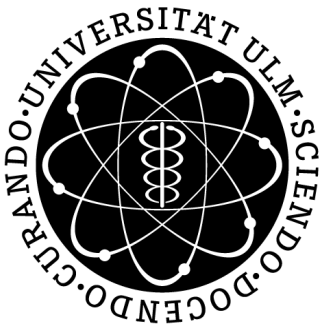
Institut für Theoretische Physik
Universität Ulm



Vibronische Spektren von Frenkel Exzitonen: Berechnung der linearen Absorptionsspektren von Polyazenkristallen, ausgehend vom Einzelmolekül über Lineare Molekülketten bis zu 2-dimensionalen Strukturen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

Thomas Hartmann
aus Jettingen

Ulm 2015

Amtierender Dekan bei Eröffnung des Promotionsverfahren:	Prof. Dr. J. Ankerhold
Amtierender Dekan bei Abschluss des Promotionsverfahren:	Prof. Dr. P. Dürre
1. Gutachter:	Prof. Dr. P. Reineker
2. Gutachter:	apl. Prof. Dr. A. Freyberger
Tag der Promotion:	16.02.2016

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Dissertation:

Th. Hartmann, V. I. Yudson und P. Reineker
Model for the off-time distribution in blinking quantum dots
Journal ol Luminescence 131(2011) 379 - 381

T. Hartmann, P. Reineker und V. I. Yudson
Auger release of a deeply trapped carrier in a quantum dot
Physical Review B 84, 245317 (2011)

T. Hartmann, Ch. Warns, I. J. Lalov und P. Reineker
Dynamics of Frenkel Excitons in 2-Dimensional Molecular Crystals
Journal of Luminescence 169, Part B (2016) 616 - 621

I. J. Lalov, T. Hartmann und P. Reineker
Vibronic spectra of Frenkel excitons in a 2-dimensional polyacene lattice
to be puplished

Abkürzungen:

AusDar	Bezugnahme auf „Ausführliche Darstellung und weiterführende Rechnungen und Ergebnisse zu *Vibronische Spektren von Frenkel Exzitonen: Berechnung der linearen Absorptionsspektren von Polyazenkristallen, ausgehend vom Einzelmolekül über Lineare Molekülketten bis zu 2-dimensionalen Strukturen*“
1. BZ	1. Brillouinzone
R	Rechteckige 1. BZ
E	Einzelmolekül
EZ	Elementarzelle
1/EZ	Ein Molekül pro EZ
2/EZ	Zwei Moleküle pro EZ
Fall a) - d)	Verschiedene Werte für die exzitonischen Transfermatrixelemente M_1 und M_2
Fall I) - IV)	Verschiedene Werte für das phononische Transfermatrixelement R der zweiten intramolekularen Schwingungsmode
LK	Lineare Kette
LK(1/EZ)	LK mit 1/EZ
LK(2/EZ)	LK mit 2/EZ
M_i(n)	Transfermatrixelement M_1 und M_2 für den Fall n) mit n = a, b, c, d
MD_1	Mit Dispersion im 1-Phonon-Bereich
MED_1	Mit Exzitonen Dispersion im 1-Phonon-Bereich
MED_2	Mit Exzitonen Dispersion im 2-Phonon-Bereich
$MED_{1/2}$	Mit Exzitonen Dispersion im 1- und 2-Phonon-Bereich
Modell σ	Die Phononen der intramolekularen Schwingungsmode befinden sich stets im gleichen Untergitter wie das Exziton
Modell σ_i	Die Phononen der intramolekularen Schwingungsmode können sich in einem anderen Untergitter befinden wie das Exziton

OD	Ohne Dispersion
OED	Ohne Exzitonen Dispersion
S1	Nährung S1: Verwendung der vereinfachten Vertauschungsrelationen zwischen den vibronischen und phononischen Operatoren für Polyazenkristalle
S2	Schritt S2: Verwendung der exakten Vertauschungsrelationen zwischen den vibronischen und phononischen Operatoren
σ-Spektren	Spektren, die mit Hilfe des Modells σ berechnet wurden
σ_i-Spektren	Spektren, die mit Hilfe des Modells σ_i berechnet wurden
2d	2d-Modell: (ab)-Ebene des 3-dimensionalen Kristalls
1M	Eine intramolekulare Schwingungsmode
2M	Zwei verschiedene intramolekulare Schwingungsmoden

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation und Aufbau der vorliegenden Arbeit 1

2 2-dimensionales Modell 7
2.1 Modellbeschreibung 12
2.2 Definition der (xy)-Ebene 17
2.3 Berechnung der Transfermatrixelemente M_1 und M_2 19
2.4 Verwendete Werte 25

3 Lineares Absorptionsspektrum des Einzelmoleküls 29
3.1 Ein Molekül und eine Schwingungsmode 29
3.1.1 Hamiltonoperator 29
3.1.2 Lineare dielektrische Suszeptibilität 37
3.1.3 Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung 41
3.1.3.1 Spektrum: S1 43
3.1.3.2 Spektrum: S2 49
3.1.3.3 Diskussion der Spektren 54
3.2 Ein Molekül und zwei Schwingungsmoden 58
3.2.1 Hamiltonoperator 58
3.2.2 Lineare Suszeptibilität 61
3.2.2.1 Spektrum: S1 62
3.2.2.2 Spektrum: S2 67
3.2.2.3 Diskussion der Spektren 71
3.3 Weitere Berechnungen 75

4 Lineares Absorptionsspektrum der Linearen Molekülkette 77
4.1 Kette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und einer Schwingungsmode 77
4.1.1 Hamiltonoperator 78
4.1.2 Lineare dielektrische Suszeptibilität 82
4.1.3 Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung (S1) 86
4.1.3.1 OED Näherung 89
4.1.3.2 MED_1 Näherung 96

4.1.3.3 MED_2 Näherung . . . 115
4.1.3.4 $MED_{1/2}$ Näherung . . . 130
4.1.3.5 Vergleich der Näherungen . . . 131
4.1.4 Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung (S2) . . . 135
4.2 Kette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und zwei Schwingungsmoden . . . 136
4.2.1 Hamiltonoperator . . . 136
4.2.2 Lineare dielektrische Suszeptibilität . . . 139
4.2.3 σ-Spektrum in S1 Näherung (Modell σ) . . . 140
4.2.3.1 OD Näherung . . . 143
4.2.3.2 MD_1 Näherung . . . 145
4.2.4 σ-Spektrum (Modell σ) für S2 . . . 162
4.3 Weitere Berechnungen . . . 163

5 Spektrum des 2d-Modells 165
5.1 2d-Modell und eine Schwingungsmode . . . 165
5.1.1 Hamiltonoperator . . . 166
5.1.2 Lineare dielektrische Suszeptibilität . . . 173
5.1.3 Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung (S1) . . . 175
5.1.3.1 OED Näherung . . . 178
5.1.3.2 MED_1 Näherung . . . 184
5.1.3.3 MED_2 Näherung . . . 221
5.1.3.4 $MED_{1/2}$ Näherung . . . 241
5.1.3.5 Vergleich der Näherungen . . . 241
5.1.4 Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung (S2) . . . 247
5.2 2d-Modell und zwei Schwingungsmoden . . . 247
5.3 Weitere Berechnungen . . . 247

6 Zusammenfassung und Vergleich 249

Literaturverzeichnis 267

Abbildungsverzeichnis

2.1 3d Kristallstruktur von Anthrazen 13
2.2 2d Gitter 15
2.3 Transfermatrixelemente im 2d Gitter 16
2.4 Definition der (xy)-Ebene 17
2.5 Tetrazenmolekül mit Kristallachsen 18
2.6 Dipol-Dipol-Wechselwirkung 20
2.7 Anordnung der Moleküle in trikliner Struktur 22

3.1 Potenzialverlauf im Grund- und im angeregten Zustand 32
3.2 Vergleich S1 und S2 beim Anthrazenmolekül (1M) 56
3.3 Lineares Absorptionsspektrum eines Anthrazenmoleküls (S2,1M) . . 57
3.4 Lineares Absorptionsspektrum eines Tetrazenmoleküls (S2,2M) . . . 73
3.5 Vergleich S1 und S2 beim Tetrazenmolekül (2M) 74

4.1 Lineare Kette (2/EZ) 78
4.2 Lineare Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette: (2/EZ,S1,1M,OED,σ,$M = 0.0072$eV) 93
4.3 Lineare Absorptionsspektren einer Tetrazenmolekülkette: (2/EZ,S1,1M,OED,σ,$M_2 = 0.00987$eV(c)) 94
4.4 Lineare Tetrazen- und Pentazenkette (S1,1M,OED,σ,$\Delta\omega_0 = 0$): Exzitonischer Bereich mit M_1 und M_2 95
4.5 Lineare Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_1$,$M = 0.0072$eV) 102
4.6 Lineare (xx)-Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_1$,$M = 0.0072$eV) . 103
4.7 Lineare (yy)-Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_1$,$M = 0.0072$eV) . 104
4.8 Lineare Absorptionsspektren einer Tetrazenmolekülkette: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_1$,$M_1 = 0.00352$eV(c)) 106
4.9 Lineare (xx)-Absorptionsspektren einer Tetrazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_1$,$M_1 = 0.00352$eV) 107
4.10 Lineare (yy)-Absorptionsspektren einer Tetrazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_1$,$M_1 = 0.00352$eV) 108

4.11 Lineare Absorptionsspektren einer Pentazenmolekülkette: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_1$,$M_2 = 0.03924$eV(d)) 111
4.12 Lineare (xx)-Absorptionsspektren einer Pentazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_1$,$M_2 = 0.03924$eV) 112
4.13 Lineare (yy)-Absorptionsspektren einer Pentazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_1$,$M_2 = 0.03924$eV) 113
4.14 Lineare Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_2$,$M = 0.0072$eV) 119
4.15 Lineare (xx)-Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_2$,$M = 0.0072$eV) . 120
4.16 Lineare (yy)-Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_2$,$M = 0.0072$eV) . 121
4.17 Lineare Absorptionsspektren einer Tetrazenmolekülkette: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_2$,$M_2 = 0.00987$eV(c)) 123
4.18 Lineare (xx)-Absorptionsspektren einer Tetrazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_2$,$M_2 = 0.00987$eV) 124
4.19 Lineare (yy)-Absorptionsspektren einer Tetrazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_2$,$M_2 = 0.00987$eV) 125
4.20 Lineare Absorptionsspektren einer Pentazenmolekülkette: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_2$,$M_1 = 0.02851$eV(d)) 127
4.21 Lineare (xx)-Absorptionsspektren einer Pentazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_2$,$M_1 = 0.02851$eV) 128
4.22 Lineare (yy)-Absorptionsspektren einer Pentazenmolekülkette für zwei verschiedene ε-Werte: (2/EZ,S1,1M,σ,MED$_2$,$M_1 = 0.02851$eV) 129
4.23 Vergleich der Näherungen einer Anthrazenmolekülkette: (2/EZ,S1,1M,σ,$M = 0.0072$eV,$\Delta\omega_0 = 0$) 132
4.24 Vergleich der Näherungen einer Tetrazenmolekülkette: (2/EZ,S1,1M,σ,$M_2 = 0.00987$eV(c),$\Delta\omega_0 = 0$) 133
4.25 Vergleich der Näherungen einer Pentazenmolekülkette: (2/EZ,S1,1M,σ,$M_2 = 0.03924$eV(d),$\Delta\omega_0 \neq 0$) 134
4.26 Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette: (S1,2M,2/EZ,σ,OD) 146
4.27 Absorptionsspektren einer Pentazenmolekülkette: (S1,2M,2/EZ,σ,M_1(c),OD) 147
4.28 Absorptionsspektren einer Anthrazenkette: (S1,2M,2/EZ,σ,MD$_1$,$R = -0.005$eV(II),$M = 0.0072$eV) 153
4.29 Vergleich der (yy)-Absorptionsspektren einer Anthrazenkette für verschiedene R-Werte: (S1,2M,2/EZ,σ,MD$_1$,$\Delta\omega_i = 0$) 154
4.30 Vergleich der (yy)-Absorptionsspektren einer Anthrazenkette für verschiedene R-Werte: (S1,2M,2/EZ,σ,MD$_1$,$\Delta\omega_i \neq 0$) 155

4.31 Absorptionsspektren einer Pentazenkette:
(S1,2M,2/EZ,σ,MD$_1$,$R = -0.05$eV(III),$M_1 = 0.00079$eV(b)) 156
4.32 Vergleich der (xx)-Absorptionsspektren einer Pentazenkette für verschiedene R-Werte: (S1,2M,2/EZ,σ,MD$_1$,$\Delta\omega_i = 0$,M_1(b)) 157
4.33 Vergleich der (xx)-Absorptionsspektren einer Pentazenkette für verschiedene R-Werte: (S1,2M,2/EZ,σ,MD$_1$,$\Delta\omega_i \neq 0$,M_1(b)) 158
4.34 Absorptionsspektren einer Tetrazenkette:
(S1,2M,2/EZ,σ,MD$_1$,$R = 0.05$eV(IV),$M_2 = 0.03946$eV(d)) 159
4.35 Vergleich der (yy)-Absorptionsspektren einer Tetrazenkette für verschiedene R-Werte: (S1,2M,2/EZ,σ,MD$_1$,$\Delta\omega_i = 0$,M_2(d)) 160
4.36 Vergleich der (yy)-Absorptionsspektren einer Tetrazenkette für verschiedene R-Werte: (S1,2M,2/EZ,σ,MD$_1$,$\Delta\omega_i \neq 0$,M_2(d)) 161

5.1 Lineare Absorptionsspektren von Anthrazen:
(2d,S1,1M,σ_i,OED,$M = 0.0072$eV) 181
5.2 Lineare Absorptionsspektren von Tetrazen:
(2d,S1,1M,σ_i,OED,M_i(c)) 182
5.3 Lineare Absorptionsspektren von Pentazen:
(2d,S1,1M,σ_i,OED,M_i(d)) 183
5.4 Vergleich der (xx)-Absorptionsspektren von Tetrazen für die Fälle a) bis d): (2d,S1,1M,σ_i,OED,$\Delta\omega_0 = 0$) 185
5.5 Vergleich der (xx)-Absorptionsspektren von Pentazen für die Fälle a) bis d): (2d,S1,1M,σ_i,OED,$\Delta\omega_0 \neq 0$) 186
5.6 Lineare Absorptionsspektren von Anthrazen:
(2d,S1,1M,σ_i,MED$_1$,$M = 0.0072$eV) 192
5.7 Vergleich der Spektren von Anthrazen für zwei verschiedene ε-Werte:
(2d,S1,1M,σ_i,MED$_1$,$M = 0.0072$eV,$\Delta\omega_0 = 0$) 194
5.8 Vergleich der Spektren von Anthrazen für zwei verschiedene ε-Werte:
(2d,S1,1M,σ_i,MED$_1$,$M = 0.0072$eV,$\Delta\omega_0 \neq 0$) 195
5.9 Vergleich der σ- und σ_i-Spektren von Anthrazen:
(2d,S1,1M,MED$_1$,$M = 0.0072$eV,$\Delta\omega_0 = 0$) 201
5.10 Vergleich der σ- und σ_i-Spektren von Anthrazen:
(2d,S1,1M,MED$_1$,$M = 0.0072$eV,$\Delta\omega_0 \neq 0$) 202
5.11 Lineare Absorptionsspektren von Tetrazen:
(2d,S1,1M,σ_i,MED$_1$,M_i(c)) 205
5.12 (xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Tetrazen zwischen den Modellen σ und σ_i: (2d,S1,1M,MED$_1$,M_i(c)) 206
5.13 (yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Tetrazen zwischen den Modellen σ und σ_i: (2d,S1,1M,MED$_1$,M_i(c)) 207
5.14 (yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Tetrazen für die Fälle a) bis d): (2d,S1,1M,σ_i,MED$_1$,$\Delta\omega_0 = 0$,R) 208

5.15 (xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Tetrazen für die Fälle a) bis d): (2d,S1,1M,σ_i,MED$_1$,$\Delta\omega_0 \neq 0$,R) 209
5.16 Lineare Absorptionsspektren von Pentazen: (2d,S1,1M,σ_i,MED$_1$,M_i(d)) 212
5.17 (xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen für zwei verschiedene ε-Werte: (2d,S1,1M,σ_i,MED$_1$,M_i(d)) 213
5.18 (yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen für zwei verschiedene ε-Werte: (2d,S1,1M,σ_i,MED$_1$,M_i(d)) 214
5.19 (xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen zwischen den Modellen σ und σ_i: (2d,S1,1M,MED$_1$,M_i(d)) 217
5.20 (yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen zwischen den Modellen σ und σ_i: (2d,S1,1M,MED$_1$,M_i(d)) 218
5.21 (xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen für die Fälle a) bis d): (2d,S1,1M,σ_i,MED$_1$,$\Delta\omega_0 = 0$,R) 219
5.22 (yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen für die Fälle a) bis d): (2d,S1,1M,MED$_1$,$\Delta\omega_0 \neq 0$,R) 220
5.23 Absorptionsspektren von Anthrazen: (2d,S1,1M,σ_i,MED$_2$,$M = 0.0072$eV) 230
5.24 Absorptionsspektrenvergleich von Anthrazen zwischen den Modellen σ und σ_i: (2d,S1,1M,MED$_2$,$M = 0.0072$eV,$\Delta\omega_0 = 0$) 231
5.25 Absorptionsspektren von Tetrazen: (2d,S1,1Mσ_i,MED$_2$,M_i(c)) 234
5.26 (xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Tetrazen für die Fälle a) bis d): (2d,S1,1M,σ_i,MED$_2$,$\Delta\omega_0 = 0$,R) 236
5.27 Ausgewählte Phonon-Bereiche für Tetrazen in der MED$_2$ Näherung 237
5.28 Absorptionsspektren von Pentazen: (2d,S1,1M,σ_i,MED$_2$,M_i(d)) 239
5.29 (yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen für die Fälle a) bis d): (2d,S1,1M,σ_i,MED$_2$,$\Delta\omega_0 = 0$,R) 240
5.30 Vergleich der Näherungen für (yy)-Spektren von Anthazen: (2d,S1,1M,σ_i,$\Delta\omega = 0$,$M = 0.0072$eV) 242
5.31 Vergleich der Näherungen für (xx)-Spektren von Anthazen: (2d,S1,1M,σ_i,$\Delta\omega \neq 0$,$M = 0.0072$eV) 243
5.32 Vergleich der Näherungen für (xx)-Spektren von Tetrazen: (2d,S1,1M,σ_i,M_i(a),$\Delta\omega = 0$,R) 245
5.33 Vergleich der Näherungen für (yy)-Spektren von Pentazen: (2d,S1,1M,σ_i,M_i(b),$\Delta\omega \neq 0$,R) 246

6.1 (xx)-Absorptionsspektrenvergleich für Anthrazen zwischen E, LK (1/EZ), LK(2/EZ) und 2d: (S2,1M,MED$_1$,$\Delta\omega_0 = 0$,$M = 0.0072$eV) 259

6.2 (yy)-Absorptionsspektrenvergleich für Anthrazen zwischen E, LK (1/EZ), LK(2/EZ) und 2d: (S2,1M,MED$_2$,$\Delta\omega_0 = 0$,$M = 0.0072$eV) 260
6.3 (xx)-Absorptionsspektrenvergleich für Pentazen zwischen E, LK (1/EZ), LK(2/EZ) und 2d: (S2,1M,MED$_2$,$\Delta\omega_0 \neq 0$,σ_i,Fall d)) . . . 261
6.4 (yy)-Absorptionsspektrenvergleich für Pentazen zwischen E, LK (1/EZ), LK(2/EZ) und 2d: (S2,1M,MED$_1$,$\Delta\omega_0 \neq 0$,σ_i,Fall d)) . . . 262

Tabellenverzeichnis

2.1 Kristallographische Werte für Anthrazen, Tetrazen und Pentazen . . 9
2.2 Kristallographische Werte für Tetrazen und Pentazen 21
2.3 Elektronische Parameter von Polyazenkristallen 26
2.4 Intramolekulare Schwingungsparameter von Polyazenkristallen 28

Kapitel 1

Motivation und Aufbau der vorliegenden Arbeit

Befasst man sich in der heutigen Zeit mit den Molekülen Anthrazen, Tetrazen und Pentazen [1, 2], ihren Kristallen [1, 3] und ihren Derivaten [4, 5], so wird man gleich mit Begriffen wie organische Halbleiter[1] und organische Elektronik konfrontiert. Tatsächlich werden unter anderem diese Materialien benutzt zur Herstellung von OFET (*organic field-effect transistor*), wobei vor allem Pentazen [1, 2, 6–9] und Tetrazen [10–12], sowie einige ihrer Derivate [4] verwendet werden[2]. Anthrazen selber wird nicht als OFET eingesetzt, dafür aber Anthrazenderivate [1] und Anthrazendiimide [5]. Auch in OTFT (*organic thin film transistor*) findet sich unter anderem Pentazen [8, 14, 15]. Der erste O-LEFT (*organic light-emitting film transistor*) dagegen wurde mit Tetrazen realisiert [16]. Ebenso bei der Herstellung von OLED (*organic light-emitting diode*)[3] werden Pentazen [4] sowie Derivate von Anthrazen, Tetrazen und Pentazen eingesetzt [4,18]. Auch in organischen Solarzellen sind Polyazenkristalle [19] anzutreffen. Dabei werden ein oder mehrere Heteroübergänge zwischen zwei oder mehreren verschiedenen Materialien zur Ladungstrennung zusammengesetzt, wie zum Beispiel ein Pentazen-C_{60} [20, 21] oder ein Pentazen-ZnPc-C_{60} Übergang [22]. Bei den hier betrachteten Molekülkristallen tritt der Effekt der Exzitonenspaltung auf, wodurch die Effektivität der organischen Solarzellen

[1] Die Oligoazene gehören zu den besten Halbleitern für organische Elektronik [3].

[2] Ebenfalls als OFET eingesetzt werden Anthrazen-, Tetrazen- und Pentazen-Bisimide. Der energetische Abstand zwischen LUMO und HOMO ist kleiner als bei den entsprechenden Polyazenen [13].

[3] In [17] berichten Pope et al. von der Elektroluminiszenz in Anthrazenkristallen und erstmals in Anthrazenkristallen mit Tetrazen als Fremdatome.

deutlich erhöht wird [20, 21, 23–26][4]. Dabei wird ein Singulett Exziton in zwei Triplett Exzitonen umgewandelt. Somit stehen dann zwei Exzitonen zur Ladungstrennung zur Verfügung. Die Exzitonenspaltung an sich ist schon lange bekannt [27–29][5], ebenso wie die Tatsache, dass die Azene Moleküle bei Absorption eines Photons vibronische Progressionen zeigen [31–34], die auf das gleichzeitige Vorhandensein eines Elektron-Loch-Paares und 0, 1, 2, ... intramolekularen Schwingungsquanten zurückzuführen sind [35]. Im Kristall selber bleibt eine elektronische Anregung in einem Molekülkristall nicht stehen, sondern wird sofort weitertransportiert. Die Überlagerung der Anregungszustände aller Moleküle im Kristall wird dann als Frenkel Exziton [36] bezeichnet. Durch die Kopplung zwischen dem Frenkel Exziton und den intramolekularen Schwingungen[6] werden auch die intramolekularen Schwingungen mobil[7]. Im Spektrum entstehen somit neben einer Progression auch recht komplizierte Absorptionskurven [49–52]. Befinden sich noch weitere Moleküle innerhalb einer Elementarzelle tritt zudem noch Davydov-Aufspaltung [37, 39] auf, die sich ebenfalls im Spektrum manifestiert. Manche Peaks und Banden können bei den Molekülkristallen nur erklärt werden, wenn Charge-Transfer Exzitonen und die Kopplung zwischen Frenkel und Charge-Transfer Exzitonen mitberücksichtigt werden. Dadurch werden die Spektren noch komplizierter [38, 53–67]. Die Kopplung zwischen all diesen Quasipartikeln erzeugen gebundene und ungebundene Zustände, die sich im Spektrum als Ein- und Zweiteilchenabsorp-

[4] Bei Anthrazen tritt dieser Effekt aber erst bei hohen Anregungsenergien auf.

[5] Kürzlich wurde durch Transienter Femtoabsorptionsspektroskopie (*femtosecond transient absorption spectroscopy*) bei Zimmertemperatur gezeigt [30], dass in einem 200 nm dünnen Tetrazenkristall die Exzitonenspaltung auf zwei Mechanismen beruht, die auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. S_n Zustände werden direkt in Triplett Zustände umgewandelt auf einer Zeitskala weniger als einer Pikosekunde. Bei den S_1 Exzitonen findet eine thermisch aktivierte Aufspaltung auf einer Zeitsskala von 40 Pikosekunden statt.

[6] Es gibt eine nahezu unüberschaubare Anzahl von Artikeln, Aufsätzen und Reviews, die sich mit den Spektren von Molekülkristallen und deren Erklärung mit Hilfe des Frenkel Exzitonenmodells und der Kopplung zwischen Frenkel Exziton und intramolekularen Schwingungen beschäftigen. Es können an dieser Stelle nur Arbeiten angegeben werden, die sich behauptet und die theoretischen Grundlagen dazu geliefert haben, wie zum Beispiel [37–47].

[7] Bei den hier betrachteten Molekülkristallen sind die phononischen Transfermatrixelemente gegenüber den exzitonischen so klein, dass diese in einem ersten Schritt vernachlässigt werden können [37,44]. Innerhalb dieser Arbeit wird dies aber noch über eine zweite Mode mit kleiner Dispersion berücksichtigt, da für diese Kristalle solche Moden beobachtete werden [48].

tionsbereiche[8] niederschlagen [35, 68–70].

