.1 Die Licht-Atom-Wechselwirkung

Wir betrachten zunächst den Fall eines Ein-Elektron-Atoms, welches mit einem in x_3 -Richtung polarisierten Strahlungsfeld¹ mit elektrischer Feldstärke \mathcal{E} wechselwirkt. Der Hamiltonoperator für dieses System lautet in Dipolnäherung und Längeneichung:

$$H_{AF} = H_A + H_F - e x_3 \mathcal{E}. \quad (7.1)$$

Dabei bezeichnen H_A und H_F die Hamiltonoperatoren des Atomes beziehungsweise des Strahlungsfeldes für den Fall, daß keine Wechselwirkung zwischen beiden vorhanden ist. $H_I = -e x_3 \mathcal{E}$ ist die Kopplung zwischen Atom und Strahlungsfeld in Dipolnäherung und Längeneichung, wobei $x = (x_1, x_2, x_3)$ die Ortskoordinaten des Elektrons bezeichnet. Den Hamiltonoperator H_F können wir als Summe von Feldmoden mit Frequenzen ω_k schreiben:

$$H_F = \sum_k \frac{1}{2} (P_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2). \quad (7.2)$$

Üblicher ist es in der Quantenoptik Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren c_k^\dagger und c_k , wie sie in den Gleichungen (2.2) und (2.3) definiert sind, zu benutzen. Damit lautet der Hamiltonoperator H_F ,

$$H_F = \sum_k \hbar \omega_k c_k^\dagger c_k. \quad (7.3)$$

Beim Schreiben der Gleichung (7.3) haben wir die Nullpunktsenergie als rein additive Konstante bereits weggelassen. Den atomaren Hamiltonoperator H_A und den Ausdruck $e x_3$ können wir durch die atomare Basis ausdrücken. Es gelte $H_A |j\rangle = E_j |j\rangle$ sowie $\mathbf{1} = \sum_j |j\rangle \langle j|$. Dann ist

$$H_A = \sum_j E_j |j\rangle \langle j| \quad (7.4)$$

und

$$e x_3 = e \sum_{i,j} |i\rangle \langle i| x_3 |j\rangle \langle j|. \quad (7.5)$$

Bezeichnen wir das elektronische Dipolübergangsmatrixelement $e \langle i| x_3 |j\rangle$ mit κ_{ij} und den atomaren Übergangsoperator $|i\rangle \langle j|$ mit σ_{ij} , so können wir

$$H_A = \sum_j E_j \sigma_{jj} \quad (7.6)$$

und

$$e x_3 = \sum_{i,j} \kappa_{ij} \sigma_{ij} \quad (7.7)$$

schreiben. Wie in der Quantenoptik üblich [3], schreiben wir für die elektrische Feldstärke

$$\mathcal{E} = \sum_k \mathcal{E}_k (c_k^\dagger + c_k) \quad (7.8)$$

¹Die Übertragung auf ein beliebig polarisiertes Strahlungsfeld ist trivial. Wir gehen von einem linear polarisierten Strahlungsfeld aus, da es die Notation etwas vereinfacht.

mit $\mathcal{E}_k = (\hbar\omega_k/2\epsilon_0 V)^{1/2}$. Dabei ist V das Quantisierungsvolumen beziehungsweise im Experiment das Volumen des Hohlraums, in dem das Atom mit dem elektromagnetischen Feld wechselwirkt, und ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante. Setzen wir die Gleichungen (7.3), (7.6), (7.7) und (7.8) in Gleichung (7.1) ein, so erhalten wir

$$H_{AF} = \sum_j E_j \sigma_{jj} + \sum_k \hbar\omega_k c_k^\dagger c_k + \hbar \sum_{i,j} \sum_k g_{ijk} \sigma_{ij} (c_k^\dagger + c_k). \quad (7.9)$$

Dabei ist die Frequenz g_{ijk} definiert gemäß

$$g_{ijk} = -\frac{\kappa_{ij} \mathcal{E}_k}{\hbar}. \quad (7.10)$$

Wir wählen die atomare Basis $|j\rangle$ reell, so daß $g_{ijk} = g_{jik}$ gilt. Aus Paritätsgründen gilt außerdem $g_{iik} = 0$. Beschränken wir uns nun auf nur eine Feldmode und ein Zwei-Niveau-Atom, so wird Gleichung (7.9) zu

$$H_{AF} = (E_1 \sigma_{11} + E_2 \sigma_{22}) + \hbar\omega c^\dagger c + \hbar g (\sigma_{12} + \sigma_{21}) (c^\dagger + c). \quad (7.11)$$

Den erste Term in Gleichung (7.11) können wir noch etwas anders schreiben:

$$E_1 \sigma_{11} + E_2 \sigma_{22} = \frac{1}{2} \hbar\omega_0 (\sigma_{11} - \sigma_{22}) + \frac{1}{2} (E_1 + E_2). \quad (7.12)$$

Dabei ist $\hbar\omega_0 = E_1 - E_2$ die atomare Übergangsenergie, und wir haben $\sigma_{11} + \sigma_{22} = 1$ benutzt. Den additiven Energieanteil $\frac{1}{2}(E_1 + E_2)$ können wir weglassen, da er lediglich einen konstanten Energieshift verursacht. Schließlich führen wir die übliche Bezeichnung der Pauli-Spin-Matrizen ein

$$\sigma_z = \sigma_{11} - \sigma_{22}, \quad (7.13)$$

$$\sigma_x = \sigma_{12} + \sigma_{21}. \quad (7.14)$$

Somit wird aus Gleichung (7.11)

$$H_{AF} = \frac{1}{2} \hbar\omega_0 \sigma_z + \hbar\omega c^\dagger c + \hbar g (c^\dagger + c) \sigma_x. \quad (7.15)$$

Vergleicht man diesen Hamiltonoperator mit dem Jaynes-Cummings-Operator aus Gleichung (2.1), so stellt man fest, daß sie bis auf eine unitäre Transformation gleich sind, denn es gilt

$$H_{AF} = U^\dagger H_{JC} U \quad (7.16)$$

mit der unitären Transformation

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (7.17)$$

Die Licht-Atom-Wechselwirkung wird also im Falle nur einer Feldmode und zweier atomarer Niveaus in der Dipolnäherung durch den Jaynes-Cummings-Operator beschrieben. Liegen mehrere Strahlungsmoden vor, so spricht man vom 'Spin-Boson-Modell'.

In Mikromaserexperimenten ist es gelungen, das durch den Jaynes-Cummings-Operator beschriebene System fast ideal zu verwirklichen. Typische Werte von ω , ω_0 und g sind dabei [46]:

$$\omega \approx 10^{10} \text{ Hz},$$

$$\omega_0 \approx \omega,$$

$$g \approx 10^4 \text{ Hz}.$$

Damit gilt für die in Kapitel 2 und 3 benutzten dimensionslosen Parameter $g/\omega \approx 10^{-6}$ und $J/\hbar\omega = \omega_0/2\omega \approx 1/2$.

Im folgenden werden wir den Grenzfall betrachten, daß die Feldenergie, die durch H_F beschrieben wird, sehr viel größer ist als die Übergangsenergie im Atom und die Energie in der Kopplung von Atom und Strahlungsfeld. Es erweist sich daher als sinnvoll, reskalierte Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren einzuführen:

$$b = \frac{c}{\sqrt{\langle n \rangle}} \quad , \quad b^\dagger = \frac{c^\dagger}{\sqrt{\langle n \rangle}} \quad (7.18)$$

wobei $\langle n \rangle$ die mittlere Anzahl der Photonen bezeichnet. Setzen wir diese Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren in Gleichung (7.15) ein, so erhalten wir mit $\epsilon = \hbar\omega$

$$H_{AF} = \frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_z + \langle n \rangle \epsilon b^\dagger b + \hbar\sqrt{\langle n \rangle}g (b^\dagger + b) \sigma_x \quad (7.19)$$

$\langle n \rangle \epsilon$ ist die mittlere Strahlungsfeldenergie, und $\hbar\sqrt{\langle n \rangle}g$ ist proportional zur sogenannten Rabi-Frequenz. Den Grenzfall, den wir im folgenden betrachten werden, ist also durch die Bedingungen

$$\langle n \rangle \epsilon \gg \hbar\omega_0 \quad \text{und} \quad \langle n \rangle \epsilon \gg \hbar\sqrt{\langle n \rangle}g \quad (7.20)$$

gegeben. Führen wir die Reskalierung der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren gemäß Gleichung (7.18) in der allgemeinen Gleichung (7.9) durch, so ergibt sich

$$H_{AF} = \sum_j E_j \sigma_{jj} + \sum_k \langle n_k \rangle \epsilon_k b_k^\dagger b_k + \hbar \sum_{ijk} \sqrt{\langle n_k \rangle} g_{ijk} \sigma_{ij} (b_k^\dagger + b_k) .$$

Der Kommutator dieser reskalierten Operatoren ist

$$[b_k, b_k^\dagger] = \frac{1}{\langle n_k \rangle} \quad (7.21)$$

so daß im klassischen Limes $\langle n_k \rangle \rightarrow \infty$ der Kommutator $[b_k, b_k^\dagger]$ gegen Null geht. Völlig analog gilt im Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ für den Kommutator der Feldoperatoren P_k und Q_k

$$[Q_k, P_k] = i\hbar \rightarrow 0 \quad (7.22)$$

Wir werden, um letztendlich die zeitabhängige Schrödingergleichung ableiten zu können, die Limes aus Gleichung (7.20) zusammen mit dem Grenzfall $\langle n_k \rangle \rightarrow \infty$ betrachten, so daß einerseits die Energien des Atoms und der Kopplung sehr viel kleiner als die Strahlungsfeldenergie sind und andererseits das Strahlungsfeld klassisch behandelt werden kann.

7.2 Der semiklassische Grenzfall

Wir benutzen in diesem Abschnitt die Darstellung des elektromagnetischen Feldes über die Feldoperatoren P und Q sowie die Darstellung des Atoms über die Phasenraumkoordinaten p und x . Somit können wir für den Hamiltonoperator H_{AF} aus Gleichung (7.1) etwas allgemeiner

$$H_{AF} = H_A(p, x) + H_F(P, Q) + H_I(x, Q) \quad (7.23)$$

schreiben, da für die elektrische Feldstärke $\mathcal{E} \propto \sum_k \mathcal{E}_k Q_k$ gilt. Für die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$(H_{AF} - E) \Psi = 0 \quad (7.24)$$

können wir ohne Einschränkung

$$\Psi(x, Q) = \sum_i \chi_i(Q) \phi_i(x, Q) \quad (7.25)$$

schreiben. Die Funktionen ϕ_i seien dabei ein vollständiges orthonormales Funktionensystem bezüglich der x -Koordinate. Daraus folgt die physikalische Interpretation, daß $\chi_i(Q)$ einen Zustand des elektromagnetischen Feldes darstellt, wohingegen $\phi_i(x, Q)$ einen Atomzustand in Abhängigkeit vom Zustand des elektromagnetischen Feldes beschreibt. Dies wird deutlich, wenn wir den Erwartungswert einer Observablen $A(Q)$, die nur vom elektromagnetischen Feld abhängig sei, berechnen. Hier und im folgenden bezeichne $\langle \rangle$ die Integration über die atomaren Koordinaten, $\langle\langle \rangle\rangle$ die Integration über die Feldkoordinaten. Dann ist

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{i,j} \langle\langle \chi_i | A | \chi_j \rangle\rangle \underbrace{\langle \phi_i | \phi_j \rangle}_{=\delta_{ij}} \\ &= \sum_i \langle\langle \chi_i | A | \chi_i \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Wir substituieren (7.25) in (7.24) und erhalten damit die gekoppelten Gleichungen

$$\begin{aligned} \sum_i \chi_i(Q) \left[H_A + H_I - \left(E - \sum_k \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 + \frac{1}{\chi_i} \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \chi_i \right) \right. \\ \left. + \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} - \frac{1}{\chi_i} \hbar^2 \frac{\partial}{\partial Q_k} \chi_i \frac{\partial}{\partial Q_k} \right) \right] \phi_i(x, Q) = 0. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Dabei haben wir für H_F die Darstellung (7.2) mit $P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$ gewählt. Projizieren wir nun Gleichung (7.27) auf einen Zustand ϕ_j , so ergeben sich gekoppelte Gleichungen für die Feldzustände χ_j :

$$\begin{aligned} \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 \right) \chi_j + \sum_i \langle \phi_j | H_A + H_I | \phi_i \rangle \chi_i \\ - \sum_{i,k} \left(\langle \phi_j | \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} | \phi_i \rangle + \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \phi_i \rangle \hbar^2 \frac{\partial}{\partial Q_k} \right) \chi_i = E \chi_j. \end{aligned} \quad (7.28)$$