Allen theoretischen Grundlagen zur Berechnung der vibronischen Spektren der Frenkel Exzitonen in Molekülkristallen [37–46] ist eines gemeinsam: Ohne Näherungen können keine Spektren berechnet werden. Die Hauptannahme von Davydov's vibronischem Ansatz [39, 71, 72] ist die untrennbare Kopplung zwischen einer elektronischen und einer intramolekularen Anregung (*approximation of joint configuration*). In [43] erweiterte Philpott den *weak coupling approach* durch Berechnung von Kopplungen zwischen dem Frenkel Exziton und intramolekularen Schwingungen, deren Größe im mittleren Bereich zwischen schwacher und starker Kopplung angesiedelt ist[9]. Hoffman und Soos berechneten die Absorptionsspektren von PTCDA [56, 65, 73, 74] und MePTCDI [56, 74, 75] durch Einführung von Phonon-Wolken-Zuständen (*phonon-cloud state*), die die Anzahl von allen intramolekularen Schwingungsquanten auf allen Molekülen enthält, und die um eine lokale elektronische Anregung angeordnet sind [67]. Damit verbunden ist eine ursprünglich unendlich große Basis, die aber beschränkt wurde[10]. Broude, Rashba und Sheka [37, 40, 41, 44] benutzten zur Herleitung von Absorptionsspektren für Molekülkristalle die dynamische Theorie. Da bei den Molekülkristallen die Beziehung $|J| \ll \hbar\omega_0$ gilt, zeigten sie, dass unter Ausnutzung dieser Beziehung alle Prozesse vernachlässigt werden können, bei denen Phononen erzeugt oder vernichtet werden[11]. Dadurch wird nur die dynamische Bewegung von stabilen Quasiteilchen betrachtet. Lalov und Zhelyazkov entwickelten den dispersiven Ansatz [35][12], der in [80] und [81] angewandt und weiterentwickelt wurde. Insgesamt stellt der dispersive Ansatz eine Verbesserung des dynamischen Ansatzes von Broude et al. dar, da bei diesem Ansatz ein ausgewählter Phonon-Bereich und alle anderen Phonon-Bereiche, sowie der exzitonische Bereich gleichzeitig betrach-

[8] Der Zweiteilchenaborptionsbereich wird auch als Mehrteilchenabsorptionsbereich bezeichnet.

[9] Die Definitionen von schwacher, mittlerer und starker Exziton-Phonon-Kopplung wurden von Simpson und Peterson eingeführt [45].

[10] Insgesamt findet eine dreifache Beschränkung statt: Es wird eine maximale, endliche Entfernungsanzahl der Moleküle vom Molekül mit der elektronischen Anregung eingeführt. Desweiteren wurde die Anzahl von Schwingungsquanten auf einem Molekül beschränkt, genau wie die Maximalanzahl aller Schwingungsquanten auf den betrachteten Molekülen.

[11] Anderst formuliert: Alle Prozesse, bei denen die Phononenanzahl geändert wird, können wegen $|J| \ll \hbar\omega_0$ vernachlässigt werden.

[12] In [35] sowie [76, 77] wird dieser Ansatz noch als vibronischer Ansatz bezeichnet. Um Verwechslungen mit Davydovs vibronischem Ansatz zu vermeiden, wird in [78] und [79] der von Lalov und Zhelyazkov entwickelte Ansatz als dispersiver Ansatz bezeichnet.

tet werden können, was im Rahmen des dynamischen Ansatzes nicht möglich ist. Ein weiterer Vorteil des dispersiven Ansatzes liegt in der Unabhängigkeit der linearen Exziton-Phonon-Kopplung, d.h. es ist nicht mehr erforderlich unterschiedliche Größenbereiche für diese Kopplung zu betrachten, so dass alle Kopplungsgrößen verwendet werden können. Die einzige Bedingung ist nur, dass die Beziehung $|J| \ll \hbar\omega_0$ erfüllt ist.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit werden alle linearen Absorptionsspektren ausschließlich mit Hilfe des dispersiven Ansatzes berechnet. Desweiteren werden die vibronischen Spektren der Frenkel Exzitonen in einem 2-dimensionalen Gitter berechnet, welches die (ab)-Ebene der hier betrachteten Molekülkristalle modeliert[13]. Dies kommt der Wirklichkeit näher als der Gebrauch von Linearen Ketten [35, 55, 66][14]. Um tatsächlich Aussagen über die Absorptionsspektren des 2-dimensionalen Modells machen zu können, werden auch für die Linearen Ketten mit den gleichen Werten und den Einzelmolekülen, die sich aus dem 2-dimensionalen Modell ergeben, die linearen Absorptionsspektren mit Hilfe des dispersiven Ansatzes berechnet. Diese Arbeit setzt sich somit wie folgt zusammen:

Im **Kapitel 2** erfolgt zuerst die Beschreibung des 2-dimensionalen Modells, sowie der Definition der (xy)-Ebene, um die Polarisationsrichtungen festlegen zu können. Danach werden die exzitonischen Transfermatrixelemente M_1 und M_2 für die triklinen Kristalle mit Hilfe der Dipol-Dipol-Wechselwirkung berechnet. Diese und alle anderen verwendeten Werte, die teils von realen 3-dimensionalen Molekülkristallen entnommen wurden, werden dann in Tabellen zusammengefasst.

Im **Kapitel 3** werden die linearen Absorptionsspektren der Einzelmoleküle berechnet, wobei zuerst nur eine totalsymmetrische, intramolekulare Schwingungsmode betrachtet und dann eine zweite Phononmode dazugenommen wird.

[13] $\vec{a}$ und $\vec{b}$ sind die kristallographischen Basisvektoren des 3-dimensionalen Kristalls.

[14] 2-dimensionale Modelle wurden schon beim Ising-Modell verwendet [82, 83], aber auch in der heutigen Zeit sind zum Beispiel durch die mannigfaltigen Anwendungen von Graphen und Nanotubes aus Graphen [84–86] sowie durch die Zusammensetzung von Thiophenen zu Cyclo[n]thiophene [87, 88, 90] 2-dimensionale Strukturen durchwegs aktuell. Daneben können Thiophene auch als Lineare Ketten [91] und als 3-dimensionale Dendrimere [91] zusammengesetzt werden. Der Energietransport lässt sich dabei im Rahmen des Frenkel Exzitonenmodells beschreiben [89, 90, 92].

Das **Kapitel 4** beschäftigt sich anschließend mit den Linearen Ketten, die sich aus dem 2-dimensionalen Modell ergeben. Dabei treten Ketten auf, bei denen sich das Frenkel Exziton nur innerhalb eines Untergitters bewegt. Diese Ketten werden dann aufgebaut aus Elementarzellen, die nur ein Molekül pro Elementarzelle enthalten. Die exzitonischen Transfermatrixelemente werden durch W_i mit $i = 1, 2$ gekennzeichnet. An das Frenkel Exziton koppelt dann linear und quadratisch eine totalsymmetrische, intramolekulare Schwingungsmode, die dispersionslos ist. Die linearen Absorptionsspektren werden mit Hilfe des dispersiven Ansatzes berechnet. Danach erfolgt die Ankopplung einer zweiten totalsymmetrischen, intramolekularen Schwingungsmode, deren Frequenz kleiner ist als die der ersten Mode. Zusätzlich verfügt diese zweite Mode über ein kleines Transfermatrixelement. In [48] wird berichtet, dass in Anthrazen-, Tetrazen- und Pentazenkristallen eine solche Mode vorhanden ist. Der dispersive Ansatz wird auch hierauf angewandt. Im 2-dimensionalen Modell sind aber auch Ketten möglich, bei denen das Frenkel Exziton ständig das Untergitter wechselt. Das exzitonische Transfermatrixelement beträgt dabei M_i mit $i = 1, 2$. Solche Ketten werden aufgebaut aus Elementarzellen, die zwei Moleküle enthalten. Dadurch tritt Davydov-Aufspaltung auf. Ebenfalls untersucht werden zwei Modelle für diese Kette, das Modell σ und das Modell σ_i. Dabei geht es um die Untergitterplätze der Phononen, die sich beim Modell σ immer im gleichen Untergitter wie das Vibron befinden. Bei Modell σ_i, das den allgemeinen Fall darstellt, können die Phononen auch im anderen Untergitter sein. Auch für diese Ketten wird dann eine zweite dispersive intramolekulare Schwingungsmode betrachtet und die Absorptionsspektren mit Hilfe des dispersiven Ansatzes berechnet.

Im **Kapitel 5** folgt die Berechnung der Absorptionsspektren des 2-dimensionalen Modells berechnet für das Modell σ_i. Auch bei der 2-dimensionalen Struktur wird dann eine zweite Phononmode mitverwendet und ebenfalls die linearen Absorptionsspektren bestimmt.

Kapitel 6 enthält abschließend die zentralen Ergebnisse und endet mit einem Ausblick auf mögliche spätere Projekte.

Kapitel 2

2-dimensionales Modell

In unpolaren organischen Molekülkristallen wie Anthrazen-, Tetrazen- und Pentazenkristallen liegen zwei Bindungsarten vor: Einerseits werden die Einzelmoleküle durch kovalente Bindungen gebildet [48, 54, 94][1], und andererseits werden die Moleküle im Kristall durch die Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten [48, 94]. Da die Van-der-Waals-Bindung deutlich schwächer ist als die kovalente Bindung, wird im wesentlichen das Absorptionsspektrum des Gesamtkristalls die Eigenschaften der Einzelmoleküle aufweisen [48, 99]. Hierbei stimmen die Größe der Moleküle sowie die intramolekularen Schwingungsfrequenzen im Kristall mit denen der Einzelmoleküle nahezu überein [48,100–102].

Durch Absorption eines Photons entsteht in einem Molekül des Kristalls ein Elektron-Loch-Paar, welches nicht am Molekül stehen bleibt, sondern aufgrund der Kopplung zwischen den Molekülen im Kristall sofort weitertransportiert wird [103]. Der Transport in Molekülkristallen kann über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung erfolgen, welche im Rahmen der 2. Quantisierung im Cou-

[1] Bei den kovalenten Bindungen handelt es sich um lokalisierte Sigma-Bindungen und um delokalisierte Pi-Bindungen. Bei der sp^2-Hybridisierung des Kohlenstoffs bleiben die p_z-Orbitale, die senkrecht auf der Sigma-Bindungsebene stehen, unverändert. Durch Überlappung dieser Orbitale entsteht eine zusätzliche kovalente Bindung (Pi-Bindung), die delokalisiert und kleiner als die Sigma-Bindung ist. Der Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen (C) ist kleiner als bei einer Einfachbindung (Sigma-Bindung) und größer als bei einer Doppelbindung (Sigma- und Pi-Bindung). Bei Anthrazen liegen zum Beispiel die C-C-Bindungsabstände zwischen 0.136nm und 0.143nm und somit im Bereich zwischen den Abständen isolierter Einfach- und Doppelbindungen [95–97]. Der Doppelbindungscharakter der C-C-Bindungen beträgt dabei zwischen 25 und 75% [98].

lombterm enthalten ist[2], oder über die Austauschwechselwirkung, bei der zwei Elektronen verschiedener Moleküle die Plätze wechseln [99, 106, 107]. Die Austauschwechselwirkung ist im Allgemeinen deutlich kleiner als der Coulombterm [108, 109], stellt aber bei Triplett Exzitonen die einzige Transportmöglichkeit dar [99, 108, 110, 112]. Ein Maß für die Stärke dieses Transports ist das Transfermatrixelement J. Je größer dieses ist, umso schneller erfolgt der Transport. Der Transport der lokalen Anregung kann zwischen verschiedenen Molekülen im Kristall erfolgen. Da das Transfermatrixelement J mit größer werdendem Abstand immer kleiner wird [108], ist meist nur der Transport zwischen nächsten Nachbarn entscheidend[3]. Dabei wird nur Energie transportiert, wobei die Moleküle selber elektrisch neutral bleiben[4]. Der stationäre Zustand ergibt sich dann als Überlagerung aller lokalen Anregungszustände und wird als Frenkel Exziton bezeichnet [36]. Für alle in dieser Arbeit betrachteten Modelle wird immer angenommen, dass sich insgesamt nur ein Frenkel Exziton im System befinden soll. In diesem Fall können dann die Frenkel Exzitonoperatoren als Boseoperatoren mit den entprechenden Bosevertauschungsrelationen

[2] Schlosser und Philpott haben gezeigt, dass der Einfluss der Dipol-Quadropl-WW, Dipol-Oktopol-WW,Quadropol-Quadropol-WW, usw. (welche Wechselwirkungen vorhanden sind, hängt ab von der Symmetrie des Kristalls) für Anthrazen nur etwa 15% des gesamten Coulombterms beträgt [104]. Auch in [105] wurde eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und theoretischen Berechnungen unter Benutzung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung für einen Anthrazenkristall erreicht. Unterschiede kommen zustande durch höhere Multipolordnungen und/oder durch die Austauschwechselwirkung.

[3] Die Wechselwirkungsenergie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist proportional zu $\frac{1}{|x|^3}$, wobei x der Abstand zwischen den betrachteten Dipolen (hier also Molekülen) ist [104, 113]. Somit wird auch das Transfermatrixelement mit größer werdendem Abstand immer kleiner und es erscheint nur ein zusätzlicher Transport zwischen übernächsten Nachbarn als sinnvoll. Beim Transport durch die Austauschwechselwirkung ist die Abhängigkeit noch viel drastischer. Für diese Wechselwirkung ist ein großer Überlapp der Wellenfunktionen notwendig.

[4] Man bezeichnet diesen Transport der elektronischen Anregung als kohärenten Transport, d.h. die Bewegung der Exzitonenwellen ist durch einen Wellenvektor $\vec{k}$ beschreibbar und charakterisiert [48]. Durch die Kopplung des Exzitons an inter- und intramolekularen Schwingungen wird dieser kohärente, wellenartige Transport aber gestört und geht in eine Hüpfbewegung über. Ein Maß dafür ist die Kohärenzlänge. Ist diese deutlich größer als die Gitterkonstante so liegt ein kohärenter Transport vor, liegt diese aber im Bereich der Gitterkonstanten so bewegt sich das Exziton hüpfend voran [48]. Beschrieben wird der inkohärente Transport durch eine Master-Gleichung [99, 122]. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass der kohärente Transport bei tiefen und der inkohärente Transport bei hohen Temperaturen stattfindet. Im Zwischenbereich liegen dann beide Transportarten gekoppelt vor. Haken, Strobl und Reineker entwickelten ein Modell um diesen gekoppelten kohärenten und inkohärenten Transport zu beschreiben [99, 109–111].

verwendet werden [38, 39, 106].

Bei Betrachtung der Größe der kristallographischen Basisvektoren von realen 3-dimensionalen Anthrazen-, Tetrazen- und Pentazenkristallen (siehe Tabelle 2.1) fällt auf, dass mit steigender Ringanzahl die kristallographische c-Achse der Basiszellen immer größer wird [48], vor allem deutlich größer ist als die a- und b-Achsen[5]. Somit lassen sich die Kristalle in einem 2-dimensionalen Mo-

	Anthrazen	**Tetrazen**	**Pentazen**
a	8.56 Å	7.90 Å	7.90 Å
b	6.04 Å	6.03 Å	6.06 Å
c	11.16 Å	13.53 Å	16.01 Å
α	90.0°	100.3°	101.9°
β	124.7°	113.2°	112.6°
γ	90.0°	86.3°	85.8°

Tabelle 2.1: *Zusammenstellung der kristallographischen Basis für Anthrazen, Tetrazen und Pentazen. Diese Werte wurden aus [130] entnommen.*

dell beschreiben, wobei die betrachtete Ebene durch die Basisvektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ aufgespannt wird. Dieses Modell stammt von Petelenz et al. [53,118–120]. Petelenz berücksichtigt als elektronische Anregung neben den Frenkel auch Charge-Transfer Exzitonen [53,114], da diese sich in den optischen Absorptionsspektren der betrachteten Polyazenkristalle ebenfalls manifestieren [55, 57–59]. Hierbei ist eine lokale Anregung durch ein Elektron-Loch-Paar gegeben, bei dem in einem Molekül ein Elektron fehlt, und dieses fehlende Elektron sich bei einem Nachbarmolekül befindet. Die lokalen Anregungsenergien für die Charge-Transfer Exzitonen sind im Allgemeinen größer als jene der Frenkel Exzitonen, was auch auf die betrachteten Kristalle Anthrazen, Tetrazen und Penta-

[5] Da bei den betrachteten Molekülkristallen der kristallographische Basisvektor $\vec{b}$ deutlich kleiner ist als die beiden anderen, wurden in ersten Modellen Lineare Ketten in der $\vec{b}$ Richtung betrachtet [35, 114, 115]. Ein anderes Beispiel wäre 1, 4-Dibromonaphtalin [116, 117]. Bei diesem Molekülkristall erfolgt die Ausbreitung der Exzitons in der $\vec{c}$-Richtung, da die beiden anderen Basisvektoren deutlich größer sind.

zen [53, 60–63, 121] zutrifft. Doch gibt es auch Ausnahmen, wie die Molekülkristalle PTCDA und MePTCDI zeigen[6].

Bei der Absorption eines Photons entsteht nicht nur eine lokale elektronische Anregung, sondern es treten bei den hier betrachteten Molekülkristallen auch intramolekulare Schwingungen auf [103]. Als vibronische Absorption wird somit das gleichzeitige Auftreten von elektronischen Übergängen und Schwingungsübergängen bezeichnet [38, 39, 122, 126–129]. Als molekulare Schwingung führt Petelenz et al. in [53] eine effektive intramolekulare Schwingung ein, die hauptsächlich im Absorptionsspektrum des Einzelmoleküls auftritt und von der angenommen wurde, sie sei so stark an das Exziton gekoppelt, dass sie sich mit dem Exziton immer mitbewegt. Grundsätzlich werden zwei Arten von molekularen Schwingungen unterschieden: Es gibt die intermolekularen Schwingungen, bei denen die Moleküle um die Gitterplätze im Kristall schwingen. Diese Gitterschwingungen werden auch als externe Moden bezeichnet [48]. Daneben treten noch die bereits erwähnten intramolekularen Schwingungen auf, bei denen es sich um die Schwingungen der Atome im Molekül handelt. Diese Molekülschwingungen werden auch als interne Moden bezeichnet [48]. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Polyazenbeispielen verändert der Zusammenschluss der Moleküle zu einem Kristall die Frequenzen dieser Normalschwingungen kaum [48]. Die Frequenzen der internen Moden sind deutlich größer als die der externen und sind nahezu konstant. Allerdings gibt es bei den hier betrachteten Kristallen Anthrazen, Tetrazen und Pentazen auch intramolekulare Schwingungen, welche eine kleine Dispersion aufweisen[7] und eine kleinere Frequenz haben als die dispersionslosen internen Schwingungen [48]. Dennoch sind die Frequenzen dieser Schwingungen größer als jene der externen Moden. Aus diesem Grunde werden zwei Modelle behandelt. Zuerst wird nur eine totalsymmetrische, intramolekulare Schwingungsmode ohne Dispersion mit der Frequenz ω_0 berücksichtigt, welche linear und quadratisch an das Exziton koppelt. Die entsprechenden internen Phononen können sich somit nur aufgrund der Kopplung und Bewegung des Frenkel Exzitons durch den Kristall bewegen. Im nächsten Schritt kommt eine zweite interne totalsymmetri-

[6] Diese Molekülkristalle werden auch als quasi-eindimensionale Kristalle [122] bezeichnet. Bei diesen ist die lokale Anregungsenergie eines Frenkel Exzitons größer als jene der Charge-Transfer Exzitonen [93, 122–125]. Ein weiteres Beispiel ist durch den Donator-Akzeptor Kristall Anthrazen-PMDA gegeben [80].

[7] Die genaue Dispersionsrelation ist aber unbekannt.

sche Schwingungsmode mit kleiner Dispersion[8] und der Frequenz ω_1 hinzu, die ebenfalls linear und quadratisch an das Exziton koppelt. Für das entsprechende Transfermatrixelement gilt: $\hbar\omega_0, \hbar\omega_1 \gg R$ [48]. Wie bereits erwähnt gibt es zwei Arten der Kopplung zwischen dem Frenkel Exziton und den internen Phononen. Bei der Anregung eines Moleküls kommt es einerseits zu einer Verschiebung der Gleichgewichtsposition, welche als lineare Kopplung bezeichnet wird, und andererseits kann eine Veränderung des Parabelpotentials im angeregten Zustand auftreten, was letztendlich zu einer Frequenzänderung der intramolekularen Schwingung im angeregten Molekül führt, die als quadratische Kopplung bezeichnet wird [37,40,41,131]. Obwohl es bei den betrachteten Kristallen Anthrazen, Tetrazen und Pentazen entweder keine oder eine kaum vorhandene Frequenzänderung [35, 44, 132–134] gibt, wird dennoch eine hypothetische relative Frequenzverschiebung von -5% von ω_0 bzw. ω_1 betrachtet. Dies erfolgt aus zwei Gründen: Im Allgemeinen tritt in aromatischen Festkörpern eine sehr kleine relative Frequenzverschiebung auf, welche selten größer ist als 10% der Schwingungsfrequenz und oft sogar negativ ist [35, 50, 132, 135]. Der zweite Grund liegt in dem grundsätzlichen Interesse an der Frage, ob sich die Ergebnisse bei vorhandener quadratischer Kopplung [37, 40, 131] auch für Anthrazen, Tetrazen und Pentazen mit einer hypothetischen quadratischen Kopplung nachweisen lassen.

In dieser Arbeit wird das Absorptionsspektrum im Rahmen der linearen Antworttheorie [136–143] und mit Hilfe des Green's Funktionenformalismus [39, 47, 71, 72] (T= 0K) berechnet. Die Einschränkung auf einen linearen Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung genügt aber nicht um das Spektrum berechnen zu können. Rashba, Sheka und Broude haben in einer Reihe von Veröffentlichungen [37, 40, 41, 44] gezeigt, dass mit der Bedingung $|J| \ll \hbar\omega_0, \hbar\omega_1$ alle Prozesse, bei denen die Phononenanzahl nicht konstant bleibt, vernachlässigt werden können. Somit wird nur noch die Bewegung von Exzitonen und Phononen betrachtet[9]. Aus diesem Grunde wird diese Näherung auch als dynamische Theorie, bzw. als dynamischer Ansatz vibronischer Spektren bezeichnet. Im Absorptionsspektrum treten verschiedene Absorptionskurven auf, die auf die Art der Bewegung beider Quasiteilchen hindeuten. Es gibt Einteilchenabsorptionsbereiche, die nichts anderes als Lorentzkurven sind und somit auf

[8] Der Phononentransport zwischen nächsten Nachbarn wird durch das Transfermatrixelement R beschrieben. R wird als sehr klein angenommen.

[9] Ohne eine explizite Phononendispersion können die internen Phononen sich nur durch die Kopplung an das Frenkel Exziton bewegen.

eine gemeinsame, gebundene Bewegung von Exziton und Phonon hinweisen. Die entsprechenden Zustände werden als Einteilchenzustände bezeichnet [37]. Befindet sich das interne Phonon immer am gleichen Molekül wie die lokale Anregung, so bezeichnet man die Überlagerung von allen Orten als ein molekulares Vibron [37]. Daneben treten breite, sogenannte Zweiteilchen-, bzw. Mehrteilchenabsorptionsbereiche auf, die auf eine unabhängige Bewegung von Exziton und Phonon zurückzuführen sind. Die Breite des Absorptionsbereiches ist in etwa durch $2J$ gegeben[10]. In diesem Mehrteilchenabsorptionsbereich können aber auch lorentzartige Peaks auftreten. Hierbei handelt es sich um quasigebundene Zustände, d.h. das Exziton und Phonon bewegen sich gemeinsam, die Bindung zwischen beiden ist allerdings labil und kann bei der geringsten Störung wie zum Beispiel Fremdatome, Gitterbaufehler oder Streuungen an externen Phononen auseinanderbrechen. Innerhalb dieser Arbeit werden die optischen Absorptionsspektren mit Hilfe des dispersiven Ansatzes von Lalov und Zhelyazkov [35] berechnet, der als Verbesserung des dynamischen Ansatzes anzusehen ist, da er eine gleichzeitige Behandlung und Darstellung des exzitonischen Bereiches und aller phononischen Bereiche erlaubt. Die einzige Bedingung ist auch hier, dass gilt: $|J| \ll \hbar\omega_0, \hbar\omega_1$. Hierbei wird die Exzitonendispersionsrelation nur in jenem Phononenbereich berücksichtigt, der von Interesse ist. In allen anderen Bereichen dagegen wird die Dispersionsrelation des Exzitons wegen der Bedingung $|J| \ll \hbar\omega_0, \hbar\omega_1$ vernachlässigt. Der dispersive Ansatz wurde bereits auf verschiedene ein- und zweidimensionale Gitter erfolgreich angewandt [55, 76–81]. Ein weiterer Vorteil des dispersiven Ansatzes ist seine Unabhängigkeit von der Kopplung zwischen Exziton und Phonon, wodurch somit jede Kopplungsstärke behandelbar ist.

2.1 Modellbeschreibung

In der Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite ist die Basiszelle eines Anthrazenkristalls dargestellt mit $\vec{a} \perp \vec{b}$, da dieser Kristall eine monokline Kristallstruktur besitzt [126,127,144,145]. Als 2-dimensionales Kristallmodell wird die Ebene genommen, welche durch die beiden Basisvektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ aufgespannt wird. Der gesamte Kristall in dieser Ebene baut sich auf durch das Aneinanderreihen von Einheitszellen in der Ebene, welche die kleinste Einheit in diesem

[10] Dies gilt nur ohne Phononendispersion.

2-dimensionalen Kristallmodell darstellt. In jeder Einheitszelle befinden sich zwei Anthrazenmoleküle, die unterschiedliche Orientierung zueinander aufweisen, wie in der Abbildung 2.1 zu sehen ist [48,54,95,130,146,147]. Diese beiden Moleküle werden mit $\sigma = 1$ und $\sigma = 2$ gekennzeichnet[11]. Die Lage der Zellen in der Ebene wird durch die Koordinaten (l, m) erfasst, wobei l die Koordinate in a- und m in b-Richtung angeben. Anschaulich zusammengefasst wurde dieses

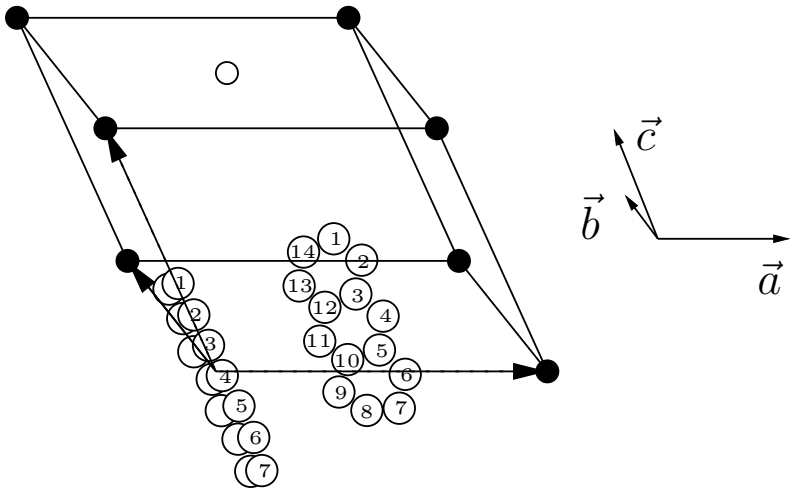


Abbildung 2.1: *3-dimensionale Kristallstruktur des Anthrazenkristalls [4, 38, 48, 95, 159]: Die Kreise in den Ecken (schwarz) sowie in der Mitte der parallelen (ab)-Ebenen (weiß) symbolisieren die Plätze der Anthrazenmoleküle. Die schwarzen Kreise in den Ecken sind die Anthrazenmoleküle, die die gleiche Orientierung haben wie jenes in der vorderen linken Ecke. Der weiße Kreis gibt die Lage der Moleküle an, die die Orientierung des in der Mitte befindlichen Moleküls aufweisen. Die interessierende Elementarzelle in der (ab)-Ebene enthält zwei Anthrazenmoleküle die unterschiedliche Orientierung zueinander aufweisen. Die Kristallstrukturen von Tetrazen und Pentazen sind ähnlich. Es liegt bei diesen Kristallen eine trikline Struktur vor, und der Betrag der kristallographischen Achse c steigt mit der Anzahl der vorhandenen Sechseckringe [48]. Diese Basiszelle wurde aus [38, 95] entnommen.*

Modell in der Abbildung 2.2 auf Seite 15. Hier wurde allerdings der allgemeine Fall dargestellt, welcher für den Tetrazen- und Pentazenkristall gilt. Bei diesen

[11] Das Vorhandensein von zwei Molekülen in einer Elementarzelle führt auf die Davydov-Aufspaltung [39, 48, 148–150].

beiden Kristallen liegt im 3-dimensionalen Fall eine trikline Kristallstruktur vor [126, 127, 144, 145] bei der die beiden Basisvektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ nicht orthogonal sind. Dementsprechend sind auch die Elementarzellen in der (ab)-Ebenen keine Rechtecke wie es beim Anthrazen der Fall ist, sondern Parallelogramme.