Die nichtdiagonalen Terme in Gleichung (7.28) beschreiben Übergänge innerhalb des Atoms, die durch die Strahlungsfeldynamik beziehungsweise durch die Atomdynamik selbst bewirkt werden. Diese Übergänge wirken nun ihrerseits auf die Strahlungsfeldynamik zurück und führen zu Übergängen zwischen den Feldzuständen. Da wir jedoch den Grenzfall (7.20) betrachten, also den Fall, daß die Feldenergie sehr viel größer als die atomare Übergangsenergie und die Kopplungsenergie ist, ist es konsistent, diese nichtdiagonalen Terme zu vernachlässigen, da das Strahlungsfeld von der Atomdynamik unberührt bleiben sollte. Somit erhält man Ein-Kanal-Gleichungen für

die Feldzustände χ_j :

$$\begin{aligned} & \left[\sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 \right) + E_j(Q) - E \right] \chi_j \\ &= \hbar^2 \sum_k \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \phi_j \rangle \frac{\partial}{\partial Q_k} \chi_j \end{aligned} \quad (7.29)$$

mit

$$E_j(Q) = \langle \phi_j | H_A + H_I - \sum_k \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} | \phi_j \rangle. \quad (7.30)$$

Die diagonalen Terme $\langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \phi_j \rangle$ auf der rechten Seite von Gleichung (7.29) sind Null im Falle von reellen Funktionen ϕ_j , anderenfalls können sie mittels einer (Berry)-Phasentransformation der χ_j zum Verschwinden gebracht werden. Somit wird Gleichung (7.29) zu

$$\left[\sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 \right) + E_j(Q) - E \right] \chi_j(Q) = 0. \quad (7.31)$$

Dies ist die Gleichung, die den Strahlungsfeldzustand χ_j bestimmt, falls sich das Atom im Zustand ϕ_j befindet. Damit das Strahlungsfeld letztendlich vollkommen unabhängig von der atomaren Dynamik ist, müssen natürlich die Potentiale $E_j(Q)$ durch ein mittleres Potential $\bar{E}(Q)$ ersetzt werden. Wir erreichen dies, indem wir für χ_j

$$\chi_j(Q) = a_j(Q) \chi(Q) \quad (7.32)$$

schreiben, wobei die a_j langsam veränderliche Funktionen von Q sind. Damit wird aus Gleichung (7.25)

$$\begin{aligned} \Psi(x, Q) &= \chi(Q) \sum_i a_i(Q) \phi_i(x, Q) \\ &\equiv \chi(Q) \psi(x, Q). \end{aligned} \quad (7.33)$$

Somit hat die Wellenfunktion (7.33) dieselbe Form wie Wellenfunktionen in einer Ein-Kanal Born-Oppenheimer-Näherung in der Molekülphysik. Setzt man Ψ in der Form (7.33) in Gleichung (7.24) ein, und führt dieselben Näherungen durch, die zu Gleichung (7.31) führten, so erhält man

$$\left[\sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 \right) + \bar{E}(Q) - E \right] \chi(Q) = 0 \quad (7.34)$$

mit

$$\bar{E}(Q) = \sum_j |a_j(Q)|^2 E_j(Q). \quad (7.35)$$

Bis hierhin haben wir gezeigt, welche Näherungen nötig sind, um die exakte Wellenfunktion (7.25) in Form einer Ein-Kanal-Born-Oppenheimer-Funktion (7.33) zu schreiben. Hiervon ausgehend wenden wir uns nun der effektiven Gleichung des atomaren Systems ψ zu. Um die Notation zu vereinfachen und übersichtlicher zu gestalten, beschränken wir uns auf nur eine Feldmode. In [25] wurde jedoch gezeigt, daß diese

Beschränkung nicht notwendig ist. Wir gehen von dem Ansatz Gleichung (7.33) aus und erhalten für die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\begin{aligned}
0 &= (H_{AF} - E)\Psi \\
&= \chi(Q) \left[H_A + H_I(x, Q) - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q^2} + 2 \frac{\chi'(Q)}{\chi(Q)} \frac{\partial}{\partial Q} \right) \right] \psi(x, Q) \\
&\quad + \psi(x, Q) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + \frac{\omega^2}{2} Q^2 - E \right] \chi(Q). \tag{7.36}
\end{aligned}$$

Dabei beschreibt $\chi(Q)$ das Strahlungsfeld, dessen Energie nach Voraussetzung (7.20) sehr viel größer als die Energie des Atoms und der Kopplung ist. Daher können wir jegliche Rückkopplungen des Atoms, beschrieben durch $\bar{E}(Q)$ in Gleichung (7.34), auf das Strahlungsfeld vernachlässigen, und in guter Näherung ist die Feldenergie gleich der Gesamtenergie E . Dies ist gleichbedeutend damit, daß wir $\chi(Q)$ als Eigenfunktion des Strahlungsfeldhamiltonoperators wählen:

$$[H_F - E]\chi = \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + \frac{\omega^2}{2} Q^2 \right) - E \right] \chi(Q) = 0. \tag{7.37}$$

Zusätzlich betrachten wir jedoch den klassischen Grenzfall, also den Grenzfall sehr hoher Photonenzahlen. Dies erlaubt uns, die Wellenfunktion $\chi(Q)$ weit weg von den klassischen Umkehrpunkten im harmonischen Potential durch die WKB-Funktion [47] zu nähern

$$\chi(Q) \simeq \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int^Q dQ' P(Q') \right\}. \tag{7.38}$$

In führender Ordnung in \hbar ergibt sich damit $\chi'(Q)/\chi(Q) = (i/\hbar)P(Q)$ mit dem klassischen Impuls an der Stelle Q , der sich aus der Energieerhaltung ergibt,

$$P(Q) = \sqrt{2(E - \omega^2 Q^2/2)}. \tag{7.39}$$

Setzen wir die Gleichungen (7.37) und (7.38) in Gleichung (7.36) ein, so erhalten wir als Gleichung für die Wellenfunktion $\psi(x, Q)$ des Atoms

$$\left[H_A + H_I(x, Q) - \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} - i\hbar P(Q) \frac{\partial}{\partial Q} \right] \psi(x, Q) = 0. \tag{7.40}$$

Wir ersetzen nun Q durch einen neuen Parameter t , der durch eine Trajektorie $Q(t)$ definiert ist. Die Bestimmungsgleichung für t lautet

$$P(Q) \frac{\partial}{\partial Q} \equiv \frac{\partial}{\partial t}. \tag{7.41}$$

$P(Q)$ ist aber nichts anderes als die Geschwindigkeit \dot{Q} , wie man aus den klassischen Bewegungsgleichungen sieht:

$$\dot{Q} = P \quad \text{and} \quad \dot{P} = -\omega^2 Q, \tag{7.42}$$

und damit ist der Parameter t gerade die klassische Zeit. Wir führen $\psi(x, t) = \psi(x, Q(t))$ ein, und aus Gleichung (7.40) wird damit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[H_A + H_I(x, Q(t)) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\ddot{Q}(t)}{\dot{Q}^3(t)} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{\dot{Q}^2(t)} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \right] \psi(x, t). \tag{7.43}$$

Die Ableitungen auf der rechten Seite rühren von den Ableitungen $\frac{\partial^2}{\partial Q^2}$ her, wenn man sie durch den neuen Parameter t ausdrückt. Für den Fall, daß man diese Terme vernachlässigen könnte, wäre Gleichung (7.43) gerade die zeitabhängige Schrödingergleichung. Daß man diese Terme im Falle sehr hoher (klassischer) Strahlungsfeldenergien E tatsächlich vernachlässigen kann, sieht man wie folgt durch eine selbstkonsistente Argumentation: Angenommen man könnte diese Terme vernachlässigen, dann wäre $\hbar\partial/\partial t$ von der Größenordnung der Energie des Atoms $E_A = \langle H_A + H_I \rangle$ und damit sehr klein im Vergleich zu der (klassischen) Energie E . Benutzen wir weiter $\dot{Q} = P \approx \sqrt{E}$ für den harmonischen Oszillator, solange man sich weit weg von den klassischen Umkehrpunkten befindet und $\ddot{Q} \approx \omega\dot{Q}$, so können wir die Größenordnungen der zu vernachlässigenden Terme abschätzen: Man findet $\langle \frac{\hbar^2}{2} \frac{\ddot{Q}(t)}{\dot{Q}^3(t)} \frac{\partial}{\partial t} \rangle \approx E_A \frac{\hbar\omega}{E}$ und $\langle \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{Q^2(t)} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rangle \approx E_A^2/E$, so daß also die zusätzlichen Ableitungen auf der rechten Seite von Gleichung (7.43) von der Ordnung $E_A \left(\frac{E_A + \hbar\omega}{E}\right)$ sind. Die übrigen Terme auf der rechten Seite sind von der Größenordnung E_A , so daß die zusätzlichen Terme um einen Faktor der Größenordnung $\hbar\omega/E \approx 1/n$ kleiner sind, wobei n die Photonenzahl der Strahlungsmode ist. Im Falle eines klassischen Feldes ist n sehr groß, und wir können in guter Näherung tatsächlich schreiben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = [H_A + H_I(x, Q(t))] \psi(x, t). \quad (7.44)$$

Dies ist gerade die zeitabhängige Schrödingergleichung, die ein wechselwirkendes System bestehend aus einem Atom (Quantensystem) und einem klassischen elektromagnetischen Feld mit nur einer Mode beschreibt. Der Parameter t ist hierbei kein quantenmechanischer Operator, sondern ein über die klassischen Bewegungsgleichungen abgeleiteter klassischer Parameter. In diesem Sinne ist die zeitabhängige Schrödingergleichung eine gemischt klassisch-quantenmechanische Gleichung.

Bedauerlicherweise zeigt unsere bisherige Herleitung einen entscheidenden Schwachpunkt: Die zeitabhängige Schrödingergleichung (7.44) gilt natürlich für alle Zeiten t . Unsere Ableitung gilt aber nur weit weg von den klassischen Umkehrpunkten, denn nur da ist die WKB-Funktion (7.38) eine gute Näherung. An den klassischen Umkehrpunkten, definiert durch $\dot{Q}(t) = 0$, bricht die WKB-Näherung zusammen. Ebenso wird dort Gleichung (7.41) singular, so daß man keine globale Zeit einführen kann. Die Ortsdarstellung scheint also nicht die geeignetste Darstellung zur Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung zu sein. Im Abschnitt 7.3 werden wir kohärente Zustände zur Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung nutzen, was sich als sehr viel geschickter herausstellen wird, da die dort auftretenden Größen $\alpha(t)$ und $\alpha^*(t)$ im Gegensatz zu $P(t)$ und $Q(t)$ immer endlich bleiben.

7.2.1 Illustration: Das Jaynes-Cummings-Modell

In diesem Abschnitt möchten wir anhand des Jaynes-Cummings-Modells die allgemeinen Rechnungen aus dem ersten Teil von Abschnitt 7.2 konkret nachvollziehen. Wir betrachten also den Jaynes-Cummings-Operator (7.15), wobei wir in die Ortsdarstellung gehen, also die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren durch die Phasenraumkoordinaten P und Q gemäß der Gleichungen (2.2) und (2.3) ausdrücken. Damit lautet (7.15)

$$H_{AF} = \frac{1}{2} \hbar\omega_0 \sigma_z + \frac{1}{2} (P^2 + \omega^2 Q^2) + \sqrt{2\hbar\omega} g Q \sigma_x. \quad (7.45)$$