Als mögliche elektronische Anregung werden in dieser Arbeit nur Frenkel Exzitonen [36] berücksichtigt, obwohl der Einfluss von Charge-Transfer Exzitonen in den betrachteten Polyazenkristallen vorhanden ist [57–64, 66, 151][12]. Dies geschieht aus zwei Gründen. Zum einen ist bei den hier betrachteten Kristallen der niedrigste Singulett Exzitonenzustand ein Frenkel Exziton [53, 57, 60, 68, 158] und zum anderen gibt es in diesem Modell 12 verschiedene Charge-Transfer Exzitonen [53, 118–120, 158], welche die Berechnung des linearen Absorptionsspektrums mit Hilfe des dispersiven Ansatzes [35] von Lalov und Zhelyazkov sehr aufwendig macht[13]. Eine Behandlung mit Charge-Transfer Exzitonen wurde in [158] durchgeführt. Es wurden zwar die Charge-Transfer Exzitonen berücksichtigt, dafür aber die k-Abhängigkeit in der exzitonischen Dispersionsrelation, sowie die quadratische Kopplung zwischen Exzitonen und der intramolekularen Schwingungsmode vernachlässigt. Dadurch wurde ein Peakspektrum erhalten aus dem gefolgert werden konnte, dass der Einfluss der Charge-Transfer Exzitonen nur beobachtbar ist für Licht, das im Falle von Anthrazen entlang der kristallographischen b-Achse und im Falle von Tetrazen und Pentazen nahe der b-Achse polarisiert ist.

Desweiteren wird angenommen, dass sich die Frenkel Exzitonen nur zwischen den nächsten direkten Nachbarmolekülen bewegen können [104, 163]. Daraus ergeben sich vier Transfermatrixelemente $\frac{W_1}{2}$, $\frac{W_2}{2}$, $\frac{M_1}{2}$ und $\frac{M_2}{2}$, welche anschaulich in der Abbildung 2.3 auf Seite 16 dargestellt sind. Wie zu erkennen ist, beschreiben die Transfermatrixelemente W_σ den Transport im gleichen Untergitter ($\sigma = 1, 2$) und M_i mit $i = 1, 2$ zwischen verschiedenen Untergittern.

[12] Experimentelle Bestätigungen für den Einfluss von Charge-Transfer Exzitonen im Absorptionsspektrum von Polyazenkristallen sind zahlreich vorhanden [63, 68, 69, 152–154]. Auch Berechnungen von Absorptionsspektren für solche Molekülkristalle mit Charge-Transfer Exzitonen liegen bereits vor [118, 155, 156]. Unter anderem zeigten Yamagata et al., dass der Einfluss der Charge-Transfer Exzitonen mit wachsender Ringanzahl der Oligoazene immer größer und wichtiger wird [157].

[13] Bei quasi-eindimensionalen Kristallen wie bei den Derivaten von Perylen sollte neben den Frenkel auch die zwei Charge-Transfer Exzitonen (davon gibt es nur zwei) berücksichtigt werden. Die Berechnung der vibronischen Spektren im Fall einer Linearen Kette ist relativ einfach wie die Artikel [55, 64, 80, 160–162] zeigen, bei denen zum Teil bereits der vibronische Ansatz erfolgreich verwendet wurde.

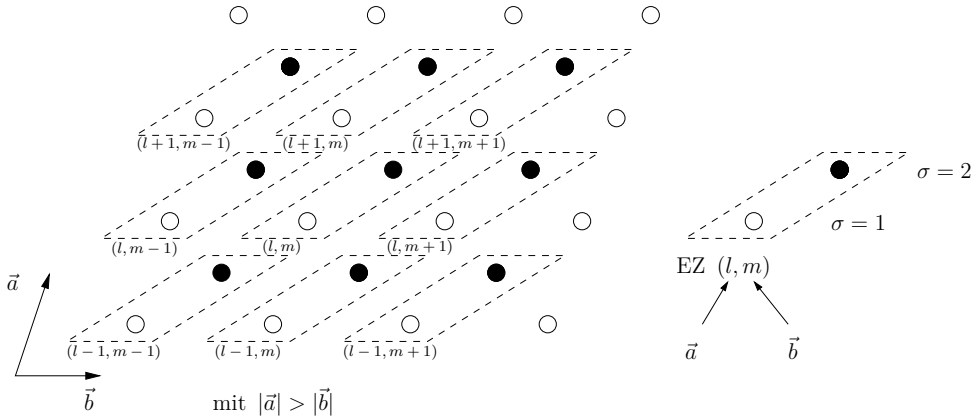


Abbildung 2.2: *Kristallstruktur in der (ab)-Ebene: Die weißen und schwarzen Kreise stellen die gleichen Moleküle mit unterschiedlicher Orientierung zueinander dar. Die gestrichelten Parallelogramme deuten die Elementarzelle (EZ) des Kristalls an. Die Position der EZ im Kristall ist durch (l, m) gegeben, das abkürzend steht für $(l \cdot |\vec{a}|, m \cdot |\vec{b}|)$. In der EZ befinden sich zwei Moleküle (führt zu Davydov-Aufspaltung), welche durch $\sigma = 1, 2$ gekennzeichnet werden. Im monoklinen Kristallgitter ist der Winkel zwischen $\vec{a}$ und $\vec{b}$ genau $90\,^\circ$ und in einem triklinen Kristallsystem ungleich $90\,^\circ$.*

Beim Anthrazen dagegen mit der monoklinen Kristallstruktur im 3-dimensionalen Kristall gilt wegen der Orthogonalität der Basisvektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ die Beziehungen $\frac{W_1}{2} = \frac{W_2}{2} = \frac{W}{2}$ und $\frac{M_1}{2} = \frac{M_2}{2} = \frac{M}{2}$. Darüberhinaus können alle Transfermatrixelemente als reell angenommen werden, da alle drei Kristalle über ein Inversionszentrum verfügen. Dies ist erkennbar an den Punktgruppen. Tetrazen- und Pentazenkristalle gehören zur Punktgruppe $\bar{1}$ [38, 130, 164] und Anthrazen zu $\frac{2}{\mathrm{m}}$ [38, 130, 164, 165].

Um die vibronischen Spektren im Rahmen des dispersiven Ansatzes besser verstehen zu können wird zuerst mit dem Einzelmolekül begonnen. Es findet dann ein Übergang zur Linearen Kette statt, wobei aus der Abbildung 2.2 zu sehen ist, dass es zwei veschiedene Arten von Ketten gibt. Aus der Tabelle 2.1 auf Seite 9 ist erkennbar, dass bei allen drei Molekülkristallen die b-Achse am kleinsten ist. Somit werden lineare Ketten in Richtung von $\vec{b}$ mit den Transfermatrixelementen $\frac{W_1}{2}$, $\frac{W_2}{2}$ im triklinen Fall und $\frac{W}{2}$ im monoklinen Fall be-

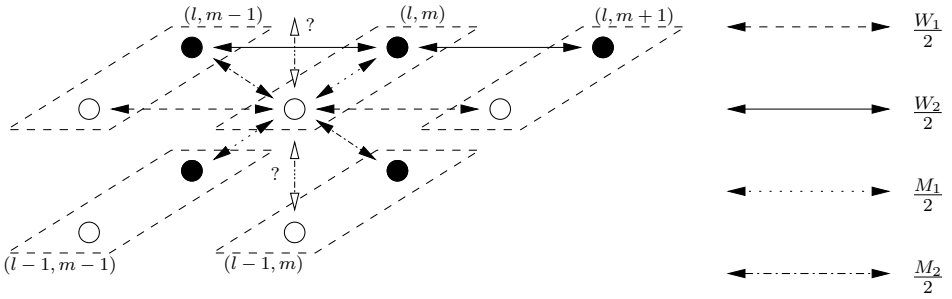


Abbildung 2.3: *Transfermatrixelemente in der nächsten Nachbar-Approximation: Im triklinen Kristallgitter sind sowohl die M_i als auch die W_σ (mit $i, \sigma = 1, 2$) verschieden, im monoklinen Fall dagegen gilt $M_1 = M_2 = M$ und $W_1 = W_2 = W$. Die Pfeile mit den Fragezeichen stellen keine direkten Nachbarn dar, da gilt $|\vec{a}| > |\vec{b}|$.*

trachtet. In der Elementarzelle[14], welche diese Kette durch Aneinenderreihen aufbaut, befindet sich jeweils nur ein Molekül. Daneben gibt es im triklinen Fall noch eine Lineare Kette mit dem Transfermatrixelement $\frac{M_1}{2}$ und eine Kette mit $\frac{M_2}{2}$. Diese beiden Ketten besitzen auch verschiedene Gitterkonstanten. Die Elementarzellen, die diese Ketten aufbauen, beheimaten zwei Moleküle mit unterschiedlicher Orientierung zueinander. Dies hat wieder Davydov-Aufspaltung zur Folge. Beim monoklinen Fall ist nur eine Kette mit $\frac{M}{2}$ und zwei Molekülen pro Elementarzelle vorhanden.

Außerdem werden sowohl bei den Linearen Ketten, als auch beim 2-dimensionalen Modell stets periodische Randbedingungen[15] verwendet, die zur Folge haben, dass der Wellenvektor $\vec{k}$ nur diskrete Werte annehmen kann, die gleichmässig über die Elementarzelle im reziproken Raum verteilt sind [126,127,144, 145]. Es gibt insgesamt so viele verschiedene $\vec{k}$-Werte wie Elementarzellen im Ortsraum vorhanden sind. Als Wertebereich für die diskreten $\vec{k}$-Werte ist es sinnvoll im reziproken Raum die 1. Brillouin Zone zu verwenden [127, 165].

[14] Eine bessere Formulierung wäre Elementarlänge für die Lineare Kette.

[15] Periodische Randbedingungen (zyklische oder Born-Kármán-Randbedingungen) sind notwendig, um die Forderung der Periodizität in einem realen Kristall zu erfüllen [107, 144, 165].

2.2 Definition der (xy)-Ebene

Das Absorptionsspektrum soll in gewohnter Weise in einem kartesischen Koordinatensystem mit x- und y-Richtung angegeben werden. Hierbei wird die (xy)-Ebene genau wie in [56, 93] definiert, nämlich durch das Übergangsdipolmoment der Frenkel Exzitonen.

In jeder Elementarzelle befinden sich zwei gleiche Moleküle mit unterschiedlicher Orientierung zueinander. Dementsprechend gibt es auch nur zwei verschie-

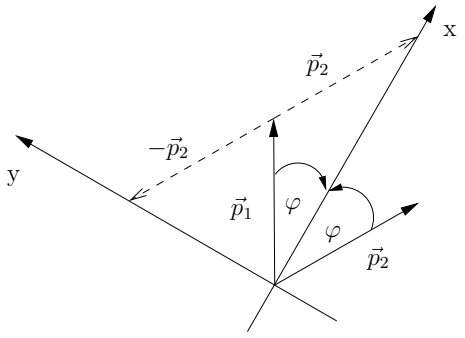


Abbildung 2.4: *Definition der (xy)-Ebene: Die x-Richtung wird durch die Summe und die y-Richtung durch die Differenz der beiden Übergangsdipolomente $\vec{p}_1$ und $\vec{p}_2$ festgelegt. Es gilt: $|\vec{p}_1| = |\vec{p}_2| = p_F$.*

dene Übergangsdipolmomente für die Frenkel Exzitonen im gesamten Kristall, die vom Betrag her gleich sind, jedoch verschiedene Richtungen haben. Die x-Achse liegt in Richtung $\vec{p}_1 + \vec{p}_2$, die y-Achse in Richtung $\vec{p}_1 - \vec{p}_2$ (siehe Abbildung 2.4). Der Winkel zwischen der x-Achse und $\vec{p}_1$ bzw. $\vec{p}_2$ wird mit φ bezeichnet.

Es wird angenommen, dass die Übergangsdipolmomente im Kristall dieselben sind wie beim freien Molekül und bei diesem entlang der kurzen M-Achse liegen. Am Beispiel eines Tetrazenmoleküls wird in der Abbildung 2.5 die Lage und Bezeichnung aller drei Molekülachsen demonstriert.

In [158] wird auf der Grundlage von [130] gezeigt, dass im Anthrazenkristall die y-Achse mit der kristallographischen b-Achse zusammenfällt und die x-Achse

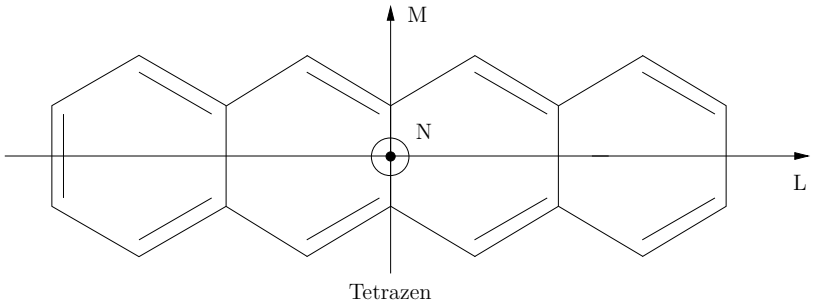


Abbildung 2.5: *Tetrazenmolekül mit den drei Molekülachsen: In der Molekülebene wird die kurze Achse als M-Achse, die in der Ebenen dazuliegende senkrechte Achse als L- und die Senkrechte auf der Ebene als N-Achse bezeichnet [48, 130, 147].*

in der (ac)-Ebene senkrecht zu b liegt[16]. Außerdem sind die beiden Davydov-Komponenten aufgeteilt in (xx)-Spektrum[17] und (yy)-Spektrum[18].

In Tetrazen und Pentazen sieht die Situation aufgrund der triklinen Kristallstruktur etwas anders aus. Hier fallen die y- und b-Achse nicht zusammen, sondern schließen einen Winkel von etwa 10° ein. Angesichts der triklinen Kristallstruktur sind die Davydov-Komponenten nicht mehr in (xx)- und (yy)-Polarisation aufgeteilt, sondern sind in jeder Polarisation vorhanden[19].

Die Komponenten der Übergangsdipolmomente sind somit im Koordinatensystem (xy) gegeben durch

$$\vec{p}_1 = p_F \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ \sin\varphi \end{pmatrix} \qquad \text{und} \qquad \vec{p}_2 = p_F \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ -\sin\varphi \end{pmatrix},$$

[16] In [166] wurde durch Lösen der Bethe-Salpeter Gleichung für die Elektron-Loch Greensfunktion gezeigt, was die Ursache für den untersten Absorptionspeak bei einem Anthrazenkristall ist. Allerdings hängt dieser von der Polarisationsrichtung des Lichts ab. Ist der elektrische $\vec{E}$ des Lichts parallel zur b-Achse im Kristall ((yy)-Spektrum), so ist die Ursache der Absorption ein stark gebundenes Exziton, parallel zur c-Achse im Kristall ein freies Elektron-Loch Paar.

[17] Dies entspricht der Absorption von Licht, dessen $\vec{E}-$Vektor in der (ac)-Ebene liegt.

[18] Hier handelt es sich um die Absorption von Licht, dessen $\vec{E}-$Vektor parallel zur b-Achse liegt.

[19] Die Diagonalisierung des linearen optischen Suszeptibilitätstensors hängt ab von ω, wodurch in jeder Polarisation beide Davydov-Komponenten anwesend sind.

wie aus der Abbildung 2.4 auf Seite 17 zu erkennen ist.

2.3 Berechnung der Transfermatrixelemente M_1 und M_2

Die Transfermatrixelemente W_1 und W_2 (siehe Abbildung 2.3 auf Seite 16) für die triklinen Kristalle Tetrazen, Pentazen[20] und W für Anthrazen wurden aus [53] entnommen[21]. Auch das Transfermatrixelement M für Anthrazen stammt aus dieser Quelle, allerdings mit positivem Vorzeichen[22]. Für Tetrazen und Pentazen werden die Transfermatrixelemente M_1 und M_2 berechnet.

Für diese Berechnung werden zwei Koordinatensysteme verwendet. Eines ist gegeben durch die kristallographischen Basisvektoren $\vec{a}$, $\vec{b}$ und $\vec{c}$. Das zweite ist ein orthogonales Koordinatensystem (mit den Vektoren $\vec{A}$, $\vec{B}$ und $\vec{C}$)[23], welches wie folgt zur kristallographischen Basis liegt [130, 147]:

- $\vec{B} = \vec{b}$: Die beiden Achsen sind deckungsgleich.
  Somit ist der Winkel zwischen der B- und b-Achse, der gegeben ist durch $\psi_b = (B, b)$ gleich Null.

[20] Die trikline Kristallstruktur bezieht sich auf die 3-dimensionalen Kristalle und nicht auf das 2-dimensionale Modell. Bei einer 3-dimensionalen Struktur gibt es 7 Kristallsysteme und 14 Bravaisgitter [126,127], bei 2-dimensionalen Strukturen dagegen nur 5 Bravaisgitter [167]. Mit der Bezeichnung „trikliner und monokliner Fall“ ist die Unterscheidung der Kristalle Tetrazen, Pentazen auf der einen Seite und Anthrazen auf der anderen Seite gemeint.

[21] Dies gilt auch für die lokalen Anregungsenergien eines Elektron-Loch-Paares, mit Ausnahme von Anthrazen. Hier wurde die lokale Anregungsenergie aus [35] verwendet.

[22] In [53], aber auch in [158] werden neben den Frenkel Exzitonen auch Charge Transfer Exzitonen berücksichtigt. Diese zusätzliche elektronische Anregung sorgt trotz negativem Transfermatrixelement der Frenkel Exzitonen dafür, dass die exzitonische Null-Phonon-Linie im (yy)-Spektrum unterhalb der exzitonischen Null-Phonon-Linie im (xx)-Spektrum liegt. Ohne Charge Transfer Exzitonen wird diese experimentell bestätigte Position [37] nur durch positive Transfermatrixelemente der Frenkel Exzitonen erreicht (genaue Erklärung auf Seite 24).

[23] In [147] wird hierbei $\vec{a}'$, $\vec{b}'$ und $\vec{c}'$ verwendet, aber wegen der Übersichtlichkeit werden hier Großbuchstaben benutzt.

- $\vec{A}$ liegt in der (ab)-Ebene und steht senkrecht auf $\vec{B}$.
  Der Winkel zwischen der A- und a-Achse ist gegeben durch $\chi_a = (A, a)$.
- $\vec{C}$ steht senkrecht auf $\vec{A}$ und $\vec{B}$ und somit senkrecht auf der (ab)-Ebene.
  Der Winkel zwischen der C- und c-Achse ist gegeben durch $\omega_c = (C, c)$.

Die Winkel zwischen den Achsen des orthogonalen Koordinatensystems und den Achsen der kristallographischen Basis ist in der Tabelle 2.2 zusammengestellt, wobei die Zuordnung $\chi_i = (A, i)$, $\psi_i = (B, i)$ und $\omega_i = (C, i)$ gilt mit $i = a, b, c$.

Da nur Singulett Exzitonen betrachtet werden, kommt der Hauptbeitrag des Exzitonentransports durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung [99, 106, 113, 122, 168, 169] zwischen den Molekülen des Festkörpers zustande. Deshalb wird der Ansatz für die Transfermatrixelemente M_1 und M_2 über die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie erfolgen. Diese ist gegeben (siehe Abbildung 2.6 auf Seite 20) durch [113, 168, 170]:

$$W = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{|\vec{x}|^3} - \frac{3\,(\vec{p}_1 \cdot \vec{x})\,(\vec{p}_2 \cdot \vec{x})}{|\vec{x}|^5}. \tag{2.1}$$

Für die Dipole kann $\vec{p}_i = p_F\,\vec{e}_i$ eingesetzt werden, wobei $\vec{e}_i$ die Einheitsvektoren in Richtung der Übergangsdipolmomente der Frenkel Exzitonen darstellen. Für diese wird angenommen, dass sie in Richtung der kurzen M-Achse der Moleküle liegen. Am Beispiel von Tetrazen wird in der Abbildung 2.5 auf

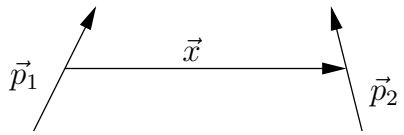


Abbildung 2.6: *Dipol-Dipol-Wechselwirkung: Die Dipole $\vec{p}_1$ und $\vec{p}_2$ wechselwirken miteinander im Abstand $|\vec{x}|$.*

Seite 18 gezeigt, wo und wie diese Molekülachsen definiert sind [48, 130, 147]. Aus der Abbildung 2.7 auf Seite 22 wird ersichtlich, dass zwei verschiedene Dipolpaare vorliegen und somit auch zwei verschiedene Transfermatrixelemente M_1 und M_2. Den Abstand zwischen den Dipolen der beiden Paare ergibt sich als $\vec{x}^{\pm} = x^{\pm}\,\vec{e}^{\pm} = \frac{d_{\pm}}{2}\,\vec{e}^{\pm}$, wobei $\vec{e}^{\pm}$ wiederum die Einheitsvektoren in diesen Richtungen sind.

	Tetrazen		**Pentazen**	
	Molekül I	Molekül II	Molekül I	Molekül II
χ_M	69.2°	115.4°	67.9°	118.5°
ψ_M	30.1°	26.0°	30.7°	29.2°
ω_M	69.2°	85.0°	69.8°	84.0°
χ_a	3.7°		4.2°	
ψ_a	86.3°		85.8°	
ω_a	90.0°		90.0°	
χ_b	90.0°		90.0°	
ψ_b	0.0°		0.0°	
ω_b	90.0°		90.0°	
χ_c	112.5°		111.7°	
ψ_c	100.3°		101.9°	
ω_c	25.0°		25.1°	

Tabelle 2.2: *Zusammenstellung kristallographischer Werte für Tetrazen und Pentazen, die für die Berechnung der Transfermatrixelemente benötigt werden. Hierbei handelt es sich um die gegenseitige Lage der Moleküle innerhalb einer Elementarzelle und um die gegenseitigen Lage der verwendeten Koordinatensysteme. Diese Werte wurden aus [130] entnommen.*

Somit lassen sich die beiden Transfermatrixelemente schreiben als:

$$M_{1/2} = M_{\pm} = p_F^2 \frac{8}{(d_{\pm})^3} \left\{ \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 - 3 \left(\vec{e}_1 \cdot \vec{e}^{\pm} \right) \left(\vec{e}_2 \cdot \vec{e}^{\pm} \right) \right\}. \tag{2.2}$$

Zuerst werden die Abstände $d_{\pm}$ berechnet. Diese sind einfach über den Satz des Pythagoras zu bestimmen, da der Abstand zwischen den schwarzen Kreisen durch $\frac{b}{2}$ und der Abstand vom weißen Kreis zum Kreuzungspunkt zwischen der A-Achse und der Verbindungsgeraden der schwarzen Kreise durch $\frac{a}{2}$ gegeben ist, wie die Abbildung 2.7 auf der nächsten Seite zeigt:

$$\left(\frac{d_{\pm}}{2} \right)^2 = \left(\frac{a}{2} \cos \chi_a \right)^2 + \left(\frac{b}{2} \pm \frac{a}{2} \sin \chi_a \right)^2$$

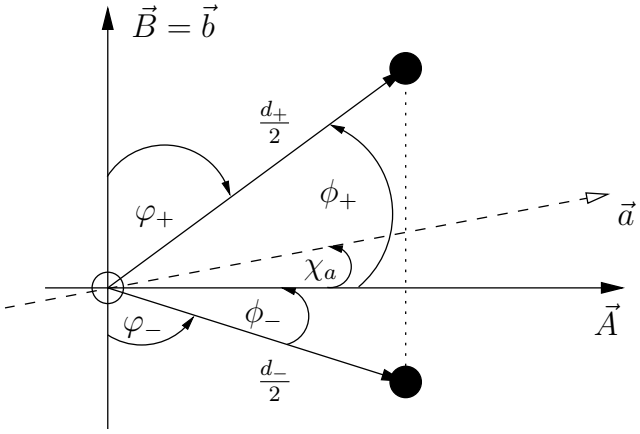


Abbildung 2.7: *Anordnung der Moleküle in trikliner Struktur: Die weißen und schwarzen Kreise stellen dieselben Moleküle mit unterschiedlicher Orientierung zueinander dar. Eingezeichnet sind auch zwei Koordinatensysteme. Zum einen die kristallographische Basis ($\vec{a}$, $\vec{b}$, ($\vec{c}$)) und zum anderen eine orthogonale Basis ($\vec{A}$, $\vec{B}$, ($\vec{C}$)), deren B-Achse mit der kristallographischen b-Achse zusammenfällt. In der Literatur [130, 146, 147] wird das orthogonale Koordinatensystem mit $\vec{a}'$, $\vec{b}'$ und $\vec{c}'$ bezeichnet. Wegen der besseren Übersicht werden hier Großbuchstaben verwendet.*

$$\Longrightarrow d_\pm = \sqrt{a^2 + b^2 \pm 2ab \sin \chi_a} \tag{2.3}$$

χ_a ist hierbei der Winkel, den die A-Achse mit der kristallographischen a-Achse einschließt.

Auch die Winkel $\varphi_\pm$ sind einfach zu bestimmen, da sie durch die Winkelbeziehungen in einem rechtwinkligen Dreieck gegeben sind:

$$\begin{aligned} \cos \varphi_\pm &= \frac{b \pm a \sin \chi_a}{d_\pm} = \sin \phi_\pm \\ \sin \varphi_\pm &= \frac{a \cos \chi_a}{d_\pm} = \cos \phi_\pm. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Die Beziehungen für $\phi_\pm$ ergeben sich durch Einsetzen von $\varphi_\pm = \frac{\pi}{2} - \phi_\pm$ und Anwenden der Additionstheoreme.