Für die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung schreiben wir analog zu Gleichung (7.25)

$$|\Psi\rangle = \chi_+(Q)|+, Q\rangle + \chi_-(Q)|-, Q\rangle. \quad (7.46)$$

Nun stellt sich die Frage, welche atomare Basis dem Problem angemessen erscheint. Wir haben in Kapitel 3 gesehen, daß die adiabatische Näherung des Jaynes-Cummings-Modells im Falle hoher Feldenergien - und gerade diesen Grenzfall möchten wir ja hier betrachten - schlecht ist, denn die Dynamik verläuft in diesem Fall diabatisch. Wir wählen daher eine diabatische Basis, nämlich die atomaren Eigenzustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$. Damit wird Gleichung (7.46) zu

$$|\Psi\rangle = \chi_+(Q)|+\rangle + \chi_-(Q)|-\rangle, \quad (7.47)$$

und mit diesem Ansatz lautet Gleichung (7.28)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + \frac{1}{2} \omega^2 Q^2 \pm \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \right] \chi_{\pm} + \sqrt{2\hbar g} Q \chi_{\mp} = E \chi_{\pm}. \quad (7.48)$$

Der Diskussion nach Gleichung (7.28) folgend, vernachlässigen wir den Term $\sqrt{2\hbar g} Q$, der eine Rückkopplung der Atomdynamik auf das Strahlungsfeld darstellt, da wir ja letztendlich das Strahlungsfeld im klassischen Limes, also unbeeinflußt von dem Atom betrachten wollen. Dies führt auf eine Ein-Kanal-Gleichung für die χ_{\pm} :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + \frac{1}{2} \omega^2 Q^2 \pm \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \right] \chi_{\pm} = E \chi_{\pm}, \quad (7.49)$$

wie allgemein in Gleichung (7.31) dargestellt. Um nun die völlige Unabhängigkeit des Strahlungsfeldes von der Atomdynamik zu erreichen, schreiben wir analog zu Gleichung (7.32)

$$\chi_{\pm}(Q) = a_{\pm}(Q) \chi(Q) \quad (7.50)$$

mit langsam veränderlichen Funktionen $a_{\pm}(Q)$. Somit hat die Wellenfunktion (7.47) nun die Form

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \chi(Q) (a_+(Q)|+\rangle + a_-(Q)|-\rangle) \\ &\equiv \chi(Q) \psi(x, Q), \end{aligned} \quad (7.51)$$

was Gleichung (7.33) entspricht. Wir substituieren Gleichung (7.51) in die zeitunabhängige Schrödingergleichung $(H_{AF} - E) \Psi = 0$ mit dem Hamiltonoperator H_{AF} aus Gleichung (7.45) und projizieren auf den atomaren Zustand ψ . Vernachlässigt man nun alle Ableitungen der Koeffizienten $a_{\pm}(Q)$, so erhält man eine effektive Gleichung für den Feldzustand $\chi(Q)$

$$\left(\frac{1}{2} P^2 + \frac{1}{2} \omega^2 Q^2 + \overline{E}(Q) - E \right) \chi(Q) = 0 \quad (7.52)$$

mit

$$\begin{aligned} \overline{E}(Q) &= \langle \psi | H_A + H_I | \psi \rangle \\ &= |a_+(Q)|^2 E_+(Q) + |a_-(Q)|^2 E_-(Q) + \\ &\quad a_+^*(Q) a_-(Q) \langle + | H_I | - \rangle + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (7.53)$$

Dabei haben wir die Abkürzungen $H_A = \frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_z$ sowie $H_I = \sqrt{2\hbar\omega}gQ\sigma_x$ benutzt. Die Potentiale $E_{\pm}(Q)$ sind in Gleichung (7.30) definiert. Der Diskussion nach Gleichung (7.28) folgend, ist es zulässig, die nicht-diagonalen Terme $\langle +|H_I|-\rangle$ in Gleichung (7.53) zu vernachlässigen. Somit vereinfacht sich das gemittelte Potential zu

$$\begin{aligned}\bar{E}(Q) &= |a_+(Q)|^2 E_+(Q) + |a_-(Q)|^2 E_-(Q) \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega_0 (|a_+(Q)|^2 - |a_-(Q)|^2).\end{aligned}\quad (7.54)$$

Natürlich kann nun im klassischen Grenzfall $E \rightarrow \infty$ die Energie $\hbar\omega_0$ und somit $\bar{E}(Q)$ gegenüber E vernachlässigt werden, und die Feldenergien sind die des freien Feldes, d.h. völlig unabhängig von dem Zwei-Niveau-Atom. Dies ist also die Situation, in der die Photonenzahl n sehr groß ist, und das Strahlungsfeld daher durch die Absorption oder Emission eines einzelnen Photones praktisch unbeeinflusst bleibt. Andererseits ist das Atom aber sehr wohl vom Strahlungsfeld beeinflusst: Substituieren wir Gleichung (7.51) in Gleichung (7.36) und führen dieselben Näherungen aus, die zu Gleichung (7.44) führten, so erhalten wir gekoppelte Gleichungen für das Atom

$$\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_z + \sqrt{2\hbar\omega}gQ(t)\sigma_x\right) \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t) \end{pmatrix} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t) \end{pmatrix}\quad (7.55)$$

mit

$$Q(t) = Q_0(t) \cos(\omega t + \delta).\quad (7.56)$$

Dies ist genau die zeitabhängige Schrödingergleichung, die man erhält, wenn man von Anfang an von einem klassischen Strahlungsfeld mit Feldamplitude $Q(t)$ ausginge, welches mit einem Zwei-Niveau-Atom in Dipolnäherung wechselwirkt, wobei der atomare Zustandsvektor nach der atomaren Basis entwickelt wird:

$$|\psi(t)\rangle = a_+(t)|+\rangle + a_-(t)|-\rangle.\quad (7.57)$$

7.3 Ableitung über kohärente Zustände

In diesem Abschnitt werden wir eine etwas andere Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung vorstellen als es in Abschnitt 7.2 der Fall war. Die dort aufgetretenen Probleme an den klassischen Umkehrpunkten werden hier nicht mehr auftreten. Statt der Ortsdarstellung des Feldzustandes wählen wir hier sogenannte 'kohärente Zustände'.

Kohärente Zustände sind quantenmechanische Zustände des harmonischen Oszillators, die durch ihre minimale Unschärfe in Ort Q und Impuls P am ehesten klassischen Zuständen entsprechen. Daher verwundert es nicht allzu sehr, daß sie im Zusammenhang mit dem klassischen Limes eine besondere Rolle einnehmen.