Die Übergangsdipolmomente der Frenkel Exzitonen sollen in Richtung der kurzen M-Achse im Molekül liegen (siehe Abbildung 2.5 auf Seite 18). Somit ist

es kein Problem mit den Werten in [130] diese Richtung im orthogonalen Koordinatensystem ($\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$) anzugeben:

$$\vec{e}_1 = \cos\chi_{M_I}\,\vec{e}_A + \cos\psi_{M_I}\,\vec{e}_B + \cos\omega_{M_I}\,\vec{e}_C = \begin{pmatrix}\cos\chi_{M_I}\\ \cos\psi_{M_I}\\ \cos\omega_{M_I}\end{pmatrix}_{(A,B,C)}$$
$$\vec{e}_2 = \cos\chi_{M_{II}}\,\vec{e}_A + \cos\psi_{M_{II}}\,\vec{e}_B + \cos\omega_{M_{II}}\,\vec{e}_C = \begin{pmatrix}\cos\chi_{M_{II}}\\ \cos\psi_{M_{II}}\\ \cos\omega_{M_{II}}\end{pmatrix}_{(A,B,C)}. \tag{2.5}$$

I und II geben jeweils das Molekül in der Elementarzelle an. χ_M ist der Winkel zwischen der M-Achse des Moleküls und der A-Achse des orthogonalen Koordinatensystems. Mathematisch bedeutet dies: $\chi_M = (M, A)$, $\psi_M = (M, B)$ und $\omega_M = (M, C)$.

Das Skalarprodukt zwischen den Vektoren $\vec{e}_1$ und $\vec{e}_2$ ist somit gegeben durch:

$$\begin{aligned}\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 = {} & \cos\chi_{M_I} \cdot \cos\chi_{M_{II}} + \cos\psi_{M_I} \cdot \cos\psi_{M_{II}} + \\ & + \cos\omega_{M_I} \cdot \cos\omega_{M_{II}}.\end{aligned} \tag{2.6}$$

Aus der Gleichung (2.7) lassen sich auch leicht die Einheitsvektoren $\vec{e}^{\pm}$ bestimmen, die gegeben sind durch:

$$\begin{aligned}\vec{e}^{\pm} = \sin\varphi_\pm\,\vec{e}_A \pm \cos\varphi_\pm\,\vec{e}_B = \begin{pmatrix}\sin\varphi_\pm\\ \pm\cos\varphi_\pm\\ 0\end{pmatrix}_{(A,B,C)} = \\ = \cos\phi_\pm\,\vec{e}_A \pm \sin\phi_\pm\,\vec{e}_B = \begin{pmatrix}\cos\phi_\pm\\ \pm\sin\phi_\pm\\ 0\end{pmatrix}_{(A,B,C)}\end{aligned} \tag{2.7}$$

Folglich stellt auch das Skalarprodukt $\vec{e}_i \cdot \vec{e}^{\pm}$ kein Problem mehr dar und lässt sich schreiben als

$$\begin{aligned}\vec{e}_1 \cdot \vec{e}^{\pm} &= \cos\chi_{M_I}\sin\varphi_\pm \pm \cos\psi_{M_I}\cos\varphi_\pm = \\ &= \cos\chi_{M_I}\cos\phi_\pm \pm \cos\psi_{M_I}\sin\phi_\pm \\ \vec{e}_2 \cdot \vec{e}^{\pm} &= \cos\chi_{M_{II}}\sin\varphi_\pm \pm \cos\psi_{M_{II}}\cos\varphi_\pm = \\ &= \cos\chi_{M_{II}}\cos\phi_\pm \pm \cos\psi_{M_{II}}\sin\phi_\pm.\end{aligned} \tag{2.8}$$

Setzt man nun die eben aufgezeigten Relationen in Gleichung (2.2) auf Seite 21 ein, erhält man einen Ausdruck für die Transfermatrixelemente M_1 und M_2 auf der Basis der Dipol-Dipol-Wechselwirkung:

$$M_{1/2} = M_{\pm} = p_F^2 \frac{8}{(a^2 + b^2 \pm 2ab \sin\chi_a)^{\frac{3}{2}}} \cdot$$

$$\cdot \Bigg[\cos\chi_{M_I} \cdot \cos\chi_{M_{II}} + \cos\psi_{M_I} \cdot \cos\psi_{M_{II}} + \cos\omega_{M_I} \cdot \cos\omega_{M_{II}} +$$

$$- 3\cos\chi_{M_I} \left(\frac{a\cos\chi_a}{(a^2 + b^2 \pm 2ab\sin\chi_a)^{\frac{1}{2}}} \pm \frac{b \pm a\sin\chi_a}{(a^2 + b^2 \pm 2ab\sin\chi_a)^{\frac{1}{2}}} \right) \cdot$$

$$\cdot \cos\chi_{M_{II}} \left(\frac{a\cos\chi_a}{(a^2 + b^2 \pm 2ab\sin\chi_a)^{\frac{1}{2}}} \pm \frac{b \pm a\sin\chi_a}{(a^2 + b^2 \pm 2ab\sin\chi_a)^{\frac{1}{2}}} \right) \Bigg]. \quad (2.9)$$

Die zur Berechnung der Transfermatrixelementen $M_{1/2}$ benötigten Werte wurden aus [130] entnommen und in Tabelle 2.2 auf Seite 21 zusammengestellt. Es werden insgesamt für Tetrazen und Pentazen jeweils vier Paare M_1 und M_2 verwendet, wobei ein Paar aus [53] entnommen wurde, allerdings mit positiven Vorzeichen. Die anderen drei Paare wurden mit Hilfe der Gleichung (2.9) berechnet. Sie unterscheiden sich in ihrem Vorfaktor p_F^2. Folgende Fälle werden hierbei betrachtet:

- Fall a): Werte wurden aus [53] entnommen (jedoch positiv)
- Fall b): $p_F^2 = 1$
- Fall c): $p_F^2 = 9$
- Fall d): $p_F^2 = 36$

Der Unterschied zwischen den verwendeten Transfermatrixelementen in [53, 158] und den hier berechneten liegt im Vorzeichen. In [53, 158] wird der Einfluss von Charge-Transfer Exzitonen auf das lineare Absorptionsspektrum untersucht. In [158] wurde festgestellt, dass sich der Einfluss der Charge-Transfer Exzitonen vor allem im (yy)-Spektrum niederschlägt, das (xx)-Spektrum bleibt im Vergleich zu jenem mit nur Frenkel Exzitonen fast gleich. Ebenfalls festgestellt wurde, dass ohne Charge-Tranfer Exzitonen die exzitonische Kurve im (xx)-Spektrum unter jener im (yy)-Spektrum liegt. Der Grund liegt an den

verwendeten negativen Transfermatrixelementen der Frenkel Exzitonen. Wird die Kopplung zwischen den Charge-Transfer und Frenkel Exzitonen mitberücksichtigt, kommt es wegen der Abstoßung der Charge-Transfer Exzitonen zu einem Positionswechsel: die exzitonische Kurve im (yy)-Spektrum liegt nun unterhalb jener im (xx)-Spektrum [158]. Dies entspricht den experimentell beobachteten Positionen [37]. Damit aber diese Position[24] ohne den Einfluss der Charge Transfer Exzitonen ebenfalls erhalten bleibt, müssen positive Transfermatrixelemente für den Transport der Frenkel Exzitonen verwendet werden. Außerdem ergab die direkte Berechnung von M_1 und M_2 mittels der Dipol-Dipol-Wechselwirkung sowieso positive Werte.

2.4 Zusammenfassung der verwendeten Werte

Die Tabellen 2.3 und 2.4 (Seite 28) enthalten alle verwendeten Daten, die in der hier vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Teilweise wurden die Werte aus [35, 53, 158] entnommen, teilweise wurden hypothetische Werte angenommen, wie zum Beispiel die Frequenzverschiebungen in den angeregten Molekülen[25] oder das Transfermatrixelement R der intramolekularen Schwingungsmode der Frequenz ω_1.

Desweiteren werden nochmals alle angenommenen Voraussetzungen kurz zusammengefasst:

- Als elektronische Anregungen werden nur Frenkel Exzitonen betrachtet
- Transport nur zwischen direkten nächsten Nachbarn
- Es befindet sich immer nur ein Frenkel Exziton im System ⇒ Bosecharakter
- Periodische Randbedingungen ⇒ diskrete $\vec{k}$-Werte

[24] Die exzitonische Linie im (yy)-Spektrum muss unterhalb der exzitonischen Linie im (xx)-Spektrum liegen.

[25] Wie bereits erwähnt ist diese bei Anthrazen, Tetrazen und Pentazen eigentlich nicht vorhanden.

	Anthrazen	**Tetrazen**	**Pentazen**
lokale elektronische Anregungsenergie E_F	3.099	2.4375	1.93
Transfermatrixelemente			
W_1	-0.0479	-0.0467	-0.0519
W_2	$= W_1$	-0.0637	-0.0673
M_1	0.0072	a) 0.00600	a) 0.00900
		b) 0.00039	b) 0.00079
		c) 0.00352	c) 0.00713
		d) 0.01408	d) 0.02851
M_2	$= M_1$	a) 0.00600	a) 0.00900
		b) 0.00109	b) 0.00109
		c) 0.00987	c) 0.00981
		d) 0.03946	d) 0.03924
Winkel φ	63.4°	24.5°	26.3°

Tabelle 2.3: *Elektronische Parameter (in eV) von drei ausgewählten Polyazenkristallen. Zum Teil entnommen aus [35,53,158], zum Teil berechnet.*

- Kristalle mit Inversionszentrum ⇒ reelle Transfermatrixelemente
- Zwei Moleküle pro Elementarzelle ⇒ Davydov-Aufspaltung
- Transfermatrixelemente M_i, $i = 1, 2$ mit positiven Werten ⇒ richtige Lage der exzitonischen Linien in den (yy)- und (xx)-Spektren
- Betrachtung von totalsymmetrischen Schwingungen ⇒ lineare und quadratische Kopplung zwischen Exziton und Phonon vorhanden
- Betrachtung einer dispersionslosen, intramolekuaren Schwingungsmode

der Frequenz ω_0

- Betrachtung einer intramolekularen Schwingungsmode der Frequenz ω_1 mit kleinem Transfermatrixelement R

	Anthrazen	**Tetrazen**	**Pentazen**
Energie der dispersionslosen intramolekularen Schwingungsmode $\hbar\omega_0$	0.1735	0.1772	0.1673
Energie der (hypothetischen) intramolekularen Schwingungsmode $\hbar\omega_1$	0.1500	0.1500	0.1500
Transfermatrixelement R der Schwingungsmode mit Frequenz ω_1	für alle Kristalle gleich		
I	0.0		
II	-0.005		
III	-0.05		
IV	0.05		
Konstante D_0 der linearen Exziton-Phonon Kopplung	0.988	1.098	1.098
Konstante D_1 der linearen Exziton-Phonon Kopplung	0.988	1.098	1.098
Hypothetischer Frequenzverschiebung $\Delta\omega_0$ im angeregten Molekül	$-0.05\omega_0$	$-0.05\omega_0$	$-0.05\omega_0$
Hypothetischer Frequenzverschiebung $\Delta\omega_1$ im angeregten Molekül	$-0.05\omega_1$	$-0.05\omega_1$	$-0.05\omega_1$

Tabelle 2.4: *Intramolekulare Schwingungsparameter (in eV) von drei ausgewählten Polyazenkristallen. Zum Teil entnommen aus [35, 53, 158], zum Teil hypothetische Annahmen.*

Kapitel 3

Lineares Absorptionsspektrum des Einzelmoleküls

3.1 Ein Molekül und eine intramolekulare Schwingungsmode

Es wird zuerst ein Polyazenmolekül betrachtet, in dem durch Absorption eines Photons ein Frenkel Exziton und ein oder mehrere interne Phononen der Frequenz ω_0 erzeugt werden.

3.1.1 Hamiltonoperator

Der Gesamthamiltonoperator setzt sich aus drei Teilen zusammen:

$$H = H_F + H_{ph} + H_{ex-ph}. \tag{3.1}$$

Der erste Teil (H_F) beschreibt die elektronische Anregung mit der Anregungsenergie E_F:

$$H_F = E_F B^\dagger B. \tag{3.2}$$

Der Operator $B^\dagger$ (B) erzeugt (vernichtet) hierbei ein Elektron-Loch-Paar. Für diese Operatoren gelten die Bosevertauschungsrelation[1]

$$[B, B^\dagger] = BB^\dagger - B^\dagger B = 1. \tag{3.3}$$

Da aber auch nur eine elektronische Anregung vorhanden sein soll, muss gelten:

$$\begin{aligned} B^\dagger B = 1 \qquad &\Rightarrow BB = 0 \quad \text{und} \qquad B^\dagger B^\dagger = 0 \\ B^\dagger B B^\dagger B = B^\dagger (1 + B^\dagger B) B &= B^\dagger B. \end{aligned} \tag{3.4}$$

Der zweite Teil (H_{ph}) beschreibt die Energie der intramolekularen Schwingungsmode mit der Frequenz ω_0:

$$H_{ph} = \hbar\omega_0 a^\dagger a. \tag{3.5}$$

Durch den Operator $a^\dagger$ (a) wird ein internes Phonon erzeugt (vernichtet). Bei a und $a^\dagger$ handelt es sich um Boseoperatoren für die die Vertauschungsrelation gilt:

$$[a, a^\dagger] = aa^\dagger - a^\dagger a = 1. \tag{3.6}$$

Die Kopplung zwischen dem Exziton und der intramolekularen totalsymmetrischen Schwingungsmode wird durch H_{ex-ph} vermittelt, wobei neben der linearen auch die quadratische Kopplung betrachtet [35, 37, 40–44, 55, 131, 171, 172] wird[2]:

$$H_{ex-ph} = \hbar\omega_0 B^\dagger B \left(D_0 x + E_0 x^2 \right). \tag{3.7}$$

Der Operator x ist gegeben durch $x = a^\dagger + a$ und wird als dimensionslose Phononen-Normalkoordinate [35, 173] bezeichnet. Die dimensionslose Größe D_0 gibt die Verschiebung der Gleichgewichtsposition und E_0 die Stauchung bzw. Streckung des Parabelpotenzials im elektronisch angeregten Molekül an (siehe dazu Abbildung 3.1 auf Seite 32).

[1] Die Operatoren $B^\dagger$ und B sind eigentlich keine Boseoperatoren. In [38, 39, 106] wird aber gezeigt, dass unter der Annahme des Vorhandenseins von wenigen Frenkel Exzitonen im System diese Operatoren annähernd als Boseoperatoren behandelt werden können.

[2] Da die lineare Exziton-Phonon-Kopplung nur für totalsymmetrische Schwingungen [37] existiert, werden in dieser Arbeit auch nur derartige Schwingungen betrachtet.

Ziel ist es nun im Gesamthamiltonoperator H jene Terme zu eliminieren, welche a, a^2, $a^\dagger$ und $(a^\dagger)^2$ enthalten. Dies gelingt mit Hilfe der unitären Transformation [39–41, 71, 72, 131, 172, 175][3]

$$\begin{aligned} &\widetilde{H} = e^{S_0} H e^{-S_0} \\ \text{mit} \quad &S_0 = \underbrace{(\tau_0 B^\dagger B)}_{=T_0} \underbrace{(a^2 - (a^\dagger)^2 + \theta_0 (a - a^\dagger)}_{=P_0} = T_0 P_0. \end{aligned} \tag{3.8}$$

Der Operator S_0 besitzt hierbei die folgenden Eigenschaften:

- $[T_0, P_0] = 0$
- $S_0^\dagger = P_0^\dagger T_0^\dagger = -P_0 T_0 = -T_0 P_0 = -S_0$
  $\Rightarrow e^{S_0^\dagger} e^{S_0} = e^{-S_0} e^{S_0} = 1$
- $[a^2 - (a^\dagger)^2, a - a^\dagger] = -[a^2, a^\dagger] - [(a^\dagger)^2, a] = -2(a - a^\dagger)$
  $\Rightarrow e^{S_0} = e^{T_0(a^2 - (a^\dagger)^2) + T_0\theta_0(a - a^\dagger)} \neq e^{T_0(a^2 - (a^\dagger)^2)} e^{T_0\theta_0(a - a^\dagger)}$ (3.9)
- $[a^2 - (a^\dagger)^2, [a^2 - (a^\dagger)^2, a - a^\dagger]] = (-2)^2 (a - a^\dagger) \neq 0$
  $[a - a^\dagger, [a^2 - (a^\dagger)^2, a - a^\dagger]] = 0$
  $$\Rightarrow e^{S_0} = e^{\overbrace{T_0(a^2 - (a^\dagger)^2)}^{=A} + \overbrace{T_0\theta_0(a - a^\dagger)}^{=B}} \neq e^A e^B e^{-\frac{[A,B]}{2}}.$$

Die Größen τ_0 und θ_0 sind freie, noch zu bestimmende Parameter, welche letztendlich so gewählt werden, dass in H_{ex-ph} die Terme mit a, a^2, $a^\dagger$ und $(a^\dagger)^2$ durch die unitäre Transformation verschwinden.

Diese Transformation wurde bereits für ein Molekül in [131, 172] und für eine Lineare Kette in [35, 37, 55] durchgeführt. Dies ergab die gleichen Ergebnisse für die Parameter τ_0 und θ_0 wie beim Einzelmolekül. Analog dazu wird in dieser Arbeit die Transformation auf das 2-dimensionale Modell angewandt. Im wesentlichen sind die Rechenschritte für alle Dimensionen[4] in etwa gleich. Unterschiede ergeben sich nur, wenn verschiedene Moleküle in den Elementarzellen vorhanden, oder wenn mehrere intramolekulare Schwingungen beteiligt sind.

[3] Diese Transformation ist auch als Lang-Firsov-Trafo [176] oder als Lee-Low-Pines-Trafo [177] aus der Feldtheorie bekannt.

[4] Gemeint ist hier das Einzelmolekül (0d), Lineare Kette (1d) und Ebene (2d).

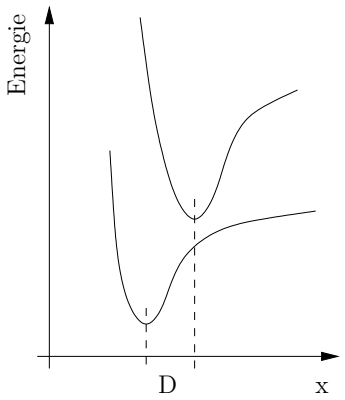


Abbildung 3.1: *Potenzialverlauf der Moleküle im elektronischen Grund- und Anregungszustand [113, 128, 129, 174]: Beide Potenzialverläufe können für kleine Auslenkungen durch ein Parabelpotenzial angenähert werden, wobei der Scheitel der Parabeln jeweils die Gleichgewichtsposition darstellt. Die beiden Potenziale sind um die dimensionslose Größe D verschoben, die Streckung bzw. Stauchung der Parabel im angeregten Zustand wird durch die dimensionslose Größe E beschrieben.*

Die Berechnung von $\widetilde{H}$ ist relativ einfach. Da in H jeder auftretende Operator transformiert wird, müssen nur diese transformierten Operatoren eingesetzt werden. Die eigentliche Schwierigkeit liegt in der Berechnung von diesen.

Für die Rechnungen werden folgende allgemeine Beziehungen verwendet [106, 136, 175, 178, 179, 181][5]:

1. $$e^{A+B} = e^{A} e^{\int_0^1 e^{-\lambda A} B e^{\lambda A}\, d\lambda} \tag{3.10}$$

2. $$e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} = B + \lambda [A,B] + \frac{\lambda^2}{2!}[A,[A,B]] + \frac{\lambda^3}{3!}[A,[A,[A,B]]] + \cdots \tag{3.11}$$

   λ ist ein zahlenwertiger Parameter

   gilt $[A,B] = 0 \qquad \Rightarrow e^{A+B} = e^{A} e^{B} = e^{B} e^{A}$ (3.12)

[5] In [136,179,180] wird (3.11) als Baker-Hausdorff-Identität und (3.12) als Baker-Campbell-Hausdorff-Formel [107, 136, 180] bezeichnet.

$$\text{gilt } [A,[A,B]] = [B,[A,B]] = 0 \quad \Rightarrow e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{[A,B]}{2}} = e^B e^A e^{\frac{[A,B]}{2}}. \tag{3.13}$$

Speziell für Boseoperatoren gilt:

3. $$e^{\lambda B^\dagger B} B e^{-\lambda B^\dagger B} = e^{-\lambda} B \quad \Rightarrow \quad e^{\lambda B^\dagger B} f(B) e^{-\lambda B^\dagger B} = f\left(e^{-\lambda} B\right)$$
$$e^{\lambda B^\dagger B} B^\dagger e^{-\lambda B^\dagger B} = e^{\lambda} B^\dagger \quad \Rightarrow \quad e^{\lambda B^\dagger B} f(B^\dagger) e^{-\lambda B^\dagger B} = f\left(e^{\lambda} B^\dagger\right) \tag{3.14}$$
Vor: $f(x)$ sei in einer Potenzreihe entwickelbar

4. $$e^{-\alpha B^\dagger} B e^{\alpha B^\dagger} = B + \alpha \qquad e^{-\alpha B} B^\dagger e^{\alpha B} = B^\dagger - \alpha \tag{3.15}$$

5. $$[B, f(B^\dagger)] = \frac{\partial f(B^\dagger)}{\partial B^\dagger} \qquad [B^\dagger, f(B)] = -\frac{\partial f(B)}{\partial B}. \tag{3.16}$$

Zunächst wird der Operator B transformiert zu $V = e^{S_0} B e^{-S_0}$. Dieser wird als vibronischer Operator [35,71,72] bezeichnet und beschreibt die Vernichtung einer elektronischen Anregung und die gleichzeitige Erzeugung bzw. Vernichtung von intramolekularen Schwingungsquanten der Frequenz ω_0. Der hermitisch konjugierte vibronische Operator $V^\dagger$ stellt die unitäre Transformation von $B^\dagger$ dar und lässt sich berechnen als

$$V = e^{S_0} B e^{-S_0} = e^{-\tau_0 P_0} B = e^{-\tau_0 (a^2 - (a^\dagger)^2 + \theta_0 (a - a^\dagger))} B \tag{3.17}$$
$$V^\dagger = e^{S_0} B^\dagger e^{-S_0} = e^{\tau_0 P_0} B^\dagger = e^{\tau_0 (a^2 - (a^\dagger)^2 + \theta_0 (a - a^\dagger))} B^\dagger \tag{3.18}$$

$$\Rightarrow \quad V^\dagger V = B^\dagger B.$$

Die Vertauschungsrelation der vibronischen Operatoren erhält man durch Multiplikation der Vertauschungsrelation (3.3) (siehe Seite 30) von links mit e^{S_0} und rechts mit e^{-S_0}. Auf die gleiche Weise werden auch die Eigenschaften (3.4) auf Seite 30 für die vibronischen Operatoren bewiesen. Somit weisen diese Operatoren hier die folgenden Eigenschaften auf:

$$[V, V^\dagger] = VV^\dagger - V^\dagger V = 1$$

$$V^\dagger V = 1 \qquad \Rightarrow VV = 0 \quad \text{und} \qquad V^\dagger V^\dagger = 0$$
$$V^\dagger V V^\dagger V = V^\dagger (1 + V^\dagger V) V = V^\dagger V. \tag{3.19}$$

Die Transformation der phononischen Operatoren ist aufwendiger. Bei der Berechnung von $A = e^{S_0} a e^{-S_0}$ wird die Gleichung (3.11) auf Seite 32 angewandt. Die geschachtelten Kommutatoren ergeben

$$[P_0, [P_0, \cdots, [P_0, a] \cdots]] = 2^{n-1} \begin{cases} (2a + \theta_0) & \text{bei geradem } n \\ (2a^\dagger + \theta_0) & \text{bei ungeradem } n, \end{cases} \tag{3.20}$$

wobei n die Anzahl der P_0 in den Kommutatoren angibt. Das explizite Ausklammern der Ausdrücke $(2a + \theta_0)$ und $(2a^\dagger + \theta_0)$ führt auf die hyperbolischen Funktionen und somit auf

$$\begin{aligned} A = e^{S_0} a e^{-S_0} &= a + B^\dagger B \left[s_0 a^\dagger + c_0 a + d_0 \right] = \\ &= a + V^\dagger V \left[s_0 a^\dagger + c_0 a + d_0 \right] \end{aligned} \tag{3.21}$$

$$\begin{aligned} A^\dagger = e^{S_0} a^\dagger e^{-S_0} &= a^\dagger + B^\dagger B \left[c_0 a^\dagger + s_0 a + d_0 \right] = \\ &= a^\dagger + V^\dagger V \left[c_0 a^\dagger + s_0 a + d_0 \right] \end{aligned} \tag{3.22}$$

mit den abkürzenden Größen

$$\begin{aligned} s_0 &= \sinh(2\tau_0) & c_0 &= \cosh(2\tau_0) - 1 \\ d_0 &= \frac{\theta_0}{2} \left(e^{2\tau_0} - 1 \right) & \bar{d}_0 &= \frac{\theta_0}{2} \left(e^{-2\tau_0} - 1 \right). \end{aligned} \tag{3.23}$$

Für die Berechnung der Vertauschungsrelationen zwischen den internen phononischen und vibronischen Operatoren werden noch die Ausdrücke

$$\begin{aligned} \bar{A} = e^{-S_0} a e^{S_0} &= a + B^\dagger B \left[-s_0 a^\dagger + c_0 a + \bar{d}_0 \right] = \\ &= a + V^\dagger V \left[-s_0 a^\dagger + c_0 a + \bar{d}_0 \right] \end{aligned} \tag{3.24}$$

$$\begin{aligned} \bar{A}^\dagger = e^{-S_0} a^\dagger e^{S_0} &= a^\dagger + B^\dagger B \left[c_0 a^\dagger - s_0 a + \bar{d}_0 \right] = \\ &= a^\dagger + V^\dagger V \left[c_0 a^\dagger - s_0 a + \bar{d}_0 \right] \end{aligned} \tag{3.25}$$

benötigt.