Ausgangspunkt ist der Jaynes-Cummings-Operator H_{AF} in der Form (7.15). Wie im letzten Abschnitt beginnen wir mit der zeitunabhängigen Schrödingergleichung $[H_{AF} - E]\Psi = 0$, jedoch nutzen wir für den Feldzustand eine Darstellung über kohärente Zustände. Kohärente Zustände $|\alpha\rangle$ sind Eigenzustände des Vernichtungsoperators c zum komplexen Eigenwert α :

$$c|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle.\quad (7.58)$$

Sie sind gemäß

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2 + \alpha c^+} |0\rangle \quad (7.59)$$

definiert, wobei $|0\rangle$ den Grundzustand des harmonischen Oszillators bezeichnet. Die wichtigsten Eigenschaften, die wir hier benötigen sind [3]

$$\begin{aligned} \langle\alpha|c^+ &= \alpha^* \langle\alpha|, \\ \langle\alpha|c &= \left(\frac{\partial}{\partial\alpha^*} + \frac{1}{2}\alpha \right) \langle\alpha|. \end{aligned} \quad (7.60)$$

Die kohärenten Zustände bilden eine übervollständige Basis

$$\mathbf{1} = \int \frac{d^2\alpha}{\pi} |\alpha\rangle \langle\alpha|, \quad (7.61)$$

wobei der Überlapp zwischen zwei kohärenten Zuständen durch

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \exp\left\{-\frac{1}{2}|\alpha|^2 - \frac{1}{2}|\beta|^2 + \alpha^*\beta\right\} \quad (7.62)$$

gegeben ist. Der Überlapp eines kohärenten Zustandes mit einem Anzahleigenzustand $|n\rangle$ ist durch

$$\langle\alpha|n\rangle = \exp\{-|\alpha|^2/2\} (\alpha^*)^n / \sqrt{n!} \quad (7.63)$$

gegeben. Damit ist klar, daß im Grenzfall hoher Photonenzahlen n nur solche kohärenten Zustände merklich zu $|n\rangle$ beitragen, für die

$$|\alpha|^2 = n \quad (7.64)$$

gilt. Ein beliebiger Zustand kann nach kohärenten Zuständen entwickelt werden gemäß

$$|\chi\rangle = \int \frac{d^2\alpha}{\pi} \tilde{\chi}(\alpha, \alpha^*) |\alpha\rangle \quad (7.65)$$

mit $\tilde{\chi}(\alpha, \alpha^*) = \langle\alpha|\chi\rangle$. Man kann dabei immer $\tilde{\chi}(\alpha, \alpha^*) = \exp(-\frac{1}{2}|\alpha|^2) \chi(\alpha^*)$ schreiben, wobei $\chi(\alpha^*)$ nur von α^* abhängt [48].

Als Ansatz zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung wählen wir

$$\langle\alpha|\Psi\rangle = \exp\left\{-\frac{1}{2}|\alpha|^2\right\} \chi(\alpha^*) |\psi(\alpha^*)\rangle. \quad (7.66)$$

Dies soll implizieren, daß $\exp\{-\frac{1}{2}|\alpha|^2\} \chi(\alpha^*)$ das Feld, also den klassischen Freiheitsgrad beschreibt, wohingegen $|\psi(\alpha^*)\rangle$ den Zustand des Atoms in Abhängigkeit des Feldzustandes wiedergibt. Mit dem Ansatz (7.66) lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung mit dem Jaynes-Cummings-Operator in der Form (7.15)

$$\begin{aligned} 0 &= \langle\alpha|(H_{AF} - E)|\Psi\rangle \\ &= \chi(\alpha^*) \left[\frac{1}{2} \hbar\omega_0 \sigma_z + \hbar g(\alpha^* + \frac{\chi'(\alpha^*)}{\chi(\alpha^*)} + \frac{\partial}{\partial\alpha^*}) \sigma_x + \hbar\omega \alpha^* \frac{\partial}{\partial\alpha^*} \right] |\psi(\alpha^*)\rangle \\ &\quad + |\psi(\alpha^*)\rangle \left[\hbar\omega \alpha^* \frac{\partial}{\partial\alpha^*} - E \right] \chi(\alpha^*). \end{aligned} \quad (7.67)$$

Diese Gleichung ist analog zu der Gleichung (7.36) in der Ableitung über die Ortsdarstellung. Wie zuvor wählen wir χ derart, daß es ein Eigenzustand des Feldhamiltonoperators H_F , also ein Anzahleigenzustand $|n\rangle$ mit Energie $E = n\hbar\omega$ ist. In der Darstellung über kohärente Zustände ist dann

$$\chi(\alpha^*) = (\alpha^*)^n / \sqrt{n!}. \quad (7.68)$$

Man überzeugt sich leicht davon, daß damit der zweite Teil der Gleichung (7.67) verschwindet. Für die verbleibende Gleichung benötigen wir die logarithmische Ableitung $\chi'(\alpha^*)/\chi(\alpha^*)$. Unter Verwendung der Gleichungen (7.68) und (7.64) erhalten wir

$$\frac{\chi'(\alpha^*)}{\chi(\alpha^*)} = \frac{n}{\alpha^*} = \alpha. \quad (7.69)$$

Damit lautet die definierende Gleichung (7.67) des Atomzustandes

$$\left[\frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_z + \hbar g(\alpha^* + \alpha + \frac{\partial}{\partial\alpha^*})\sigma_x + \hbar\omega\alpha^* \frac{\partial}{\partial\alpha^*} \right] |\psi(\alpha^*)\rangle = 0, \quad (7.70)$$

analog zu der Gleichung (7.40) in der Ableitung über die Ortsdarstellung. Vollkommen analog ersetzen wir nun α^* durch einen neuen Parameter t , der durch eine komplexe Trajektorie $\alpha^*(t)$ für die Feldamplitude des kohärenten Zustandes definiert ist und zwar gemäß

$$\hbar\omega\alpha^* \frac{\partial}{\partial\alpha^*} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (7.71)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial\alpha^*}{\partial t} = i\omega\alpha^*. \quad (7.72)$$