Es werden nun die transformierten Operatoren V, $V^\dagger$, A und $A^\dagger$ in $\widetilde{H}$ (siehe (3.8) ab Seite 31) eingesetzt. Dabei wird deutlich, dass die Terme, welche a, a^2, $a^\dagger$ und $(a^\dagger)^2$ enthalten, nur verschwinden, wenn τ_0 und θ_0 die folgenden

zwei Bedingungen erfüllen:

$$\text{Bed. 1} \quad e^{-4\tau_0} = \sqrt{1+4E_0} \quad \Leftrightarrow \quad \tau_0 = -\frac{1}{2}\ln\sqrt[4]{1+4E_0} \tag{3.26}$$

$$\text{Bed. 2} \quad \theta_0 = \frac{-2D_0}{(e^{2\tau_0}-1)\,(1+4E_0)} \;\Leftrightarrow\; \theta_0 = \frac{-2D_0}{1+4E_0}\cdot\frac{\sqrt[4]{1+4E_0}}{1-\sqrt[4]{1+4E_0}}. \tag{3.27}$$

In der Literatur [35, 37, 39] wird oft die dimensionslose Größe $\xi_0 = -\tau_0\theta_0$ verwendet, welche die Stärke der linearen Kopplung zwischen der intramolekularen Schwingungsmode und dem Frenkel Exziton angibt (lineare Kopplungskonstante):

$$\xi_0 = -\tau_0\theta_0 = -D_0\frac{\sqrt[4]{1+4E_0}}{1+4E_0}\cdot\frac{\ln\sqrt[4]{1+4E_0}}{1-\sqrt[4]{1+4E_0}}. \tag{3.28}$$

Falls die quadratische Exziton-Phonon-Kopplung immer kleiner werden würde, d.h $E_0 \to 0$, so würde $\tau_0 \to 0$, $\theta_0 \to \infty$ und $\xi_0 \to D_0$[6] laufen. Wird dagegen die lineare Exziton-Phonon-Kopplung immer kleiner, d.h. $D_0 \to 0$, so würde letztendlich die Bedingung 2 entfallen und ξ_0 wird Null.

Der transformierte Hamiltonoperator $\widetilde{H}$ nimmt unter Ausnutzung der beiden Bedingungen die Form an:

$$\widetilde{H} = \left[E_F - \hbar\omega_0\left(\frac{D_0^2}{1+4E_0} - \frac{\sqrt{1+4E_0}-1}{2}\right)\right]V^\dagger V + \\ + \hbar\omega_0 a^\dagger a + \hbar\omega_0\left(\sqrt{1+4E_0}-1\right)V^\dagger V a^\dagger a. \tag{3.29}$$

Bei Betrachtung von $\widetilde{H}$ fällt auf, dass im angeregten elektronischen Zustand, d.h. bei Vorhandensein eines Elektron-Loch-Paares, eine zusätzliche Phononenfrequenz $\omega_0\left(\sqrt{1+4E_0}-1\right)$ vorhanden ist. Dies bedeutet, dass die Energie der Phononen in einem elektronisch angeregten Zustand kleiner oder größer als

[6] Bei der Berechnung des Grenzwertes muss die Regel von l'Hospital verwendet werden.

$\hbar\omega_0$ ist. Dieser Frequenzshift ist somit gegeben durch[7]

$$\Delta\omega_0 = \omega_0 \left(\sqrt{1 + 4E_0} - 1 \right), \tag{3.30}$$

wobei $\frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} = \Omega_0$ als relativer Frequenzshift bezeichnet wird. Die Frequenzänderung ist direkt mit der dimensionslosen Größe E_0 (Streckung bzw. Stauchung des Parabelpotentials) verbunden.

Bei den hier betrachteten Polyazenmolekülen und -kristallen ist $\Delta\omega_0 \approx 0$ [35, 37, 133] und somit gibt es auch keine relative Frequenzverschiebung[8]. Allgemein ist in aromatischen Festkörpern eine, wenn auch sehr kleine relative Frequenzverschiebung vorhanden. Diese ist selten größer als 10 % und oft sogar negativ [35, 135]. Dies bedeutet für E_0:

$$\begin{aligned} \Omega_0 = \frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} &= \sqrt{1 + 4E_0} - 1 \approx 1 + \frac{1}{2}4E_0 - 1 = 2E_0 \\ \Longrightarrow \qquad \Omega_0 = \frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} &\approx 2E_0 \text{ mit } |E_0| \ll 1. \end{aligned} \tag{3.31}$$

Die Kleinheit von E_0 bei den Polyazenkristallen bedingt aber auch ein kleines τ_0, wie an der Bedingung (3.26) zu erkennen ist, denn es muss dann gelten:

$$\sqrt{1 + 4E_0} \approx 1 + 2E_0 = e^{-4\tau_0} \approx 1 - 4\tau_0 \qquad \Rightarrow \qquad \tau \approx -\frac{E_0}{2}. \tag{3.32}$$

In aromatischen Festkörpern gilt: $\tau_0 \leq 0.02$ [35].

Unter Verwendung von Gleichung (3.30)[9] nimmt der Hamiltonoperator die folgende Form an:

$$\widetilde{H} = \tilde{\tilde{E}}_F V^\dagger V + \hbar\omega_0 a^\dagger a + \hbar\Delta\omega_0 V^\dagger V a^\dagger a \tag{3.33}$$

[7] Bei nicht vorhandener bzw. immer kleiner werdenden quadratischen Kopplung mit $E_0 \to 0$, verschwindet der Frequenzshift.

[8] In einigen Arbeiten ist für Anthrazen ein Frequenzshift von $\Delta\omega_0 \approx 3 - 5\frac{1}{\text{cm}}$ angegeben [44, 135], was im Prinzip verschwindend klein gegenüber ω_0 und somit vernachlässigbar ist. In [50] wird bemerkt, dass dieser Frequenzshift für das Anthrazenmolekül nicht größer ist als $10\frac{1}{\text{cm}}$. Da die Frequenzshifts beim Molekül und im Kristall nahezu gleich sind [48], ist somit auch für den Kristall der Frequenzshift vernachlässigbar klein.

[9] Diese Gleichung kann mit Hilfe von $\Omega_0 = \frac{\Delta\omega_0}{\omega_0}$ umgeschrieben werden zu: $1 + 4E_0 = (1 + \Omega_0)^2$.

$$\text{mit} \quad \tilde{\tilde{E}}_F = E_F - \frac{D_0^2}{(1+\Omega_0)^2}\hbar\omega_0 + \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2}. \tag{3.34}$$

Aus (3.34) ist dabei ersichtlich, dass sich die vibronische Energie aus drei Teilen zusammensetzt. Der erste Energieanteil ist die lokale Anregungsenergie E_F für ein Elektron-Loch-Paar. Die lineare Exziton-Phonon-Kopplung bewirkt eine zusätzliche Energieabsenkung, die als Franck-Condon-Energie [37] bekannt ist. Die quadratische Kopplung dagegen liefert je nach Vorzeichen von $\Delta\omega_0$ eine Energieabsenkung bzw. eine Energieerhöhung. Bei den aromatischen Molekülkristallen handelt es sich meist um eine Energieabsenkung [35, 37].

Dieser Hamiltonoperator ist der Ausgangspunkt für die Berechnung der linearen optischen Suszeptibilität.

3.1.2 Lineare dielektrische Suszeptibilität

Im Folgenden wird das lineare Absorptionsspektrum im exzitonischen und vibronischen Bereich für ein einzelnes Molekül berechnet. Im Rahmen der linearen Antworttheorie [136–143] ist die lineare dielektrische Suszeptibilität[10], deren Imaginärteil $\chi''_{\alpha\beta}(\omega)$ proportional zur absorbierten Energie ist, gegeben durch

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{i}{\hbar}\left\{\phi_{\alpha\beta}\left(\omega+i\varepsilon\right) - \phi^*_{\alpha\beta}\left(-\omega+i\varepsilon\right)\right\} \tag{3.35}$$

mit der retardierten Antwortfunktion

$$\phi_{\alpha\beta}\left(\omega+i\varepsilon\right) = \int_0^\infty \phi_{\alpha\beta}(\mathrm{t})e^{i(\omega+i\varepsilon)\mathrm{t}}\,d\mathrm{t} \tag{3.36}$$

[10] In [38] wird die dielektrische Suszeptibilität mittels der Formel $\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{-\frac{1}{2\hbar V}\left[\phi_{\alpha\beta}\left(\omega+i\varepsilon\right) + \phi_{\alpha\beta}\left(-\omega+i\varepsilon\right)\right]\right\}$ berechnet. Allerdings weist diese Suszeptibilität nicht die richtigen Symmetrieeigenschaften auf. Da jedoch bei der numerischen Berechnung stets nur der Fall $\omega > 0$ betrachtet wird, liefert der erste Teil dieser Formel trotzdem das gesuchte Spektrum. In der hier vorliegenden Arbeit wird für die lineare dielelektrische Suszeptibilität die Gleichung (3.35) verwendet, welche in [182, 183] benutzt wurde. Hierbei erfolgt die Berechnung über Korrelationsfunktionen.

$$\text{und} \quad \phi_{\alpha\beta}(\mathrm{t}) = \langle P^{\alpha}(\mathrm{t}) P^{\beta}(0)\rangle_0 = Sp\left\{P^{\alpha}(\mathrm{t}) P^{\beta}(0)\rho_0\right\} = \\ = \langle 0|P^{\alpha}(\mathrm{t}) P^{\beta}(0)|0\rangle = \langle 0|\hat{P}^{\alpha} P^{\beta}|0\rangle. \tag{3.37}$$

$\phi_{\alpha\beta}(\mathrm{t})$ ist hierbei die retardierte Antwortfunktion und $\phi_{\alpha\beta}(\omega)$ die spektrale Darstellung von dieser. Die Indizes α und β sind nichts anderes als die kartesischen Komponenten dieser Tensoren.

Dabei ist Gleichung (3.35) so zu verstehen, dass zuerst die spektralen retardierten Antwortfunktionen mit den Argumenten $\pm\omega + i\varepsilon$ zu bestimmen sind, und erst ganz am Ende der Rechnung ist der Grenzübergang $\varepsilon \to 0$ durchzuführen [141].

An Gleichung (3.37) ist zu sehen, dass sich $\phi_{\alpha\beta}(\mathrm{t})$ durch Mittelung (Spurbildung mit dem Gleichgewichtsdichteoperator $\rho_0 = |0\rangle\langle 0|$) der kartesischen Komponenten des Gesamtübergangdipolmoments der Frenkel Exzitonen im Heisenbergbild ergibt[11]. Dieses lässt sich darstellen durch:

$$\hat{\vec{P}}_F = \vec{p}\left(\hat{Z}^{\dagger} + \hat{Z}\right) \tag{3.38}$$

$$\text{mit} \quad Z = \begin{cases} B & \text{ohne Exziton-Phonon-Kopplung} \\ V & \text{mit Exziton-Phonon-Kopplung.} \end{cases} \tag{3.39}$$

$\vec{p}$ ist dabei das Übergangsdipolmoment des Frenkel Exzitons im Molekül, von dem angenommen wird, dass es in Richtung der kurzen M-Achse des Moleküls liegt (siehe Abbildung 2.5 auf Seite 18).

Es werden nun verschiedene Molekülorientierungen im Koordinatensystem (xy) betrachtet, welches bereits im Abschnitt 2.2 ab Seite 17 definiert wurde:

$$\begin{aligned} \text{i):} \quad & \vec{p}_1 = p_F \begin{pmatrix} -\cos\varphi \\ 3\sin\varphi \end{pmatrix} \\ \text{ii):} \quad & \vec{p}_1 = \vec{p}_2 = p_F \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ \sin\varphi \end{pmatrix} \\ \text{iii):} \quad & \vec{p}_1 = \vec{p}_2 = p_F \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ -\sin\varphi \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{3.40}$$

[11] Operatoren im Heisenbergbild werden ab sofort mit einem Dächchen versehen, d.h. $A(t) = \hat{A}$, Operatoren im Schrödingerbild bleiben ohne Dach d.h. $A(0) = A$.

Bei ii) und iii) handelt es sich um die zwei vorkommenden Molekülorientierungen im 2-dimensionalen Modell. i) dient als zusätzliches Beispiel.

Als nächstes erfolgt die Berechnung der retardierten Antwortfunktion. Ist der Operator $Z = B$ (Fall ohne Exziton-Phonon-Kopplung), so ergibt sich für $\phi_{\alpha\beta}(\mathrm{t})$ unter Beachtung des Grundzustandes $|0\rangle$[12] des Moleküls der Ausdruck

$$\phi_{\alpha\beta}(\mathrm{t}) = \langle P^{\alpha}(\mathrm{t})P^{\beta}(0)\rangle_0 = p^{\alpha}p^{\beta}\langle 0|\hat{B}B^{\dagger}|0\rangle.$$

Liegt dagegen der Fall mit vorhandener Exziton-Phonon-Kopplung vor, so kann die Korrelationsfunktion $\langle P^{\alpha}(\mathrm{t})P^{\beta}(0)\rangle_0$ folgendermaßen umgeformt werden:

$$\begin{aligned}
\langle P^{\alpha}(\mathrm{t})P^{\beta}(0)\rangle_0 &= \langle 0|p^{\alpha}\left(\hat{B}^{\dagger}+\hat{B}\right)p^{\beta}\left(B^{\dagger}+B\right)|0\rangle = \\
&= p^{\alpha}p^{\beta}\langle 0|e^{-S_0}e^{S_0}\left(\hat{B}^{\dagger}+\hat{B}\right)e^{-S_0}e^{S_0}\left(B^{\dagger}+B\right)e^{-S_0}e^{S}|0\rangle = \\
&\underset{=\text{vibronischer Op.}}{\overset{V=e^{S_0}Be^{-S_0}=}{=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=}} p^{\alpha}p^{\beta}\langle 0|e^{-S_0}\left(\hat{V}^{\dagger}+\hat{V}\right)\left(V^{\dagger}+V\right)e^{S_0}|0\rangle = \\
&\underset{\text{Vertauschung}}{\overset{\text{zklische}}{=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=}} p^{\alpha}p^{\beta}\langle 0|\left(\hat{V}^{\dagger}+\hat{V}\right)\left(V^{\dagger}+V\right)e^{S_0}e^{-S_0}|0\rangle = \\
&= \langle P^{\alpha}(\mathrm{t})P^{\beta}(0)\rangle_0 \quad \text{mit } \hat{\vec{P}} = \vec{p}\left(\hat{V}^{\dagger}+\hat{V}\right).
\end{aligned}$$

Somit kann die retardierte Antwortfunktion angegeben werden durch

$$\phi_{\alpha\beta}(\mathrm{t}) = p^{\alpha}p^{\beta}\langle 0|\left(\hat{Z}^{\dagger}+\hat{Z}\right)\left(Z^{\dagger}+Z\right)|0\rangle = p^{\alpha}p^{\beta}\underbrace{\langle 0|\hat{Z}Z^{\dagger}|0\rangle}_{G^{(0)}(\mathrm{t})}, \tag{3.41}$$

wobei der Operator Z durch die Zuordnung (3.39) auf Seite 38 gegeben ist und die Korrelationsfunktion $\langle 0|\hat{Z}Z^{\dagger}|0\rangle$ als Greensfunktion $G^{(0)}(\mathrm{t})$ bezeichnet wird. Die Zahl in Klammern der Greensfunktion gibt an, wie viele explizite phononische Heisenbergoperatoren vorhanden sind [76, 78, 79][13].

[12] Der Grundzustand des Moleküls ist ein Zustand ohne elektronische Anregung und ohne vorhandene intramolekulare Schwingungen, d.h $|0\rangle = |0_{ex}\rangle|0_{ph}\rangle$.

[13] Im Prinzip könnte auch die Aussage gemacht werden, dass die Greensfunktion $G^{(n)}(\mathrm{t})$ den n-Phonon-Bereich beschreibt. Es muss hierbei allerdings berücksichtigt werden, dass in dem Gleichungssystem der Greensfunktionen jene mit $G^{(m)}(\mathrm{t})$, $m > n$ mittels eines Produkts von Kettenbrüchen $G^{(m)}(\mathrm{t}) = (\text{Kettenbruchprodukt})G^{(n)}(\mathrm{t})$ dargestellt werden. Dies führt dann in der n-ten Gleichung dazu, dass die Greensfunktion $G^{(n)}(\mathrm{t})$ neben dem n-Phonon-Bereich auch alle anderen höheren Phonon-Bereiche beschreibt. Dadurch ergeben sich Verschiebungen und Intensitätsunterschiede bei der Betrachtung der Greens-

Durch Laplacetransformation erhält man dann die spektrale retardierte Antwortfunktion:

$$\phi_{\alpha\beta}(\tilde{\omega}) = p^{\alpha}p^{\beta}\underbrace{\int_0^{\infty} G^{(0)}(\mathrm{t})e^{i\tilde{\omega}\mathrm{t}}d\mathrm{t}}_{G^{(0)}(\tilde{\omega})} \quad \text{mit} \quad \tilde{\omega} = \omega + i\varepsilon. \tag{3.42}$$

Desweiteren wird nur der Fall $\alpha = \beta$ betrachtet, so dass für die lineare optische Suszeptibilität geschrieben werden kann:

$$\chi_{\alpha\alpha}(\omega) \overset{\omega>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar}(p^{\alpha})^2 \lim_{\varepsilon\to 0} G^{(0)}(\tilde{\omega}). \tag{3.43}$$

Das explizite Einsetzen der konkreten Übergangsdipolmomente der Frenkel Exzitonen im Fall i) und Fall ii), iii)[14] liefert schließlich für die lineare optische Suszeptibilität:

Fall i):

$$\boxed{\begin{aligned}\chi_{xx}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar}p_F^2 \quad \cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} G^{(0)}(\tilde{\omega}) \\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar}p_F^2 9 \sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} G^{(0)}(\tilde{\omega})\end{aligned}} \tag{3.44}$$

Fall ii), iii):

$$\boxed{\begin{aligned}\chi_{xx}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar}p_F^2 \quad \cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} G^{(0)}(\tilde{\omega}) \\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar}p_F^2 \quad \sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} G^{(0)}(\tilde{\omega}).\end{aligned}} \tag{3.45}$$

funktion $G^{(n)}(\mathrm{t})$ ohne und $G^{(n)}(\mathrm{t})$ mit höheren Phonon-Bereichen. Somit ist es nur bedingt richtig, dass die $G^{(n)}(\mathrm{t})$ den n-Phonon-Bereich beschreibt.

[14] Fall ii) und iii) liefern das gleiche Spektrum. Dies liegt zum einen daran, dass die Komponenten des Übergangsdipolmomentes quadratisch in die Gleichung der Suszeptibilität eingehen, und zum anderen an den beiden Übergangsdipolmomente, die durch Spiegelung an der x-Achse ineinander übergehen.

Durch die Gleichungen (3.44) und (3.45) lässt sich erkennen, dass die Berechnung des Spektrums auf die Berechnung der Greensfunktionen $G^{(0)}(\tilde{\omega})$ hinausläuft. Diese werden mittels Zeitableitung und anschließender Laplacetransformation in den Frequenzraum berechnet.

Bei Betrachtung von Fall i) auf der einen Seite und der Fälle ii), iii) auf der anderen Seite fällt auf, dass immer die gleiche Greensfunktion verwendet wird, was bedeutet, dass die Lage der Peaks bei allen Fällen gleich ist. Unterschiede treten nur bei den Spektren mit y-Polarisation auf. Dies betrifft aber nur die Intensität, also die Höhe der Peaks und nicht die Lage. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit hauptsächlich die Fälle ii), iii) aufgeführt, da diese Übergangsdipolmomente im 2d-Modell auftreten.

3.1.3 Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung: $(D \neq 0 \wedge E \neq 0)$

Ausgangspunkt für die Berechnung des linearen Absorptionsspektrums ist nun der Hamiltonian (3.33) auf Seite 36.

Für den vibronischen Operator V gilt die Vertauschungsrelation (3.33), sowie die Eigenschaften (3.19) auf Seite 33. Der Operator a vertauscht gemäß der Gleichung (3.6) auf Seite 30.

Die Vertauschungsrelationen zwischen den vibronischen und internen phononischen Operatoren sind wichtig bei der Berechnung der Greensfunktionen[15]. Diese stellen Mittelungen über den Grundzustand $|0\rangle = |0_{ex}\rangle|0_{ph}\rangle$ dar und werden mittels zeitlicher Ableitung ermittelt. Dazu bedarf es der Kenntnis der Bewegungsgleichungen der Operatoren $\hat{V}$ und $\hat{a}$. Um sehen zu können welche Anteile entfallen, müssen die Operatoren in der Normalform vorliegen. Für diese Umstellungen sind die Vertauschungsrelationen notwendig. Zusammen-

[15] Hergeleitet werden diese, indem der Ausdruck aB und Ba jeweils auf der rechten und linken Seite und zwischen den beiden Operatoren mit $e^{S_0}e^{-S_0}$ erweitert werden. Damit ergibt sich dann der Operator $\bar{A}$, der bereits bekannt ist (siehe Gleichung (3.24) auf Seite 34).

stellung der Vertauschungsrelationen[16]:

$$\begin{aligned} [\hat{V}, \hat{V}^\dagger] &= 1 & [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= 1 \\ [\hat{a}, \hat{V}^\dagger \hat{V}] &= 0 & [\hat{a}^\dagger, \hat{V}^\dagger \hat{V}] &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{V}] &= \hat{V}\left\{ s_0 \hat{a}^\dagger + c_0 \hat{a} + d_0 \right\} \\ [\hat{a}, \hat{V}^\dagger] &= \hat{V}^\dagger \left\{ -s_0 \hat{a}^\dagger + c_0 \hat{a} + \bar{d}_0 \right\} \\ [\hat{a}^\dagger, \hat{V}] &= \hat{V}\left\{ c_0 \hat{a}^\dagger + s_0 \hat{a} + d_0 \right\} \\ [\hat{a}^\dagger, \hat{V}^\dagger] &= \hat{V}^\dagger \left\{ c_0 \hat{a}^\dagger - s_0 \hat{a} + \bar{d}_0 \right\} \end{aligned} \tag{3.46}$$

Grundsätzlich werden hier zwei Fälle, bzw. zwei Schritte behandelt, die mit der Größe von E_0 und somit τ_0 und Ω_0 zu tun haben.

Zuerst werden die Abkürzungen (3.23) auf Seite 34 in Abhängigkeit von Ω_0 umgeschrieben:

- $\Omega_0 = \dfrac{\Delta\omega_0}{\omega_0} = \sqrt{1+4E_0} - 1 \qquad \Rightarrow \quad 1 + 4E_0 = (1+\Omega_0)^2$
- $\tau_0 = -\dfrac{1}{2} \ln \sqrt[4]{1+4E_0} = -\dfrac{1}{2} \ln \sqrt{1+\Omega_0} \quad \Rightarrow \quad \dfrac{e^{2\tau_0} \pm e^{-2\tau_0}}{2} = \dfrac{1 \pm (1+\Omega_0)}{2\sqrt{1+\Omega_0}}$
- $s_0 = \sinh(2\tau_0) = \dfrac{e^{2\tau_0} - e^{-2\tau_0}}{2} = \dfrac{-\Omega_0}{2\sqrt{1+\Omega_0}}$
- $c_0 = \cosh(2\tau_0) - 1 = \dfrac{e^{2\tau_0} + e^{-2\tau_0}}{2} - 1 = \dfrac{2(1-\sqrt{1+\Omega_0}) + \Omega_0}{2\sqrt{1+\Omega_0}}$
- $d_0 = \dfrac{\theta_0}{2}\left(e^{(2\tau_0)} - 1\right) = -\dfrac{D_0}{1+4E_0} = -\dfrac{D_0}{(1+\Omega_0)^2}$
- $\bar{d}_0 = \dfrac{\theta_0}{2}\left(e^{(-2\tau_0)} - 1\right) = -\dfrac{D_0}{1+4E_0} \cdot \dfrac{\left(e^{(-2\tau_0)} - 1\right)}{(e^{(2\tau_0)} - 1)} =$

  $= -\dfrac{D_0}{(1+\Omega_0)^2} \cdot \dfrac{\sqrt{1+\Omega_0} - 1}{\frac{1}{\sqrt{1+\Omega_0}} - 1} = D_0 \dfrac{\sqrt{1+\Omega_0}}{(1+\Omega_0)^2}.$

[16] Die Bedeutung der Abkürzungen $s_0, c_0, d_0, \bar{d}_0$ ist in (3.23) auf Seite 34 erklärt.

Nun können beide Schritte behandelt werden. Bei Schritt 1[17] werden nur Molekülkristalle mit der Eigenschaft $|E_0| \ll 1$ und $|D_0| \gg |E_0|$ betrachtet. In diesem Fall ist auch Ω_0 sehr klein[18]. Hierbei weisen die Größen s_0, c_0, d_0 und $\bar{d_0}$ in Abhängigkeit von Ω_0 unterschiedliche Größenverhältnisse auf: s_0 und c_0 sind im Vergleich zu d_0 und $\bar{d_0}$ vernachlässigbar klein. Dies hat Auswirkungen auf die Vertauschungsreltationen (3.46), bei denen s_0 und c_0 immer mit d_0 bzw. $\bar{d_0}$ auftreten und somit gegenüber d_0 bzw. $\bar{d_0}$ vernachlässigt werden können[19]:

$$\begin{aligned}
[\hat{a}, \hat{V}] &= \hat{V}\left\{s_0\hat{a}^\dagger + c_0\hat{a} + d_0\right\} \approx d_0\hat{V} \\
[\hat{a}, \hat{V}^\dagger] &= \hat{V}^\dagger\left\{-s_0\hat{a}^\dagger + c_0\hat{a} + \bar{d_0}\right\} \approx \bar{d_0}\hat{V}_0^\dagger \\
[\hat{a}^\dagger, \hat{V}] &= \hat{V}\left\{c_0\hat{a}^\dagger + s_0\hat{a} + d_0\right\} \approx d_0\hat{V} \\
[\hat{a}^\dagger, \hat{V}^\dagger] &= \hat{V}^\dagger\left\{c_0\hat{a}^\dagger - s_0\hat{a} + \bar{d_0}\right\} \approx \bar{d_0}\hat{V}^\dagger
\end{aligned} \tag{3.47}$$

Am Hamiltonoperator $\widetilde{H}$ (siehe (3.33)) und $\tilde{\tilde{E}}_F$ (siehe (3.34) auf Seite 37) muss nichts geändert werden, gleichgültig wie klein Ω_0 ist.

Bei Schritt 2[20] werden keine Nährungen gemacht, auch nicht bei den Vertauschungsrelationen[21].

3.1.3.1 Spektrum mit Näherung der Vertauschungsrelationen: S1

Für die Berechnung der Greensfunktionen werden die Bewegungsgleichungen des vibronischen Operators $\hat{V}$ und des Phononenoperators $\hat{a}$ benötigt. Diese wurden im Rahmen der Näherung S1 mit Hilfe der vereinfachten Vertau-

[17] Schritt 1 wird nur noch als S1 bezeichnet.

[18] Man kann sogar sagen, dass sich Ω_0 um Null bewegt.

[19] $[\hat{V}, \hat{V}^\dagger] = 1 = [\hat{a}, \hat{a}^\dagger]$ bleibt natürlich erhalten, genauso wie $[\hat{a}, \hat{V}^\dagger\hat{V}] = 0 = [\hat{a}^\dagger, \hat{V}^\dagger\hat{V}]$.

[20] Schritt 2 wird nur noch als S2 bezeichnet. Ohne vorhandene quadratische Exziton-Phonon-Kopplung ergeben S1 und S2 identischen Spektren, verschiedene Spektren ergeben sich somit nur für $\Delta\omega_i \neq 0$.

[21] Es werden immer die Spektren für beide Schritte berechnet. Im Grunde würde S2 genügen, da es der allgemeinste Fall ist. Da aber die Polyazenkristalle Anthrazen, Tetrazen und Pentazen betrachtet werden und diese mit Sicherheit die Bedingungen für S1 erfüllen (es wird eine hypothetische Frequenzverschiebung von 5% angenommen), dürfen sich die beiden Spektren für S1 und S2 nicht besonders unterscheiden. Zum einen kann man die Auswirkungen der Größen s_0 und c_0 erkennen und zum anderen kann man sicher sein, sich bei der Berechnung der Spektren nicht verrechnet zu haben.

schungsrelationen (3.47) hergeleitet:

$$\dot{\hat{V}} = \frac{i}{\hbar}[\hat{\widetilde{H}}, \hat{V}] = -\frac{i}{\hbar}\left[E_F^{'}\hat{V} + \hbar\Delta\omega_0\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{V} + E_2^{'}\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right)\hat{V}\right] \tag{3.48}$$

$$\dot{\hat{a}} = \frac{i}{\hbar}[\hat{\widetilde{H}}, \hat{a}] = -\frac{i}{\hbar}\left[\hbar\omega_0\hat{a} + \hat{V}^\dagger\hat{V}F(\hat{a}, \hat{a}^\dagger)\right] \tag{3.49}$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad & \omega_2 = \Delta\omega_0 + \omega_0 \quad E_1^{'} = d_0^2\hbar\omega_2 \quad E_2^{'} = -d_0\hbar\omega_2 \\ & E_F^{'} = \tilde{\tilde{E}}_F + E_1^{'} = E_F - \frac{D_0^2}{(1+\Omega_0)^2}\hbar\omega_0 + \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2} + d_0^2\hbar\omega_2. \end{aligned} \tag{3.50}$$

Bei der Bewegungsgleichung von $\hat{a}$ tritt die Operatorfunktion $F(\hat{a}, \hat{a}^\dagger)$ auf. Hierbei spielt die genaue Form dieser Funktion keine Rolle. Wichtig ist, dass der Operator $\hat{V}^\dagger\hat{V}$ davor steht[22], der auf den Grundzstand $\langle 0|$ angewandt wird. Der Apostroph bei $E_F^{'}$, $E_1^{'}$ und $E_2^{'}$ gibt an, dass die Näherung S1 mit den vereinfachten Vertauschungsrelationen verwendet wurde.

Zu klären ist noch die Wirkung der Operatoren $\hat{V}$ und $\hat{a}$ auf den Grundzustand, bei dem weder ein Exziton, noch eine intramolekulare Schwingung vorhanden ist. Anwendung von e^{-S_0} und $e^{-\frac{i}{\hbar}\widetilde{H}t}$ auf den Grundzustand $|0\rangle = |0_{ex}\rangle|0_{ph}\rangle$ liefert[23]:

- $$e^{-S_0}|0\rangle \overset{(3.8)}{\underset{S.31}{=\!=}} e^{-T_0P_0}|0\rangle = \left\{1 + \sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l(T_0P_0)^l}{l!}\right\}|0\rangle = \\ = |0\rangle + \sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l P_0^l}{l!}\underbrace{T_0^l|0_{ex}\rangle}_{=0}|0_{ph}\rangle = |0\rangle$$

- $$\widetilde{H} \overset{(3.33)}{\underset{S.36}{=\!=}} g(V^\dagger V, a^\dagger a) \quad \Rightarrow \quad \widetilde{H}|0\rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \widetilde{H}^l|0\rangle = 0 \\ \Rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar}\widetilde{H}t}|0\rangle = \left\{1 + \sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-\frac{i}{\hbar}\widetilde{H}t)^l}{l!}\right\}|0\rangle = |0\rangle.$$

[22] An dieser Stelle würde es sogar genügen nur den Operator $\hat{V}^\dagger$ hinzuschreiben, da nur dieser gewährleistet, dass $\langle 0|\hat{V}^\dagger = 0$ ergibt. Aufgrund von $\hat{V}^\dagger\hat{V} = \hat{B}^\dagger\hat{B}$ werden beide Operatoren geschrieben.

[23] Zu beachten ist, dass gilt: $\hat{\widetilde{H}} = e^{\frac{i}{\hbar}\widetilde{H}t}\widetilde{H}e^{-\frac{i}{\hbar}\widetilde{H}t} = \widetilde{H}$.

Damit lässt sich sofort zeigen, dass sowohl die Anwendung von $\hat{V}$, als auch von $\hat{a}$ auf den Grundzustand $|0\rangle$ Null ergibt:

$$\begin{aligned}\hat{V}|0\rangle &= e^{\frac{i}{\hbar}\widetilde{H}t}e^{S_0}Be^{-S_0}e^{-\frac{i}{\hbar}\widetilde{H}t}|0\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\widetilde{H}t}e^{S_0}B|0\rangle = 0 \qquad &\Rightarrow\ \langle 0|\hat{V}^\dagger = 0\\ \hat{a}|0\rangle &= e^{\frac{i}{\hbar}\widetilde{H}t}ae^{-\frac{i}{\hbar}\widetilde{H}t}|0\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\widetilde{H}t}a|0\rangle = 0 &\Rightarrow\ \langle 0|\hat{a}^\dagger = 0.\end{aligned}$$

Berechnung von $G^{(0)}(\tilde{\omega})$:
Die Zeitableitung der Greensfunktion $G^{(0)}(t) = \langle 0|\hat{V}V^\dagger|0\rangle$ ergibt

$$\begin{aligned}\dot{G}^{(0)}(t) = \langle 0|\dot{\hat{V}}V^\dagger|0\rangle \overset{(3.48)}{\underset{S.44}{=\!=}} -\frac{i}{\hbar}E_F'G^{(0)}(t) - \frac{i}{\hbar}\hbar\Delta\omega_0\underbrace{\langle 0|\hat{a}^\dagger}_{=0}\hat{a}\hat{V}V^\dagger|0\rangle +\\ -\frac{i}{\hbar}E_2'\underbrace{\langle 0|\hat{a}^\dagger}_{=0}\hat{V}V^\dagger|0\rangle - \frac{i}{\hbar}E_2'\underbrace{\langle 0|\hat{a}\hat{V}V^\dagger|0\rangle}_{=G^{(1)}(t)} =\\ = -\frac{i}{\hbar}E_F'G^{(0)}(t) - \frac{i}{\hbar}E_2'G^{(1)}(t).\end{aligned} \tag{3.51}$$

Im nächsten Schritt erfolgt mittels der Laplacetransformation

$$f(\tilde{\omega}) = \int_0^\infty f(t)e^{i\tilde{\omega}t}dt \quad \text{mit} \quad \tilde{\omega} = \omega + i\varepsilon \quad \varepsilon \to 0 \tag{3.52}$$

der Übergang vom Zeit- in den Frequenzbereich. Hierzu wird die Gleichung (3.51) mit $e^{i\tilde{\omega}t}$ multipliziert und über t von 0 bis $+\infty$ integriert. Etwas ausführlicher wird die Transformation von $\dot{G}^{(0)}(t)$ dargestellt:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \dot{G}^{(0)}(t)e^{i\tilde{\omega}t}dt = G^{(0)}(t)e^{i\tilde{\omega}t}\Big|_0^\infty - \int_0^\infty G^{(0)}(t)i\tilde{\omega}e^{i\tilde{\omega}t}dt =\\ = G^{(0)}(t)e^{i\omega t}e^{-\varepsilon t}\Big|_0^\infty - i\tilde{\omega}G^{(0)}(\tilde{\omega}) = 0 - G^{(0)}(t=0) - i\tilde{\omega}G^{(0)}(\tilde{\omega}) =\\ = -\langle 0|VV^\dagger|0\rangle - i\tilde{\omega}G^{(0)}(\tilde{\omega}) = -1 - i\tilde{\omega}G^{(0)}(\tilde{\omega}).\end{aligned} \tag{3.53}$$

Nach Muliplikation der laplacetransformierten Gleichung mit $i\hbar$ erhält man schließlich für $G^{(0)}(\tilde{\omega})$:

$$\left[\hbar\tilde{\omega} - E_F'\right]G^{(0)}(\tilde{\omega}) = i\hbar + E_2'G^{(1)}(\tilde{\omega}). \tag{3.54}$$

In dieser Gleichung taucht $G^{(1)}(\tilde{\omega})$ auf. Diese Greensfunktion wird auf die gleiche Art und Weise berechnet wie $G^{(0)}(\tilde{\omega})$.

Berechnung von $G^{(1)}(\tilde{\omega})$:
Die Zeitableitung von $G^{(1)}(t)$ ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}\dot{G}^{(1)}(t) &= \langle 0|\dot{\hat{a}}\hat{V}V^\dagger|0\rangle + \langle 0|\hat{a}\dot{\hat{V}}V^\dagger|0\rangle \underset{(3.49)}{\overset{(3.48)}{=\!=}} -\frac{i}{\hbar}\hbar\omega_0 G^{(1)}(t) + \\ &- \frac{i}{\hbar}\underbrace{\langle 0|\hat{V}^\dagger}_{=0}\hat{V}F(\hat{a},\hat{a}^\dagger)\hat{V}V^\dagger|0\rangle - \frac{i}{\hbar}E_F' G^{(1)}(t) - \frac{i}{\hbar}\hbar\Delta\omega_0 \underbrace{\langle 0|\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{V}V^\dagger|0\rangle}_{=G^{(1)}(t)} + \\ &- \frac{i}{\hbar}E_2'\underbrace{\langle 0|\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{V}V^\dagger|0\rangle}_{=G^{(0)}(t)} - \frac{i}{\hbar}E_2'\underbrace{\langle 0|\hat{a}\hat{a}\hat{V}V^\dagger|0\rangle}_{=G^{(2)}(t)} = \\ &= -\frac{i}{\hbar}\hbar\omega_2 G^{(1)}(t) - \frac{i}{\hbar}E_F' G^{(1)}(t) - \frac{i}{\hbar}E_2' G^{(0)}(t) - \frac{i}{\hbar}E_2' G^{(2)}(t). \qquad (3.55)\end{aligned}$$

Die einzelnen Umformungen wurden mit Hilfe der Vertauschungsrelationen (3.47) auf Seite 43 vorgenommen. Diese Gleichung wird wieder laplacetransformiert, d.h. Multiplikation der Gleichung mit $e^{i\tilde{\omega}t}$ und Integration über t von 0 bis ∞. Aus $\dot{G}^{(1)}(t)$ wird somit:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \dot{G}^{(1)}(t)e^{i\tilde{\omega}t}dt &= 0 - G^{(1)}(t=0) - i\tilde{\omega}G^{(1)}(\tilde{\omega}) = -\underbrace{\langle 0|aV^\dagger|0\rangle}_{=\langle 0|a|0\rangle=0} - i\tilde{\omega}G^{(1)}(\tilde{\omega}) = \\ &= -i\tilde{\omega}G^{(1)}(\tilde{\omega}). \qquad (3.56)\end{aligned}$$

Nach Multiplikation der Gleichung (3.55) mit $i\hbar$ ergibt sich schließlich für $G^{(1)}(\tilde{\omega})$:

$$\left[\hbar\tilde{\omega} - E_F' - \hbar\omega_2\right] G^{(1)}(\tilde{\omega}) = E_2' G^{(0)}(\tilde{\omega}) + E_2' G^{(2)}(\tilde{\omega}). \qquad (3.57)$$

Hier tritt die Greensfunktion $G^{(2)}(\tilde{\omega})$ auf, welche ebenfalls berechnet werden muss.

Berechnung von $G^{(n)}(\tilde{\omega})$:
$G^{(n)}(t)$ wird nach der Zeit abgeleitet und in die Bewegungsgleichungen (3.48) und (3.49) eingesetzt. Die dabei auftretenden Ausdrücke können wie folgt umgeformt werden:

$$\bullet\langle 0|\hat{a}^n\hat{a}^\dagger ... = n\langle 0|\hat{a}^{n-1} ... + \underbrace{\langle 0|\hat{a}^\dagger}_{=0}\hat{a}^n ... = n\langle 0|\hat{a}^{n-1} ...$$

- $\langle 0|\hat{a}^n\hat{a}^\dagger\hat{a}... = n\langle 0|\hat{a}^n$
- $\langle 0|\hat{a}^n\hat{V}^\dagger... = \underbrace{\langle 0|\hat{V}^\dagger}_{=0}(\bar{d}+\hat{a})^n... = 0.$

Für die Umformungen werden die Vertauschungsrelationen (3.47), sowie die bekannten Relationen (3.16) auf Seite 33 benutzt.
Die Gleichung wird daraufhin laplacetransformiert und mit $i\hbar$ multipliziert. Dadurch erhält man für $G^{(n)}(\tilde{\omega})$:

$$\left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - n\hbar\omega_2\right] G^{(n)}(\tilde{\omega}) = nE_2^{'}G^{(n-1)}(\tilde{\omega}) + E_2^{'}G^{(n+1)}(\tilde{\omega}). \tag{3.58}$$

Somit ergeben sich letztendlich unendlich viele Gleichungen für die Greensfunktionen. Durch das Einführen von neuen Bezeichnungen und Zusammenfassen der Gleichungen lässt sich der Lösungsansatz schneller erkennen.

Bezeichnungen: $B_n^{'} = \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - n\hbar\omega_2$ und $G^{(n)}(\tilde{\omega}) = G^{(n)}$

$$\begin{aligned}
(0) \quad &\rightarrow \quad B_0^{'}G^{(0)} = i\hbar + E_2^{'}G^{(1)} \\
(1) \quad &\rightarrow \quad B_1^{'}G^{(1)} = E_2^{'}G^{(0)} + E_2^{'}G^{(2)} \\
(2) \quad &\rightarrow \quad B_2^{'}G^{(2)} = 2E_2^{'}G^{(1)} + E_2^{'}G^{(3)} \\
&\qquad\qquad\quad \vdots \\
(n) \quad &\rightarrow \quad B_n^{'}G^{(n)} = nE_2^{'}G^{(n-1)} + E_2^{'}G^{(n+1)} \\
&\qquad\qquad\quad \vdots
\end{aligned} \tag{3.59}$$

Die n-te Gleichung kann durch den Ansatz

$$G^{(n)} = R_n G^{(n-1)} \qquad \Rightarrow \qquad G^{(n+1)} = R_{n+1}G^{(n)} \tag{3.60}$$

gelöst werden[24]. Einsetzen von $G^{(n+1)}$ in die n-te Gleichung führt auf

$$B_n^{'}G^{(n)} = nE_2^{'}G^{(n-1)} + E_2^{'}R_{n+1}G^{(n)} \quad \Rightarrow \left[B_n^{'} - E_2^{'}R_{n+1}\right] G^{(n)} = nE_2^{'}G^{(n-1)}$$

[24] Der Ansatz kann in der Form natürlich nur für jene Gleichungen (n) gelten mit $n \geq 1$ (siehe Gleichungssystem (3.59)).

$$\Rightarrow G^{(n)} = \underbrace{\frac{nE_2^{'}}{B_n^{'} - E_2^{'}R_{n+1}}}_{=R_n} G^{(n-1)}.$$

Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den einzelnen Greensfunktionen:

$$\begin{aligned} G^{(n)} &= R_n G^{(n-1)} \quad n \geq 1 \\ R_n &= \frac{nE_2^{'}}{B_n^{'} - E_2^{'}R_{n+1}} \qquad \text{mit } B_n^{'} = \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - n\hbar\omega_2. \end{aligned} \tag{3.61}$$

Somit ist es auch kein Problem $G^{(0)}(\tilde{\omega})$ zu berechnen, denn $G^{(1)}$ kann durch $G^{(1)} = R_1 G^{(0)}$ dargestellt werden, und R_1 berechnet sich aus der Rekursionsformel in (3.61), welche auch als Kettenbruch geschrieben werden kann:

$$G^{(0)}(\tilde{\omega}) = \frac{i\hbar}{B_0^{'} - E_2^{'}R_1} = \frac{i\hbar}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - E_2^{'}R_1}. \tag{3.62}$$

Angewandt auf die Fälle i), ii) und iii) ergeben sich damit die folgenden Spektren mit Polarisation in x- und y-Richtung:

Fall i):

$$\boxed{\begin{aligned} \chi_{xx}^{''}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=\!=} -p_F^2 \cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \Im\left\{\frac{1}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - E_2^{'}R_1}\right\} \\ \chi_{yy}^{''}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=\!=} -p_F^2 9 \sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \Im\left\{\frac{1}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - E_2^{'}R_1}\right\} \end{aligned}} \tag{3.63}$$

Fall ii), iii):

$$\boxed{\begin{aligned} \chi_{xx}^{''}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=\!=} -p_F^2 \cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \Im\left\{\frac{1}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - E_2^{'}R_1}\right\} \\ \chi_{yy}^{''}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=\!=} -p_F^2 \sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \Im\left\{\frac{1}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - E_2^{'}R_1}\right\} \end{aligned}} \tag{3.64}$$

$$
\begin{aligned}
\text{mit} \quad & E_F' = E_F - \tfrac{D_0^2}{(1+\Omega_0)^2}\hbar\omega_0 + \tfrac{\hbar\Delta\omega_0}{2} + d_0^2\hbar\omega_2 \\
& E_2' = -d_0\hbar\omega_2 \\
& \omega_2 = \Delta\omega_0 + \omega_0, \quad d_0 = -\tfrac{D_0}{(1+\Omega_0)^2} \\
& B_n' = \hbar\tilde{\omega} - E_F' - n\hbar\omega_2 \text{ für } n \geq 0 \\
& R_n = \tfrac{nE_2'}{B_n' - E_2' R_{n+1}} \text{ für } n \geq 1. \\
& \Im \text{ bedeutet Imaginärteil.}
\end{aligned}
$$

Die Rekursionsformeln werden genau für einen Wert n abgebrochen, wenn sich im betrachteten Spektralbereich, und dieser geht hier vom exzitonischen bis zum 6-Phonon-Bereich, auch für $n+1$ keine Änderungen im Spektrum mehr ergeben.

3.1.3.2 Spektrum ohne Näherung der Vertauschungsrelationen: S2

Anstatt der vereinfachten Vertauschungsrelationen (3.47) auf Seite 43 werden nun die exakten Vertauschungsrelationen (3.46) auf Seite 42 benutzt. Die beiden folgenden Relationen werden umgeformt zu:

$$
\begin{aligned}
[\hat{a}, \hat{V}] = \hat{a}\hat{V} - \hat{V}\hat{a} &= s_0\hat{V}\hat{a}^\dagger + c_0\hat{V}\hat{a} + d_0\hat{V} \\
&\Rightarrow (1+c_0)\hat{V}\hat{a} + s_0\hat{V}\hat{a}^\dagger = \hat{a}\hat{V} - d_0\hat{V}
\end{aligned} \tag{3.65}
$$

$$
\begin{aligned}
[\hat{a}^\dagger, \hat{V}] = \hat{a}^\dagger\hat{V} - \hat{V}\hat{a}^\dagger &= c_0\hat{V}\hat{a}^\dagger + s_0\hat{V}\hat{a} + d_0\hat{V} \\
&\Rightarrow s_0\hat{V}\hat{a} + (1+c_0)\hat{V}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger\hat{V} - d_0\hat{V}.
\end{aligned} \tag{3.66}
$$

Hierbei wird Gleichung (3.65) mit $(1+c_0)$ und Gleichung (3.66) mit $-s_0$ multipliziert. Durch die anschließende Addition ergibt sich[25]

$$
\left[(1+c_0)^2 - s_0^2\right]\hat{V}\hat{a} = \hat{V}\hat{a} = (1+c_0)\hat{a}\hat{V} - s_0\hat{a}^\dagger\hat{V} + d_0(s_0 - c_0 - 1)\hat{V}.
$$

Um einen Ausdruck für $\hat{V}\hat{a}^\dagger$ zu erhalten wird die Gleichung (3.65) mit $-s_0$ und die Gleichung (3.66) mit $(1+c_0)$ multipliziert und anschließend ebenfalls

[25] Die Bedeutung der Abkürzungen s_0, c_0, d_0 und $\bar{d}_0$ stehen in (3.23) auf Seite 34. Setzt man in $(1+c_0)^2 - s_0^2$ die tatsächlichen Größen ein, wird schnell klar, dass dieser Ausdruck 1 ergibt.

addiert. Daraus folgt:

$$\left[(1+c_0)^2 - s_0^2\right]\hat{V}\hat{a}^\dagger = \hat{V}\hat{a}^\dagger = (1+c_0)\hat{a}^\dagger\hat{V} - s_0\hat{a}\hat{V} + d_0(s_0 - c_0 - 1)\hat{V}.$$

Die Ausdrücke, bei denen der phononische Operator vor dem vibronischen steht, bekommt man durch einfaches Umstellen der entsprechenden Vertauschungsrelationen.

Es ergeben sich somit die folgenden Operatorrelationen[26], die vollkommen äquivalent zu den Vertauschungsrelationen zwischen den vibronischen und phononischen Operatoren sind:

$$\begin{aligned}
\hat{V}\hat{a} &= (1+c_0)\hat{a}\hat{V} - s_0\hat{a}^\dagger\hat{V} + d_0(s_0 - c_0 - 1)\hat{V} \\
\hat{V}\hat{a}^\dagger &= (1+c_0)\hat{a}^\dagger\hat{V} - s_0\hat{a}\hat{V} + d_0(s_0 - c_0 - 1)\hat{V} \\
\hat{V}^\dagger\hat{a} &= (1+c_0)\,\hat{a}\hat{V}^\dagger + s_0\hat{a}^\dagger\hat{V}^\dagger - \bar{d}_0\,(s_0 + c_0 + 1)\,\hat{V}^\dagger \\
\hat{V}^\dagger\hat{a}^\dagger &= (1+c_0)\,\hat{a}^\dagger\hat{V}^\dagger + s_0\hat{a}\hat{V}^\dagger - \bar{d}_0\,(s_0 + c_0 + 1)\,\hat{V}^\dagger
\end{aligned} \tag{3.67}$$

$$\begin{aligned}
\hat{a}\hat{V} &= (1+c_0)\hat{V}\hat{a} + s_0\hat{V}\hat{a}^\dagger + d_0\hat{V} \\
\hat{a}^\dagger\hat{V} &= (1+c_0)\hat{V}\hat{a}^\dagger + s_0\hat{V}\hat{a} + d_0\hat{V} \\
\hat{a}\hat{V}^\dagger &= (1+c_0)\hat{V}^\dagger\hat{a} - s_0\hat{V}^\dagger\hat{a}^\dagger + \bar{d}_0\hat{V}^\dagger \\
\hat{a}^\dagger\hat{V}^\dagger &= (1+c_0)\hat{V}^\dagger\hat{a}^\dagger - s_0\hat{V}^\dagger\hat{a} + \bar{d}_0\hat{V}^\dagger.
\end{aligned}$$

Mit diesen Relationen ist es nun möglich, die Bewegungsgleichungen für die Operatoren $\hat{V}$ und $\hat{a}$ herzuleiten:

$$\begin{aligned}
\dot{\hat{V}} = -\frac{i}{\hbar}\Big[&E_F''\hat{V} + (\hbar\Delta\omega_0 + E_0'')\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{V} + E_2'\left(\hat{a}^\dagger + \hat{a}\right)\hat{V} + \\
&+ E_3''\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}\right)\hat{V}\Big]
\end{aligned} \tag{3.68}$$

$$\dot{\hat{a}} = -\frac{i}{\hbar}\Big[\hbar\omega_0\hat{a} + \hat{V}^\dagger\hat{V}\cdot F(\hat{a},\hat{a}^\dagger)\Big]$$

[26] Es gilt zusätzlich natürlich: $[\hat{V},\hat{V}^\dagger] = 1 = [\hat{a},\hat{a}^\dagger]$.

mit den neuen Größen

$$\begin{aligned}
&\omega_2 = \omega_0 + \Delta\omega_0 \\
&E_0'' = \left[c_0(2+c_0) + s_0^2\right]\hbar\omega_2 \qquad E_1'' = \left[s_0^2 + d_0^2(s_0 - c_0 - 1)^2\right]\hbar\omega_2 \\
&E_2'' = \left[-d_0(s_0 - c_0 - 1)^2\right]\hbar\omega_2 \qquad E_3'' = \left[-s_0(1+c_0)\right]\hbar\omega_2 \\
&E_F'' = \tilde{\tilde{E}}_F + E_1'' = E_F - \frac{D_0^2}{(1+\Omega_0)^2}\hbar\omega_0 + \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2} + \left[s_0^2 + d_0^2(s_0 - c_0 - 1)^2\right]\hbar\omega_2.
\end{aligned} \tag{3.69}$$

Das doppelte Apostrophzeichen deutet an, dass bei der Berechnung die exakten Vertauschungsrelationen (S2) benutzt werden.