Dies entspricht aber gerade den klassischen Bewegungsgleichungen. Denn mit $\alpha^* = (\omega Q - iP)/\sqrt{2\hbar\omega}$ gilt

$$\frac{\partial\alpha^*}{\partial t} = \frac{\omega\dot{Q} - i\dot{P}}{\sqrt{2\hbar\omega}} \stackrel{(7.42)}{=} \frac{\omega P + i\omega^2 Q}{\sqrt{2\hbar\omega}} = i\omega\alpha^*. \quad (7.73)$$

In diesem Sinne rührt die Zeitabhängigkeit wieder von klassischen Bewegungsgleichungen her. Hier speziell von der harmonischen Bewegung der Feldamplitude

$$\alpha(t) = \alpha_0 e^{-i\omega t}. \quad (7.74)$$

Während der Ausdruck (7.41) in der Ortsdarstellung nahe den klassischen Umkehrpunkten singularär wird, da dort $P(Q) = 0$ gilt, bleibt der Ausdruck (7.71) immer endlich. Ferner fällt auf, daß Gleichung (7.70) nur Ableitungen erster Ordnung enthält, wohingegen die Gleichung (7.40) von zweiter Ordnung ist.

Wir ersetzen in Gleichung (7.70) $\partial/\partial\alpha^*$ durch $(1/\dot{\alpha}^*)\partial/\partial t$. Damit wird der Feldanteil des Wechselwirkungsterms $[\alpha^* + \alpha - \alpha(\hbar\omega|\alpha|^2)^{-1}(i\hbar\partial/\partial t)]$. Benutzen wir $1/|\alpha|^2 \approx 1/n$ im Limes hoher Photonenzahlen $n \rightarrow \infty$, so verschwindet die zusätzliche Zeitableitung - analog zu der Diskussion nach Gleichung (7.43). Somit ergibt sich für den Zustand $|\psi(t)\rangle = |\psi(\alpha^*(t))\rangle$ im Grenzfall sehr hoher Photonenzahlen die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle &= \left[\frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_z + \hbar g (\alpha_0 e^{-i\omega t} + \alpha_0^* e^{i\omega t}) \sigma_x \right] |\psi(t)\rangle \\ &\equiv \left[\frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_z + \hbar g |\alpha_0| \cos(\omega t + \delta) \sigma_x \right] |\psi(t)\rangle, \end{aligned} \quad (7.75)$$

welche die Wechselwirkung eines Zwei-Niveau-Systems mit einem zeitabhängigen klassischen elektromagnetischen Feld beschreibt. Im Gegensatz zu der Ableitung über die Ortsdarstellung ist die Ableitung über kohärente Zustände für alle Zeiten gültig.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit haben wir mit dem molekularen Dimer und der Licht-Atom-Wechselwirkung zwei Anwendungen des Jaynes-Cummings-Operators diskutiert. Vorbereitend dafür wurde zuerst allgemein der Jaynes-Cummings-Operator ohne 'rotating wave approximation' besprochen. Neben seiner Symmetrieeigenschaft und der numerisch exakten Lösung haben wir den Jaynes-Cummings-Operator störungstheoretisch untersucht. In einiger Ausführlichkeit haben wir die adiabatische Näherung, ihren Gültigkeitsbereich sowie den Hochenergie-Limes diskutiert. Die Verläufe der exakten Energieniveaus wurden mit denen in der adiabatischen beziehungsweise diabatischen Näherung verglichen und auf dieser Grundlage erklärt.

Als erste Anwendung haben wir ein Vibrations-Kopplungs-Modell für das molekulare Dimer besprochen. Im Spezialfall eines symmetrischen Dimers führte dies auf den Jaynes-Cummings-Operator. Wir haben gezeigt, wie man Absorptionsspektren berechnen kann, und haben diese insbesondere im Rahmen der adiabatischen Näherung ausführlich diskutiert. In diesem Zusammenhang ist es uns auch gelungen, die für das Dimerspektrum geltenden Summenregeln *analytisch* nachzuweisen, und in zwei Beispielen konnten wir die recht gute Übereinstimmung unserer theoretischen Ergebnisse mit Experimenten zeigen. Darüberhinaus haben wir das Vibrations-Kopplungs-Modell, bei dem die Born-Oppenheimer-Potentialflächen für die Kernbewegung harmonische Potentiale sind, auf beliebige Potentiale erweitert und gezeigt, wie dieses Modell numerisch gelöst werden kann. Für den Fall von Morsepotentialen haben wir das Modell explizit gelöst und Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu dem Vibrations-Kopplungs-Modell mit harmonischen Potentialen diskutiert.

Als zweite Anwendung klärten wir die Frage nach der Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung am Beispiel der Licht-Atom-Wechselwirkung, die wiederum durch den Jaynes-Cummings-Operator beschrieben wird. Es stellte sich heraus, daß die Übertragung des von Briggs und Rost für Streuexperimente vorgeschlagenen Formalismus [24, 25] prinzipiell zwar durchführbar ist, aber an den klassischen Umkehrpunkten zu Schwierigkeiten führt. Diese Schwierigkeiten konnten in einem Ansatz über kohärente Zustände zur Beschreibung des Strahlungsfeldes beseitigt werden.

Ausblick

Bei der Modellierung des molekularen Dimers wurden keinerlei Lösungsmittelleffekte berücksichtigt. In einer erweiterten Theorie sollten derartige Effekte, beispielsweise

se durch Ankopplung eines Bades von harmonischen Oszillatoren, mitberücksichtigt werden. Darüberhinaus wurden die Absorptionsspektren des molekularen Dimers am absoluten Temperaturnullpunkt berechnet. Interessant wäre es zu sehen, wie sich die Spektren verändern, wenn man endliche Temperaturen zuläßt. Die Berücksichtigung dissipativer Effekte sowie einer endlichen Temperatur würden einen besseren Vergleich der Theorie mit dem Experiment erlauben.

Die Lösung des weiterführenden Modells mit beliebigen Potentialen ist eine Herausforderung an die numerische Behandlung. Es ist hier wohl nach einer alternativen Lösungsmethode zu suchen, wobei der Ansatz von Prof. Volker Engel von der Universität Würzburg über die zeitabhängige Schrödingergleichung sehr vielversprechend zu sein scheint.