Die Berechnung der Greensfunktionen läuft genauso ab wie bei der Näherung S1. Es werden die Zeitableitungen der Greesfunktionen berechnet. Diese Gleichungen werden dann mittels der Laplacetransformation (3.52) auf Seite 45 in den Frequenzraum überführt. Eine nachfolgende Multiplikation mit dem Faktor $i\hbar$ ergibt dann die endgültigen Gleichungen. Wiederum erhält man ein unendlich langes System von Gleichungen, jetzt jedoch mit dem Unterschied zu S1, dass in jeder Gleichung zusätzliche Greensfunktionen auftreten. Unter Einführung der neuen Bezeichnung $B_n'' = \hbar\tilde{\omega} - E_F'' - n(\hbar\omega_2 + E_0'')$, sowie $G^{(n)}(\tilde{\omega}) = G^{(n)}$ ergibt sich danach das unendlich lange Gleichungssystem der Greensfunktionen:

$$\begin{aligned}
(0) \;&\rightarrow\; B_0''G^{(0)} = i\hbar + E_2''G^{(1)} + E_3''G^{(2)} \\
(1) \;&\rightarrow\; B_1''G^{(1)} = E_2''G^{(0)} + E_2''G^{(2)} + E_3''G^{(3)} \\
(2) \;&\rightarrow\; B_2''G^{(2)} = 2\cdot 1\cdot E_3''G^{(0)} + 2\cdot E_2''G^{(1)} + E_2''G^{(3)} + E_3''G^{(4)} \\
(3) \;&\rightarrow\; B_3''G^{(3)} = 3\cdot 2\cdot E_3''G^{(1)} + 3\cdot E_2''G^{(2)} + E_2''G^{(4)} + E_3''G^{(5)} \\
&\qquad\vdots \\
(n) \;&\rightarrow\; B_n''G^{(n)} = n(n-1)E_3''G^{(n-2)} + nE_2''G^{(n-1)} + E_2''G^{(n+1)} + E_3''G^{(n+2)} \\
&\qquad\vdots
\end{aligned} \tag{3.70}$$

Für die Gleichungen (n) mit $n \geq 2$ (siehe Gleichungssystem (3.70)) kann für die Greensfunktionen der folgende Ansatz gemacht werden:

$$\begin{aligned}
&G^{(n)} = a_nG^{(n-2)} + b_nG^{(n-1)} \\
\rightarrow\quad &G^{(n+1)} = a_{n+1}G^{(n-1)} + b_{n+1}G^{(n)} \\
\rightarrow\quad &G^{(n+2)} = b_{n+2}a_{n+1}G^{(n-1)} + \left[a_{n+2} + b_{n+2}b_{n+1}\right]G^{(n-2)}.
\end{aligned} \tag{3.71}$$

$G^{(n+1)}$ und $G^{(n+2)}$ werden in die (n)-te Gleichung des Gleichungssystems (3.70) eingesetzt und mit dem Ansatz (3.71) verglichen, woraus sich dann die Rekursionsformeln für a_n und b_n ergeben:

$$G^{(n)} = \underbrace{\frac{n(n-1)E_3''}{B_n'' - E_2''b_{n+1} - E_3''(a_{n+2} + b_{n+2}b_{n+1})}}_{=a_n} G^{(n-2)} +$$

$$+ \underbrace{\frac{E_2''(n + a_{n+1}) + E_3''b_{n+2}a_{n+1}}{B_n'' - E_2''b_{n+1} - E_3''(a_{n+2} + b_{n+2}b_{n+1})}}_{=b_n} G^{(n-1)}. \tag{3.72}$$

Im Gleichungssystem (3.70) wird nun die Gleichung (1) betrachtet, in der $G^{(2)}$ und $G^{(3)}$ auftauchen. Für diese gilt:

$$G^{(2)} = a_2G^{(0)} + b_2G^{(1)}$$
$$G^{(3)} = a_3G^{(1)} + b_3G^{(2)} = b_3a_2G^{(0)} + (a_3 + b_3b_2)G^{(1)}.$$

Einsetzen liefert für die Greensfunktion $G^{(1)}$

$$G^{(1)} = \frac{E_2''(1 + a_2) + E_3''b_3a_2}{B_1'' - E_2''b_2 - E_3''(a_3 + b_3b_2)}G^{(0)} = b_1G^{(0)}. \tag{3.73}$$

In der (0)-ten Gleichung des Gleichungssystems (3.70) sind noch die Greensfunktionen $G^{(1)}$ und $G^{(2)}$ vorhanden, die gegeben sind durch

$$G^{(1)} \overset{(3.73)}{=\!=} b_1G^{(0)}$$
$$G^{(2)} = a_2G^{(0)} + b_2G^{(1)} \overset{(3.73)}{=\!=} (a_2 + b_2b_1)G^{(0)}.$$

Unter Verwendung dieser Funktionen erhält man schließlich für $G^{(0)}$:

$$G^{(0)} = \frac{i\hbar}{B_0'' - E_2''b_1 - E_3''(a_2 + b_2b_1)} \tag{3.74}$$

Für die betrachteten Fälle i), ii) und iii) ergben sich dann die folgenden Ab-

sorptionsspektren mit x- und y-Polarisation[27]:

Fall i):

$$\boxed{\begin{aligned}\chi_{xx}^{''}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} -p_F^2\cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \Im\left\{\frac{1}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{''} - E_2^{''}b_1 - E_3^{''}(a_2+b_2b_1)}\right\}\\ \chi_{yy}^{''}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} -p_F^2 9\sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \Im\left\{\frac{1}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{''} - E_2^{''}b_1 - E_3^{''}(a_2+b_2b_1)}\right\}\end{aligned}} \tag{3.75}$$

Fall ii), iii):

$$\boxed{\begin{aligned}\chi_{xx}^{''}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} -p_F^2\cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \Im\left\{\frac{1}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{''} - E_2^{''}b_1 - E_3^{''}(a_2+b_2b_1)}\right\}\\ \chi_{yy}^{''}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} -p_F^2\sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \Im\left\{\frac{1}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{''} - E_2^{''}b_1 - E_3^{''}(a_2+b_2b_1)}\right\}\end{aligned}} \tag{3.76}$$

mit $\quad E_F^{''} = E_F - \frac{D_0^2}{(1+\Omega_0)^2}\hbar\omega_0 + \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2} + E_1^{''}$

$$\begin{aligned} E_0^{''} &= [c_0(2+c_0) + s_0^2]\,\hbar\omega_2 \qquad & E_1^{''} &= [s_0^2 + d_0^2(s_0 - c_0 - 1)^2]\,\hbar\omega_2\\ E_2^{''} &= [-d_0(s_0 - c_0 - 1)^2]\,\hbar\omega_2 & E_3^{''} &= [-s_0(1+c_0)]\,\hbar\omega_2 \end{aligned}$$

$$\omega_2 = \Delta\omega_0 + \omega_0 \qquad\qquad \tilde{\omega} = \omega + i\varepsilon$$

$$d_0 = -\frac{D_0}{(1+\Omega_0)^2} \qquad s_0 = \frac{-\Omega_0}{2\sqrt{1+\Omega_0}} \qquad c_0 = \frac{2(1-\sqrt{1+\Omega_0})+\Omega_0}{2\sqrt{1+\Omega_0}}$$

$$B_n^{''} = \hbar\tilde{\omega} - E_F^{''} - n(E_0^{''} + \hbar\omega_2) = B_n^{''}(\tilde{\omega}) \quad \text{für} \quad n \geq 0$$

$$a_n = \frac{n(n-1)E_3^{''}}{B_n^{''} - E_2^{''}b_{n+1} - E_3^{''}(a_{n+2} + b_{n+2}b_{n+1})} \quad \text{für} \quad n \geq 2$$

$$b_n = \frac{E_2^{''}(n + a_{n+1}) + E_3^{''}b_{n+2}a_{n+1}}{B_n^{''} - E_2^{''}b_{n+1} - E_3^{''}(a_{n+2} + b_{n+2}b_{n+1})} \quad \text{für} \quad n \geq 1.$$

[27] Das Zeichen $\Im$ bedeutet Imaginärteil.

3.1.3.3 Diskussion der Spektren

Die Auswertung der Spektren erfolgt bei Näherung S1 durch die Gleichungen (3.64) auf Seite 48 und bei Schritt S2 durch (3.76) auf Seite 53. Es werden nur die Fälle ii) und iii) betrachtet mit den Werten, welche in den Tabellen 2.3 und 2.4 auf den Seiten 26 und 28 zusammengefasst werden.

Die numerische Berechnung wird wie folgt durchgeführt:

- Der Betrag des Übergangsdipolmomentes p_F der Frenkel Exzitonen, sowie die Planckkonstante $\hbar$ wird gleich 1 gesetzt und somit $\chi^{''}$ in relativen Einheiten bestimmt.

- Die Kettenbrüche werden erst nach dem 50. Glied abgebrochen.

- Für ε wird stets 0.001eV verwendet.

- In [35] wurde die Energie E_F als freier Parameter aufgefasst. Auch in dieser Arbeit wird dies benutzt, um durch Variation der Größe E_F den energetisch kleinsten exzitonischen Peak bei den Energien, welche in Tabelle 2.3 auf Seite 26 für die lokalen Anregungsenergien angegeben sind, zum Liegen kommt.

Exemplarisch wird in der Abbildung 3.3 auf Seite 57 das Spektrum von einem Anthrazenmolekül (Fall ii), iii)) dargestellt. Dieses Spektrum ist bereits verschoben, d.h. durch die entsprechende Wahl von E_F befindet sich der Peak mit der kleinsten Frequenz, welcher dem Exziton entspricht, genau bei 3.099eV. Das unverschobene Spektrum kann in der Abbildung 3.2 auf Seite 56 (oberes Bild) betrachtet werden. Die Positionen der beiden exzitonischen Linien (eine mit $\Delta\omega_0 = 0$, die andere mit $\Delta\omega_0 \neq 0$) liegen genau bei $\tilde{\tilde{E}}_F$. Dies erkennt man, indem die Differenz der beiden Linien zu der gedachten Linie an der Stelle $\omega = E_F = 3.099\text{eV}$ gebildet wird. Diese Differenz entspricht genau $E_F - \tilde{\tilde{E}}_F$. Auf dem unteren Bild der Abbildung 3.2 auf Seite 56 dagegen befindet sich der Vergleich zwischen den Spektren von S1 und S2. Diese befinden sich jeweils an der gleichen Position, die Peakintensität unterscheidet sich aber. Bei S2 sind die Peakhöhen bei den ersten beiden Peaks größer als bei S1. Ab dem dritten Peak ist dies genau umgekehrt. Wie bereits erwähnt ergeben sich für S2 und S1 nur Unterschiede bei vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung.

Es wird immer das (xx)- und (yy)-Spektrum für den Fall $\Delta\omega_0 = 0$[28] und den Fall $\Delta\omega_0 \neq 0$[29] dargestellt. Da die Spektren für (xx)- und (yy)-Polarisation sich hier immer an der gleichen Peakposition befinden, wird nur das (yy)-Spektrum besprochen, da es die größere Intensität aufweist.

Das verschobene Spektrum besteht aus einer Folge von Lorentzlinien mit immer gleichen Halbwertsbreiten von 2ε, die für $\varepsilon \to 0$ δ-Peaks ergeben. Dies weist auf stabile Quasiteilchen hin. In den Phonon-Bereichen kann aber auch nichts anderes als Lorentzlinien vorhanden sein, da beim Einzelmolekül die elektronische Anregung sich nicht bewegen kann. Ab dem zweiten Peak nimmt die Intensität kontinuierlich ab.

Aufeinanderfolgende Linien besitzen immer den gleichen Abstand. Für $\Delta\omega_0 = 0$ ist dies genau $\hbar\omega_0$, im Fall $\Delta\omega_0 \neq 0$ ist dies $\hbar\omega_2$. Die Lage der Peaks, wie auch der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgender Peaks, entspricht den Eigenwerten, die aus der Schrödingergleichung $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ berechnet wurden. Die Ermittlung der Eigenwerte ist einfach, die Berechnung der Eigenzustände $|\psi_n\rangle$, die sich aus $|\varphi_n\rangle$ durch $|\psi_n\rangle = e^{-S_0}|\varphi_n\rangle$ ergeben, ist deutlich schwieriger wegen der Phononenoperatoren in der Exponentialfunktion. Diese werden aber dem Problem angemessen zerlegt.

Beim Vergleich der Spektren für (S1) und (S2) ergibt sich nach der Verschiebung der exzitonischen Linie auf E_F keine Frequenzverschiebung zwischen den Spektren, dafür zeigen sich aber leichte Intensitätsunterschiede, wie in der Abbildung 3.2 auf der nächsten Seite zu sehen ist.

Abschließend kann gesagt werden, dass für die Einzelmoleküle Spektren erhalten werden, welche aus einer Folge von Lorentzlinien mit immer gleichen Abstand bestehen. Die Lorentzlinie im exzitonischen Bereich stellt die Null-Phonon-Linie dar. Die Lorentzlinien in den Phonon-Bereichen deuten auf gebundene Zustände zwischen den Quasiteilchen hin. Bei den Quasiteilchen handelt es sich auf der einen Seite um das Exziton und auf der anderen Seite um die internen Phononen. Wie bereits angemerkt kann aber auch kein anderes Spektrum wegen der fehlenden Transportmöglichkeit erwartet werden.

[28] In diesem Fall ist nur die lineare Exziton-Phonon-Kopplung vorhanden.
[29] Es wird neben der linearen auch die quadratische Kopplung berücksichtigt.

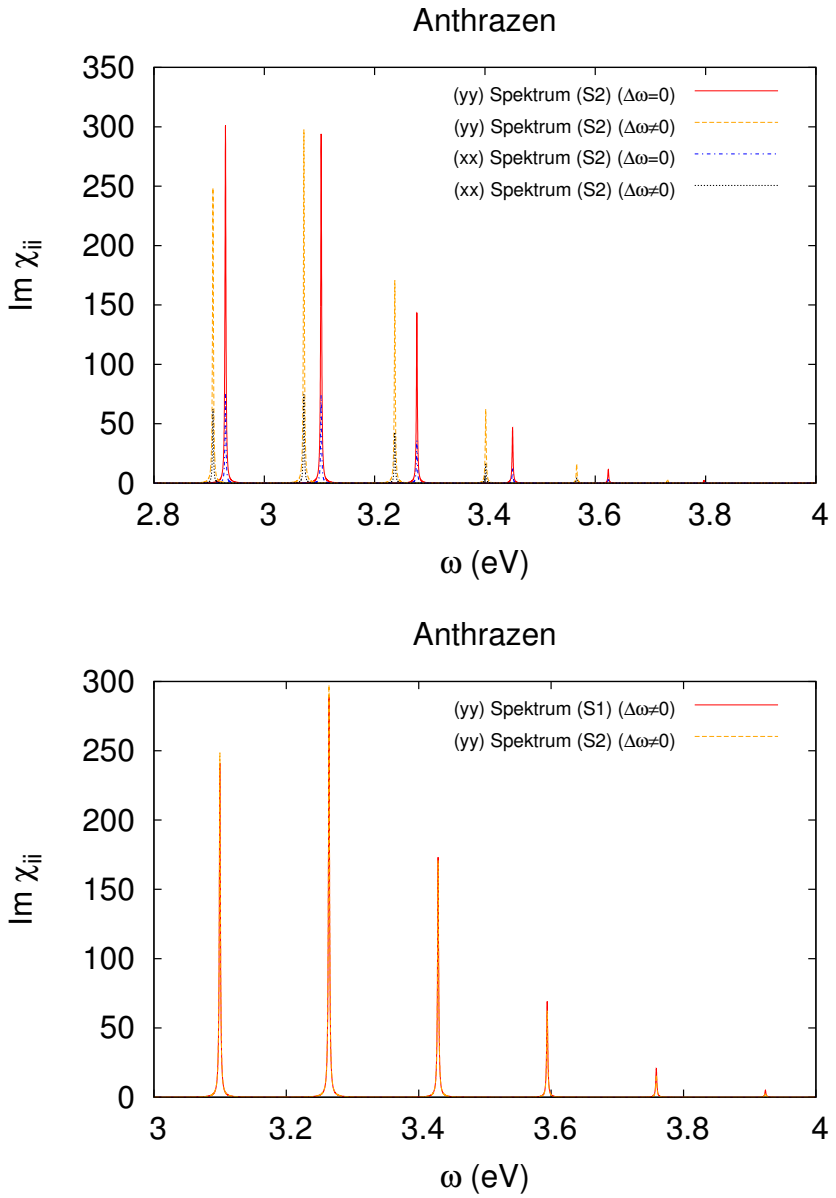


Abbildung 3.2: *Spektrum eines Anthrazenmoleküls mit einer internen Phononmode: Auf dem* ***oberen Bild*** *befindet sich das unverschobene Spektrum von Schritt S2. E_F wird so gewählt, dass der erste Peak (exzitonischer Peak) genau bei* $3.099eV$ *zu liegen kommt. Auf dem* ***unteren Bild*** *befindet sich ein Vergleich der Spektren von Näherung S1 und Schritt S2. Alle Linien beider Spektren befinden sich immer an der gleichen Position, sie unterscheiden sich aber durch ihre Linienintensität.*

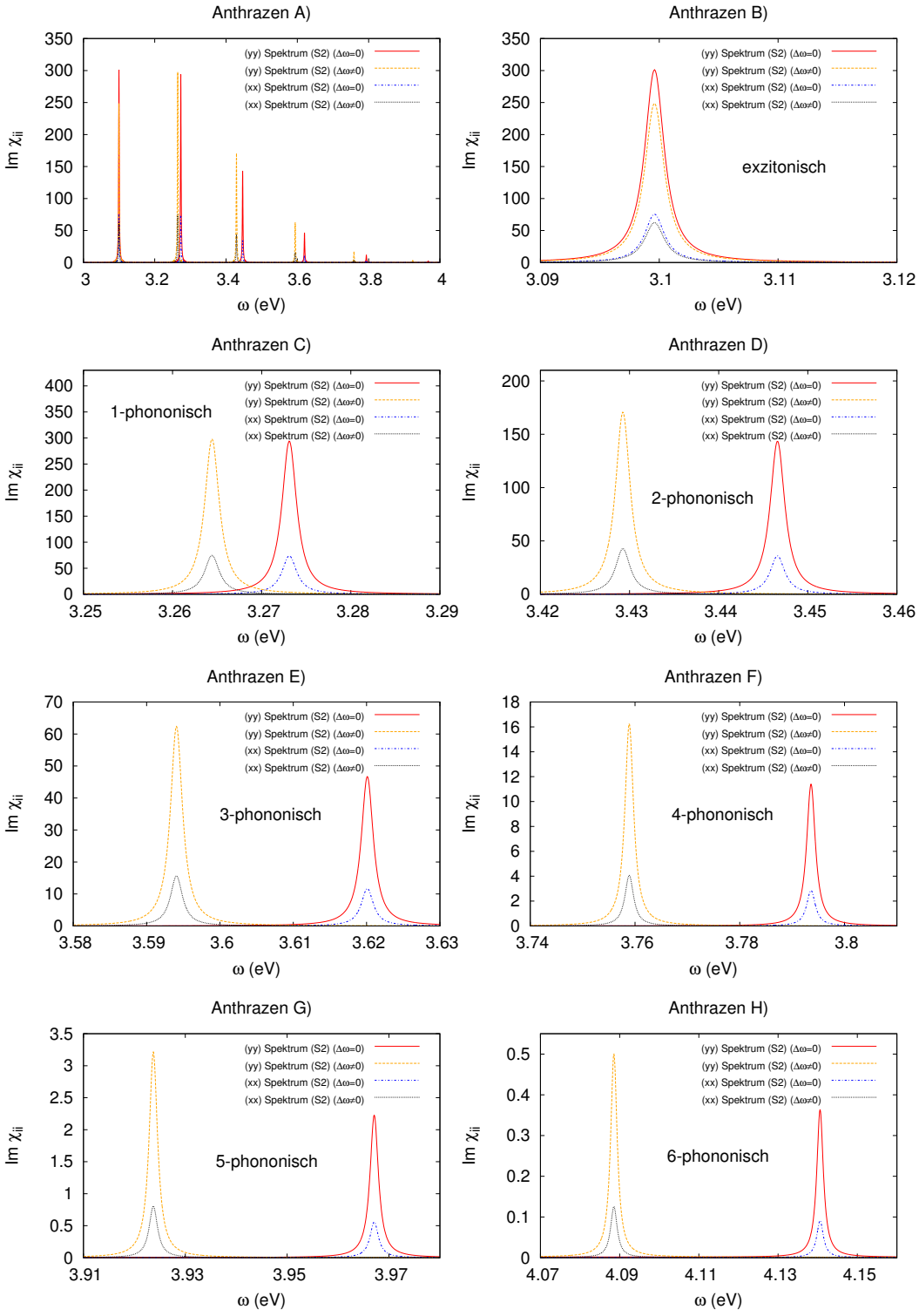


Abbildung 3.3: *Lineare Absorptionsspektren eines Anthrazenmoleküls (Fall ii), iii), S2) mit einer internen Phononmode: (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für* $(\Delta\omega_0 = 0)$ *und* $(\Delta\omega_0 \neq 0)$*. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

3.2 Ein Molekül und zwei verschiedene intramolekulare Schwingungsmoden

Im folgenden Teil der Arbeit wird nun ein Polyazenmolekül betrachtet, in dem durch Absorption eines Photons ein Frenkel Exziton und ein oder mehrere Phononen der Frequenzen ω_0 und ω_1 erzeugt werden können.

3.2.1 Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator (3.1) auf Seite 29 wird erweitert. Zum einen kommt eine zweite interne Phononenmode mit $H_{ph} = \hbar\omega_1\alpha^\dagger\alpha$ dazu, wobei der Operator $\alpha^\dagger$ (α) ein internes Phonon der Energie $\hbar\omega_1$ erzeugt (vernichtet)[30]. Zum anderen koppelt diese Mode ebenfalls an das Exziton. Es wird angenommen, dass es sich bei dieser internen Mode auch um eine totalsymmetrische Schwingung handelt, sodass eine lineare[31] und quadratische[32] Kopplung vorhanden ist. Trotz der Tatsache, dass es sich bei den hier betrachteten Polyazenkristallen um zwei gleiche Moleküle (allerdings mit unterschiedlicher Orientierung zueinander) in einer Elementarzelle handelt, werden verschiedene Kopplungsgrößen D_0 und D_1, sowie E_0 und E_1 verwendet. Damit sind die Rechnungen allgemein gehalten.

Der Gesamthamiltonoperator besitzt dann die Form

$$\begin{aligned} H = {} & \tilde{E}_F B^\dagger B + \hbar\omega_0 a^\dagger a + \hbar\omega_1 \alpha^\dagger \alpha + \\ & + D_0\hbar\omega_0 B^\dagger B\left(a + a^\dagger\right) + E_0\hbar\omega_0 B^\dagger B\left[a^2 + \left(a^\dagger\right)^2\right] + 2E_0\hbar\omega_0 B^\dagger B a^\dagger a + \\ & + D_1\hbar\omega_1 B^\dagger B\left(\alpha + \alpha^\dagger\right) + E_1\hbar\omega_1 B^\dagger B\left[\alpha^2 + \left(\alpha^\dagger\right)^2\right] + 2E_1\hbar\omega_1 B^\dagger B \alpha^\dagger \alpha \end{aligned} \tag{3.77}$$

$$\text{mit } \tilde{E}_F = E_F + E_0\hbar\omega_0 + E_1\hbar\omega_1.$$

[30] Als Operator wurde bewusst α gewählt, damit es keine Verwechslungen zwischen der Mode mit der Energie $\hbar\omega_0$ (Operator a) und dieser Mode der Energie $\hbar\omega_1$ gibt. α, $\alpha^\dagger$ vertauscht mit B, $B^\dagger$, sowie mit a, $a^\dagger$ und es gilt $[\alpha, \alpha^\dagger] = 1$.

[31] Kopplungskonstante D_1 mit $D_1\hbar\omega_1 B^\dagger B(\alpha + \alpha^\dagger)$.

[32] Kopplungskonstante E_1 mit $E_1\hbar\omega_1 B^\dagger B(\alpha + \alpha^\dagger)^2$.

Im nächsten Schritt wird dieser Hamiltonoperator kanonisch transformiert mittels[33]

$$\widetilde{H} = e^{S} H e^{-S} = e^{S_0+S_1} H e^{-S_0-S_1} \tag{3.78}$$

$$\begin{aligned} \text{und} \quad S_0 &= T_0 P_0 = \tau_0 B^\dagger B \left(a^2 - (a^\dagger)^2 + \theta_0 (a - a^\dagger)\right) \\ S_1 &= T_1 P_1 = \tau_1 B^\dagger B \left(\alpha^2 - (\alpha^\dagger)^2 + \theta_1 (\alpha - \alpha^\dagger)\right). \end{aligned} \tag{3.79}$$

Dazu werden die Operatoren wieder einzeln dieser Transformation unterzogen. Die vibronischen Operatoren transformieren sich zu

$$\begin{aligned} V &= e^{S} B e^{-S} = e^{-\tau_0 P_0 - \tau_1 P_1} B \\ V^\dagger &= e^{S} B^\dagger e^{-S} = e^{\tau_0 P_0 + \tau_1 P_1} B^\dagger \end{aligned} \quad \Longrightarrow \; V^\dagger V = B^\dagger B. \tag{3.80}$$

Die phononischen Operatoren der Modenfrequenz ω_0 transformieren sich zu

$$\begin{aligned} A &= e^{S} a e^{-S} = e^{S_0} a e^{-S_0} = a + V^\dagger V \left[s_0 a^\dagger + c_0 a + d_0\right] \\ A^\dagger &= e^{S} a^\dagger e^{-S} = e^{S_0} a^\dagger e^{-S_0} = a^\dagger + V^\dagger V \left[c_0 a^\dagger + s_0 a + d_0\right] \\ \bar{A} &= e^{-S} a e^{S} = e^{-S_0} a e^{S_0} = a + V^\dagger V \left[-s_0 a^\dagger + c_0 a + \bar{d}_0\right] \\ \bar{A}^\dagger &= e^{-S} a^\dagger e^{S} = e^{-S_0} a^\dagger e^{S_0} = a^\dagger + V^\dagger V \left[c_0 a^\dagger - s_0 a + \bar{d}_0\right], \end{aligned} \tag{3.81}$$

und jene der Frequenz ω_1 analog zu

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= e^{S} \alpha e^{-S} = e^{S_1} \alpha e^{-S_1} = \alpha + V^\dagger V \left[s_1 \alpha^\dagger + c_1 \alpha + d_1\right] \\ \mathcal{A}^\dagger &= e^{S} \alpha^\dagger e^{-S} = e^{S_1} \alpha^\dagger e^{-S_1} = \alpha^\dagger + V^\dagger V \left[c_1 \alpha^\dagger + s_1 \alpha + d_1\right] \\ \bar{\mathcal{A}} &= e^{-S} \alpha e^{S} = e^{-S_1} \alpha e^{S_1} = \alpha + V^\dagger V \left[-s_1 \alpha^\dagger + c_1 \alpha + \bar{d}_1\right] \\ \bar{\mathcal{A}}^\dagger &= e^{-S} \alpha^\dagger e^{S} = e^{-S_1} \alpha^\dagger e^{S_1} = \alpha^\dagger + V^\dagger V \left[c_1 \alpha^\dagger - s_1 \alpha + \bar{d}_1\right] \end{aligned} \tag{3.82}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} s_i &= \sinh(2\tau_i) & d_i &= \frac{\theta_i}{2}\left(e^{2\tau_i} - 1\right) \\ c_i &= \cosh(2\tau_i) - 1 & \bar{d}_i &= \frac{\theta_i}{2}\left(e^{-2\tau_i} - 1\right) \end{aligned} \quad \text{für} \quad i = 0, 1. \tag{3.83}$$

[33] Dabei gilt: $[S_0, S_1] = 0$.