Die Frage nach der Ableitung der zeitabhängigen Schrödingergleichung ist nunmehr für die beiden Fälle, daß das Quantensystem mit einem Teilchenstrahl beziehungsweise mit einem bosonischen Feld wechselwirkt, geklärt. Briggs und Rost haben darüberhinaus kurz skizziert, wie die Ableitung der zeitabhängigen Dirac-Gleichung von der zeitunabhängigen Dirac-Gleichung in der relativistischen Quantenmechanik durchgeführt werden kann [24] und wie die analoge Ableitung in der Quantengravitation [25] aussieht. Hier wäre es wünschenswert, die Ableitungen detailliert durchzuführen und Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den Ableitungen im nichtrelativistischen Fall herauszuarbeiten.

Literaturverzeichnis

- [1] E. T. Jaynes und F. W. Cummings, Proc. IEEE **51**, 89 (1963)
- [2] R. Steib et al., Phys. Rev. E **57**, 6534 (1998)
- [3] P. Meystre, M. Sargent III, *Elements of quantum optics*, (Springer-Verlag, Berlin, 1990); M. O. Scully and M. S. Zubairy, *Quantum Optics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1997)
- [4] H. Wipf et al., Europhys. Lett. **4**, 1379 (1987)
- [5] A. Suarez und R. Silbey, J. Chem. Phys. **94**, 4809 (1991)
- [6] H. A. Jahn und E. Teller, Proc. R. Soc. London, Ser. A. **161**, 220 (1937)
- [7] A. Garg et al., J. Chem. Phys. **83**, 4491 (1985)
- [8] R. Graham und M. Höhnerbach, Phys. Lett. **101A**, 61 (1984)
- [9] L. Müller et al., Phys. Rev. A **44**, 1022 (1991)
- [10] B. Esser und H. Schanz, Z. Phys. B **96**, 553 (1995)
- [11] H. Schanz und B. Esser, Phys. Rev. A **55**, 3375 (1997)
- [12] R. Graham und M. Höhnerbach, Z. Phys. B **57**, 233 (1984)
- [13] E. E. Jelly, Nature **138**, 1009 (1936)
- [14] G. Scheibe, Angew. Chem. **49**, 563 (1936)
- [15] D. Möbius, Adv. Mater. **7**, 437 (1995)
- [16] G. Scheibe, Kolloid-Z. **82**, 1 (1938)
- [17] H. Stegemeyer und F. Stöckel, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **100**, 9 (1996)
- [18] G. Calzaferri et al., J. Mat. Chem. **12**, 1 (2002)
- [19] E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 110 (1926)
- [20] M. Born, Z. Phys. **38**, 803 (1926)
- [21] M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, Z. Phys. **35**, 557 (1926)
- [22] J. W. Frame, Proc. Camb. Soc. **27**, 511 (1931); H. C. Brinkmann and H. A. Kramers, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **33**, 973 (1930).

- [23] N. F. Mott, Proc. Camb. Phil. Soc. **27**, 553 (1931)
- [24] J. S. Briggs und J. M. Rost, Eur. Phys. J. D. **10**, 311 (2000)
- [25] J. S. Briggs und J. M. Rost, Foundation of Physics **31**, 693 (2001)
- [26] R. L. Fulton und M. Gouterman, J. Chem. Phys. **35**, 1059 (1961)
- [27] M. Abramowitz und I. A. Stegun, eds., *Handbook of Mathematical Functions*, (US National Bureau of Standards, 1964)
- [28] M. Born und J. R. Oppenheimer, Ann. der Phys. **84**, 457 (1927)
- [29] B. R. Johnson, J. Chem. Phys. **67**, 4086 (1977)
- [30] A. J. Dobbyn und P. J. Knowles, Mol. Phys. **91**, 1107 (1997)
- [31] L. D. Landau, Phys. Z. Sow., **1**, 46 (1932)
- [32] C. Zener, Proc. Roy. Soc. A **137**, 696 (1932)
- [33] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band III*, (Akademie-Verlag, Berlin, 1965)
- [34] M. S. Child, *Semiclassical Mechanics with Molecular Applications*, (Clarendon Press Oxford, 1991)
- [35] W. T. Simpson und D. L. Peterson, J. Chem. Phys. **26**, 588 (1957)
- [36] A. Witkowski und W. Moffitt, J. Chem. Phys. **33**, 872 (1960)
- [37] R. L. Fulton und M. Gouterman, J. Chem. Phys. **35**, 1059 (1961), J. Chem. Phys. **41**, 2280 (1964)
- [38] R. E. Merrifield, Rad. Res. **20**, 154 (1963)
- [39] V. May und O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, (Wiley-VCH, Berlin, 2000)
- [40] J. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 17 (1931)
- [41] J. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 1276 (1931)
- [42] R. P. Hemenger, J. Chem. Phys. **66** 1795 (1977)
- [43] B. Koppinsky et al., Chem. Phys. Letters **83**, 489 (1981)
- [44] W. West und S. Pearce, J. Phys. Chem. **69**, 1894 (1965)
- [45] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A **114**, 243 (1927)
- [46] G. Rempe et. al., Phys. Rev. Lett. **64**, 2783 (1990)
- [47] M. V. Berry and K. E. Mount, Rep. Prog. Phys. **35**, 315 (1972)
- [48] V. Bargmann, Commun. Pure Appl. Math. **14**, 187 (1961)

Mein Dank geht an

- PD Dr. Walter Strunz, der sich immer sehr viel Zeit für meine Fragen genommen und mir mit sehr vielen Anregungen und guten Ideen geholfen hat und ohne dessen Hilfe ich wohl verzweifelt wäre
- Prof. Dr. John S. Briggs für die gute Betreuung dieser Arbeit und das Gewähren vieler Freiheiten und Freiräume
- Alexander Eisfeld für viele hilfreiche Diskussionen
- Björn Henrich für die gute Bürogemeinschaft und fachliche Diskussionen
- alle weiteren Mitglieder der Abteilung Briggs für die freundliche Aufnahme
- meine Eltern und Geschwister
- Marion
- die Konrad-Adenauer-Stiftung für die freundliche ideelle und finanzielle Förderung

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und alle verwendeten Quellen angegeben habe.

.....
Lars Braun