Die transformierten phononischen Operatoren, sowie die Abkürzungen stellen nichts neues dar. Sie alle sind aus dem Abschnitt 3.1 bereits bekannt, hier wurde nur noch eine zusätzliche Mode dazugenommen. Dementsprechend läuft das weitere Vorgehen analog zu dem im Abschnitt 3.1 ab. Die transformierten Operatoren werden in $\widetilde{H}$ eingesetzt. Statt zwei werden nun vier Bedingungen erhalten, damit die Terme im transformierten Hamiltonoperator mit den linearen und quadratischen Phononenoperatoren entfallen. Diese vier Bedingungen können zusammengefasst werden zu

$$e^{-4\tau_i} = \sqrt{1+4E_i} \quad \Leftrightarrow \quad \tau_i = -\frac{1}{2}\ln\sqrt[4]{1+4E_i} \qquad \text{für } i = 0,1 \tag{3.84}$$

$$\theta_i = \frac{-2D_i}{\left(e^{2\tau_i}-1\right)\left(1+4E_i\right)} \;\Leftrightarrow\; \theta_i = \frac{-2D_i}{1+4E_i}\cdot\frac{\sqrt[4]{1+4E_i}}{1-\sqrt[4]{1+4E_i}}. \tag{3.85}$$

Einsetzen dieser Bedingungen in die verbliebenen Teile des transformierten Hamiltonoperators führt dann wieder auf die Einführung der Frequenzänderungen

$$\begin{aligned} \Delta\omega_0 &= \omega_0\left(\sqrt{1+4E_0}-1\right) \quad &\Rightarrow \Omega_0 = \frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} &= \sqrt{1+4E_0}-1 \\ \Delta\omega_1 &= \omega_1\left(\sqrt{1+4E_1}-1\right) \quad &\Rightarrow \Omega_1 = \frac{\Delta\omega_1}{\omega_1} &= \sqrt{1+4E_1}-1 \end{aligned} \tag{3.86}$$

mit den relativen Frequenzshifts Ω_0 und Ω_1. Die Abkürzungen $c_i, s_i, d_i, \bar{d}_i$ sowie τ_i werden durch diese Frequenzshifts ausgedrückt:

$$\begin{aligned} \tau_i &= -\frac{1}{2}\ln\sqrt{1+\Omega_i} & & \\ s_i &= -\frac{\Omega_i}{2\sqrt{1+\Omega_i}} & c_i &= \frac{2+\Omega_i}{2\sqrt{1+\Omega_i}} - 1 \\ d_i &= -\frac{D_i}{(1+\Omega_i)^2} & \bar{d}_i &= D_i\frac{\sqrt{1+\Omega_i}}{(1+\Omega_i)^2}. \end{aligned} \tag{3.87}$$

Damit ergibt sich als transformierter Hamiltonoperator

$$\widetilde{H} = \tilde{\tilde{E}}_F V^\dagger V + \hbar\omega_0 a^\dagger a + \hbar\omega_1 \alpha^\dagger\alpha + \hbar\Delta\omega_0 V^\dagger V a^\dagger a + \hbar\Delta\omega_1 V^\dagger V \alpha^\dagger\alpha \tag{3.88}$$

$$\text{mit} \quad \tilde{\tilde{E}}_F = E_F + \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2} + \frac{\hbar\Delta\omega_1}{2} - \frac{D_0^2}{(1+\Omega_0)^2}\hbar\omega_0 - \frac{D_1^2}{(1+\Omega_1)^2}\hbar\omega_1.$$

Im nächsten Schritt müssen die Vertauschungsrelationen zwischen dem vibronischen und den beiden verschiedenen phononischen Operatoren berechnet werden. Es ist nur zu beachten, dass der Transformationsoperator S aus zwei Anteilen besteht[34]: $S = S_0 + S_1$. Damit ergeben sich die folgenden Vertauschungsrelationen[35]:

$$\begin{aligned} [\hat{V}, \hat{V}^\dagger] = 1 \qquad [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \qquad [\alpha, \alpha^\dagger] = 1 \\ [\hat{a}, \hat{V}^\dagger \hat{V}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{V}^\dagger \hat{V}] = [\hat{\alpha}, \hat{V}^\dagger \hat{V}] = [\hat{\alpha}^\dagger, \hat{V}^\dagger \hat{V}] = 0 \end{aligned} \tag{3.89}$$

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{V}] &= \hat{V} \left\{ s_0 \hat{a}^\dagger + c_0 \hat{a} + d_0 \right\} \\ [\hat{a}, \hat{V}^\dagger] &= \hat{V}^\dagger \left\{ -s_0 \hat{a}^\dagger + c_0 \hat{a} + \bar{d}_0 \right\} \\ [\hat{a}^\dagger, \hat{V}] &= \hat{V} \left\{ c_0 \hat{a}^\dagger + s_0 \hat{a} + d_0 \right\} \\ [\hat{a}^\dagger, \hat{V}^\dagger] &= \hat{V}^\dagger \left\{ c_0 \hat{a}^\dagger - s_0 \hat{a} + \bar{d}_0 \right\} \end{aligned} \tag{3.90}$$

$$\begin{aligned} [\hat{\alpha}, \hat{V}] &= \hat{V} \left\{ s_1 \hat{\alpha}^\dagger + c_1 \hat{\alpha} + d_1 \right\} \\ [\hat{\alpha}, \hat{V}^\dagger] &= \hat{V}^\dagger \left\{ -s_1 \hat{\alpha}^\dagger + c_1 \hat{\alpha} + \bar{d}_1 \right\} \\ [\hat{\alpha}^\dagger, \hat{V}] &= \hat{V} \left\{ c_1 \hat{\alpha}^\dagger + s_1 \hat{\alpha} + d_1 \right\} \\ [\hat{\alpha}^\dagger, \hat{V}^\dagger] &= \hat{V}^\dagger \left\{ c_1 \hat{\alpha}^\dagger - s_1 \hat{\alpha} + \bar{d}_1 \right\}. \end{aligned} \tag{3.91}$$

3.2.2 Lineare Suszeptibilität

Die lineare Suszeptibilität wurde bereits im Abschnitt 3.1.2 auf Seite 37 vorgestellt. An dieser Stelle muss allerdings beachtet werden, dass nun zwei un-

[34] Siehe Gleichung (3.79) auf Seite 59.

[35] Die Vertauschungsrelationen (3.90) sind dieselben wie in (3.46) auf Seite 42. Bei einer internen Phononenmode besteht die Transformationsoperator nur aus $S = S_0$ und somit $V = e^S B e^{-S} = e^{S_0} B e^{-S_0}$.
Bei zwei Moden ist S gegeben durch $S = S_0 + S_1$ und dementsprechend muss für den vibronischen Operator der Ausdruck $V = e^{S_0+S_1} B e^{-S_0-S_1}$ verwendet werden.

abhängige interne Moden auftreten, wodurch die Suszeptibilität die Gestalt

$$\begin{aligned}\chi_{xx}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar}p_F^2 \;\; \cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} G^{(0)(0)}(\tilde{\omega}) \\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar}p_F^2 \;\; \sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} G^{(0)(0)}(\tilde{\omega})\end{aligned} \tag{3.92}$$

mit den Greensfunktionen

$$G^{(n)(m)}(t) = \langle 0|\underbrace{\hat{\alpha}\cdots\hat{\alpha}}_{\text{n-mal}}\underbrace{\hat{a}\cdots\hat{a}}_{\text{m-mal}}\hat{V}V^\dagger|0\rangle \tag{3.93}$$

annimmt. Diese Greensfunktionen werden erneut über zeitliche Ableitung und anschließende Transformation in den Frequenzraum bestimmt. Hierfür wird zunächst wieder die Näherung S1 ausgenutzt, bei der aufgrund der betrachteten Polyazenkristalle die Abkürzungen s_i und c_i gegenüber d_i und $\bar{d}_i$ deutlich kleiner sind, so dass bei den Vertauschungsrelationen (3.90) und (3.91) die Größen s_i, c_i gegenüber d_i, $\bar{d}_i$ vernachlässigt werden können. Beim Schritt S2 werden dagegen die exakten Vertauschungsrelationen benutzt.

3.2.2.1 Spektrum mit Näherung der Vertauschungsrelationen: S1

Bei dieser Näherung können die vereinfachten Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned}[\hat{a},\hat{V}] &\approx d_0\hat{V} & [\hat{\alpha},\hat{V}] &\approx d_1\hat{V} \\ [\hat{a},\hat{V}^\dagger] &\approx \bar{d}_0\hat{V}^\dagger & [\hat{\alpha},\hat{V}^\dagger] &\approx \bar{d}_1\hat{V}^\dagger \\ [\hat{a}^\dagger,\hat{V}] &\approx d_0\hat{V} & [\hat{\alpha}^\dagger,\hat{V}] &\approx d_1\hat{V} \\ [\hat{a}^\dagger,\hat{V}^\dagger] &\approx \bar{d}_0\hat{V}^\dagger & [\hat{\alpha}^\dagger,\hat{V}^\dagger] &\approx \bar{d}_1\hat{V}^\dagger\end{aligned} \tag{3.94}$$

verwendet werden. Damit lassen sich die zeitlichen Ableitungen des vibronischen und der beiden phononischen Operatoren berechnen:

$$\begin{aligned}\dot{\hat{V}} = -\frac{i}{\hbar}\Big[&E_F'\hat{V} + E_2'\left(\hat{a}^\dagger+\hat{a}\right)\hat{V} + e_2'\left(\hat{\alpha}^\dagger+\hat{\alpha}\right)\hat{V} + \\ &+\hbar\Delta\omega_0\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{V} + \hbar\Delta\omega_1\hat{\alpha}^\dagger\hat{\alpha}\hat{V}\Big]\end{aligned} \tag{3.95}$$

$$\dot{\hat{a}} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hbar\omega_0\hat{a} + \hat{V}^\dagger\hat{V}f_1(\hat{a},\hat{a}^\dagger,\hat{\alpha},\hat{\alpha}^\dagger)\right] \tag{3.96}$$

$$\dot{\hat{\alpha}} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hbar\omega_1\hat{\alpha} + \hat{V}^\dagger\hat{V}f_2(\hat{a},\hat{a}^\dagger,\hat{\alpha},\hat{\alpha}^\dagger)\right] \tag{3.97}$$

mit den Größen

$$\begin{aligned} \omega_2 &= \omega_0 + \Delta\omega_0 \qquad & E_1^{'} &= d_0^2\hbar\omega_2 \qquad & E_2^{'} &= -d_0\hbar\omega_2 \\ \omega_3 &= \omega_1 + \Delta\omega_1 \qquad & e_1^{'} &= d_1^2\hbar\omega_3 \qquad & e_2^{'} &= -d_1\hbar\omega_3 \\ E_F^{'} &= \tilde{\bar{E}}_F + E_1^{'} + e_1^{'} \end{aligned} \tag{3.98}$$

sowie den Operatorfunktionen[36]

$$f_1(\hat{a},\hat{a}^\dagger,\hat{\alpha},\hat{\alpha}^\dagger) = \tilde{\bar{E}}_F(d_0+\bar{d}_0) + \hbar\Delta\omega_0\left\{(d_0+\bar{d}_0)\hat{a}^\dagger + 1\right\}\hat{a} + \hbar\Delta\omega_1(d_0+\bar{d}_0)\hat{\alpha}^\dagger\hat{\alpha}$$
$$f_2(\hat{a},\hat{a}^\dagger,\hat{\alpha},\hat{\alpha}^\dagger) = \tilde{\bar{E}}_F(d_1+\bar{d}_1) + \hbar\Delta\omega_1\left\{(d_1+\bar{d}_1)\hat{\alpha}^\dagger + 1\right\}\hat{\alpha} + \hbar\Delta\omega_0(d_1+\bar{d}_1)\hat{a}^\dagger\hat{a}.$$

Die Berechnung der Greensfunktionen erfolgt in gewohnter Weise; es wird zuerst die zeitliche Ableitung der Greensfunkion bestimmt, sowie die entsprechenden Bewegungsgleichungen der Operatoren eingesetzt, wodurch sich eine zeitliche Differentialgleichung für die Greensfunktionen ergibt. Mittels Laplacetransformation mit $\tilde{\omega} = \omega + i\varepsilon$ wird diese Differentialgleichung in eine algebraische Gleichung überführt, wobei sie zum Abschluss mit $i\hbar$ multipliziert wird.

Im exzitonischen Bereich gibt es nur eine Greensfunktion.
Berechnung von $G^{(0)(0)}(\tilde{\omega})$:
Die zeitliche Ableitung von $G^{(0)(0)}(t) = \langle 0|\hat{V}V^\dagger|0\rangle$ ergibt:

$$\begin{aligned} \dot{G}^{(0)(0)}(t) = \langle 0|\dot{\hat{V}}V^\dagger|0\rangle &\overset{(3.95)}{=\!=} -\frac{i}{\hbar}E_F^{'}G^{(0)(0)}(t) - \frac{i}{\hbar}e_2^{'}G^{(1)(0)}(t) + \\ &\quad - \frac{i}{\hbar}E_2^{'}G^{(0)(1)}(t) \quad \Big/\mathrm{LT} \\ \Rightarrow -1 - i\tilde{\omega}G^{(0)(0)}(\tilde{\omega}) &= -\frac{i}{\hbar}E_F^{'}G^{(0)(0)}(\tilde{\omega}) - \frac{i}{\hbar}e_2^{'}G^{(1)(0)}(\tilde{\omega}) + \\ &\quad - \frac{i}{\hbar}E_2^{'}G^{(0)(1)}(\tilde{\omega}) \ \Big/ i\hbar \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'}\right]G^{(0)(0)}(\tilde{\omega}) = i\hbar + e_2^{'}G^{(1)(0)}(\tilde{\omega}) + E_2^{'}G^{(0)(1)}(\tilde{\omega})$$

[36] Bei der zeitlichen Ableitung der phononischen Operatoren $\hat{a}$ und $\hat{\alpha}$ ist nur entscheidend, dass $\hat{V}^\dagger$ vor $\hat{V}$ und den Operatorfunktionen $f_1(\hat{a},\hat{a}^\dagger,\hat{\alpha},\hat{\alpha}^\dagger)$ und $f_2(\hat{a},\hat{a}^\dagger,\hat{\alpha},\hat{\alpha}^\dagger)$ steht, da somit $\langle 0|\hat{V}^\dagger\cdots = 0$ gilt. Stehen vor $\hat{V}^\dagger$ phononische Operatoren, kann mit Hilfe der Vertauschungsrelationen eine Umordnung der Operatoren erreicht werden, so dass wieder an erster Stelle $\hat{V}^\dagger$ steht. Hierzu folgendes Beispiel:
$\langle 0|\hat{\alpha}\hat{\alpha}\hat{a}\hat{a}\hat{a}\hat{V}^\dagger\cdots = \langle 0|\hat{V}^\dagger(\bar{d}_1+\hat{\alpha})^2(\bar{d}_0+\hat{a})^3\cdots = 0.$

Im 1-Phonon-Bereich müssen zwei Greensfunktionen berechnet werden, da ein internes Phonon der Frequenz ω_0 oder eines der Frequenz ω_1 zusammen mit der elektronischen Anregung vorhanden sein können.

Berechnung von $G^{(1)(0)}(\tilde{\omega})$:
Die zeitliche Ableitung von $G^{(1)(0)}(t) = \langle 0|\hat{\alpha}\hat{V}V^{\dagger}|0\rangle$ ergibt:

$$\begin{aligned}\dot{G}^{(1)(0)}(t) &= \langle 0|\dot{\hat{\alpha}}\hat{V}V^{\dagger}|0\rangle + \langle 0|\hat{\alpha}\dot{\hat{V}}V^{\dagger}|0\rangle = \\ &\underset{(3.97)}{\overset{(3.95)}{=\!=}} -\frac{i}{\hbar}(E_F^{'} + \hbar\omega_1)G^{(1)(0)}(t) - \frac{i}{\hbar}e_2^{'}G^{(2)(0)}(t) - \frac{i}{\hbar}E_2^{'}G^{(1)(1)}(t) + \\ &- \frac{i}{\hbar}e_2^{'}\underbrace{\langle 0|\hat{\alpha}\hat{\alpha}^{\dagger}\hat{V}V^{\dagger}|0\rangle}_{=G^{(0)(0)}(t)} - \frac{i}{\hbar}\hbar\Delta\omega_1\underbrace{\langle 0|\hat{\alpha}\hat{\alpha}^{\dagger}\hat{\alpha}\hat{V}V^{\dagger}|0\rangle}_{=G^{(1)(0)}(t)} \quad \Big/\mathrm{LT}\ \Big/ i\hbar\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_3\right] G^{(1)(0)}(\tilde{\omega}) = e_2^{'}G^{(0)(0)}(\tilde{\omega}) + E_2^{'}G^{(1)(1)}(\tilde{\omega}) + e_2^{'}G^{(2)(0)}(\tilde{\omega})$$

Berechnung von $G^{(0)(1)}(\tilde{\omega})$:
Die zeitliche Ableitung von $G^{(0)(1)}(t) = \langle 0|\hat{a}\hat{V}V^{\dagger}|0\rangle$ ergibt:

$$\begin{aligned}\dot{G}^{(0)(1)}(t) &= \langle 0|\dot{\hat{a}}\hat{V}V^{\dagger}|0\rangle + \langle 0|\hat{a}\dot{\hat{V}}V^{\dagger}|0\rangle = \\ &\underset{(3.96)}{\overset{(3.95)}{=\!=}} -\frac{i}{\hbar}(E_F^{'} + \hbar\omega_0)G^{(0)(1)}(t) - \frac{i}{\hbar}E_2^{'}G^{(0)(2)}(t) - \frac{i}{\hbar}e_2^{'}G^{(1)(1)}(t) + \\ &- \frac{i}{\hbar}E_2^{'}\underbrace{\langle 0|\hat{a}\hat{a}^{\dagger}\hat{V}V^{\dagger}|0\rangle}_{=G^{(0)(0)}(t)} - \frac{i}{\hbar}\hbar\Delta\omega_0\underbrace{\langle 0|\hat{a}\hat{a}^{\dagger}\hat{a}\hat{V}V^{\dagger}|0\rangle}_{=G^{(0)(1)}(t)} \quad \Big/\mathrm{LT}\ \Big/ i\hbar\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_2\right] G^{(0)(1)}(\tilde{\omega}) = E_2^{'}G^{(0)(0)}(\tilde{\omega}) + e_2^{'}G^{(1)(1)}(\tilde{\omega}) + E_2^{'}G^{(0)(2)}(\tilde{\omega})$$

Im 2-Phonon-Bereich sind nun die drei Greensfunktionen $G^{(2)(0)}(t)$, $G^{(1)(1)}(t)$ und $G^{(0)(2)}(t)$ zu bestimmen, da es insgesamt drei Kombinationen gibt, bei denen zwei Phononen vorhanden sein können. Die Berechnung dieser Greensfunktionen, sowie die der Greensfunktionen der höheren Phonon-Bereiche läuft genauso ab wie bisher gezeigt. Die einzelnen Gleichungen eines jeden Phonon-Bereiches können dann in eine Matrizengleichung zusammengefasst und umgewandelt werden, wodurch dann das unendliche Gleichungssystem der Greensfunktionen in ein unendliches Matrizengleichungssystem übergeht. Mit den

Matrizen[37]

$$\left({}^{n}B^{'}\right)_{n+1,n+1} = \begin{pmatrix} A^{'}_{n,0} & & & & 0 \\ & A^{'}_{n-1,1} & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & A^{'}_{1,n-1} & \\ 0 & & & & A^{'}_{0,n} \end{pmatrix}$$

$$\left({}^{n}D^{'}\right)_{n+1,n} = \begin{pmatrix} ne^{'}_{2} & 0 & \cdots & & \\ E^{'}_{2} & (n-1)e^{'}_{2} & 0 & \cdots & \\ 0 & 2E^{'}_{2} & (n-2)e^{'}_{2} & 0 & \cdots \\ & & \ddots & \ddots & \\ \vdots & & & & \\ & & & (n-1)E^{'}_{2} & e^{'}_{2} \\ & & & 0 & nE^{'}_{2} \end{pmatrix} \tag{3.99}$$

$$\left({}^{n}F^{'}\right)_{n+1,n+2} = \begin{pmatrix} e^{'}_{2} & E^{'}_{2} & & & 0 \\ & \ddots & \ddots & & \\ & & & & \\ 0 & & & e^{'}_{2} & E^{'}_{2} \end{pmatrix} \qquad \left({}^{n}a\right)_{n+1,1} = \begin{pmatrix} G^{(n)(0)} \\ G^{(n-1)(1)} \\ \vdots \\ G^{(1)(n-1)} \\ G^{(0)(n)} \end{pmatrix}$$

erhält man schließlich

$$\begin{aligned} \left({}^{0}B^{'}\right)_{1,1}\left({}^{0}a\right)_{1,1} &= i\hbar + \left({}^{0}F^{'}\right)_{1,2}\left({}^{1}a\right)_{2,1} && n = 0 \\ \left({}^{n}B^{'}\right)_{n+1,n+1}\left({}^{n}a\right)_{n+1,1} &= \left({}^{n}D^{'}\right)_{n+1,n}\left({}^{n-1}a\right)_{n,1} + \left({}^{n}F^{'}\right)_{n+1,n+2}\left({}^{n+1}a\right)_{n+2,1} && n \geq 1. \end{aligned} \tag{3.100}$$

[37] Der obere Index n in der Klammer gibt den Phononbereich an ($n = l+m$). Das Apostrophzeichen deutet an, dass es sich hierbei um die Näherung S1 handelt. Die beiden Indizes außerhalb der Klammer geben die Anzahl der Zeilen (erster Index) und Spalten (zweiter Index) an. Die Abkürzung $A^{'}_{l,m}$ ist gegeben durch $A^{'}_{l,m} = \hbar\tilde{\omega} - E^{'}_{F} - l\hbar\omega_3 - m\hbar\omega_2$. Desweiteren hängen die Greensfunktionen $G^{(l)(m)}$ natürlich von $\tilde{\omega}$ ab: $G^{(l)(m)} = G^{(l)(m)}(\tilde{\omega})$.

Die Matrizengleichungen mit $n \geq 1$ können mit Hilfe des Ansatzes

$$\begin{aligned} ({}^{n}a)_{n+1,1} &= \left({}^{n}M'\right)_{n+1,n} \left({}^{n-1}a\right)_{n,1} \\ \Rightarrow \left({}^{n+1}a\right)_{n+2,1} &= \left({}^{n+1}M'\right)_{n+2,n+1} ({}^{n}a)_{n+1,1} \end{aligned} \tag{3.101}$$

gelöst werden. Einsetzen von $({}^{n+1}a)_{n+2,1}$ in die n-te Matrizengleichung und Vergleich mit Ansatz (3.101) liefert

$$({}^{n}a)_{n+1,1} = \underbrace{\left({}^{n}Z'\right)^{-1}_{n+1,n+1} \left({}^{n}D'\right)_{n+1,n}}_{=\left({}^{n}M'\right)_{n+1,n}} \left({}^{n-1}a\right)_{n,1} \tag{3.102}$$

$$\text{mit} \quad \left({}^{n}Z'\right)_{n+1,n+1} = \left[\left({}^{n}B'\right)_{n+1,n+1} - \left({}^{n}F'\right)_{n+1,n+2} \left({}^{n+1}M'\right)_{n+2,n+1}\right].$$

Durch den Ansatz (3.101) erhält man eine Rekursionsformel für die Matrizen $\left({}^{n}M'\right)_{n+1,n}$, welcher die Greensfunktionen zwischen unterschiedlichen Phonon-Bereichen miteinander verknüpfen. Dabei fließt bei der Berechnung der Matrix $\left({}^{n}M'\right)_{n+1,n}$ unter anderem auch die Matrix $\left({}^{n+1}M'\right)_{n+2,n+1}$ mit ein. Die Bestimmung der Inversen entspricht dabei dem Kettenbruch, der bei der Behandlung von nur einer intramolekularen Schwingungsmode auftrat.

Letzendlich ergibt sich aus dem Ansatz (3.101) ein Zusammenhang zwischen $({}^{1}a)_{2,1}$ und $({}^{0}a)_{1,1}$ durch

$$\left({}^{1}a\right)_{2,1} = \left({}^{1}M'\right)_{2,1} \left({}^{0}a\right)_{1,1}, \tag{3.103}$$

der in $n = 0$ des Gleichungssystems (3.100) eingesetzt wird, und somit $({}^{0}a)_{1,1} = G^{(0)(0)}$ liefert:

$$\left({}^{0}a\right)_{1,1} = G^{(0)(0)}(\tilde{\omega}) = \frac{i\hbar}{\left({}^{0}Z'\right)_{1,1}} = \frac{i\hbar}{\left({}^{0}B'\right)_{1,1} - \left({}^{0}F'\right)_{1,2} \left({}^{1}M'\right)_{2,1}}. \tag{3.104}$$

Mit

$$\left({}^{n}Z'\right)_{n+1,n+1} = \left[\left({}^{n}B'\right)_{n+1,n+1} - \left({}^{n}F'\right)_{n+1,n+2} \left({}^{n+1}M'\right)_{n+2,n+1}\right]$$

$$\left({}^{n}M'\right)_{n+1,n} = \left({}^{n}Z'\right)^{-1}_{n+1,n+1} \left({}^{n}D'\right)_{n+1,n} \tag{3.105}$$

ist die lineare optische Suszeptibilität somit gegeben durch[38]:

$$\boxed{\begin{aligned} \chi_{xx}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=\!=} -p_F^2 \cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{1}{\left({}^{0}Z'\right)_{1,1}}\right\} \\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=\!=} -p_F^2 \sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{1}{\left({}^{0}Z'\right)_{1,1}}\right\}. \end{aligned}} \tag{3.106}$$

Zu klären ist noch wie groß n sein muss, damit sich das Spektrum in dem interessierenden Bereich[39] nicht mehr ändert. Die numerischen Auswertungen haben ergeben, dass schon bereits für $n = 15$ keine Änderungen im Spektrum mehr wahrnehmbar sind. In dieser Arbeit wurde der Wert $n = 20$ gewählt.

3.2.2.2 Spektrum ohne Näherung der Vertauschungsrelationen: S2

Nun werden die exakten Vertauschungsrelationen berücksichtigt. Die Vorgehensweise ist dieselbe wie im Kapitel 3.1.3.2 ab Seite 49. Die Vertauschungsrelationen zwischen dem vibronischen Operator und $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ wurden bereits hergeleitet[40], jene zwischen $\hat{V}, \hat{V}^\dagger$ und $\hat{\alpha}, \hat{\alpha}^\dagger$ werden analog berechnet und ergeben:

$$\begin{aligned} \hat{V}\hat{\alpha} &= (1+c_1)\hat{\alpha}\hat{V} - s_1\hat{\alpha}^\dagger\hat{V} + d_1(s_1 - c_1 - 1)\hat{V} \\ \hat{V}\hat{\alpha}^\dagger &= (1+c_1)\hat{\alpha}^\dagger\hat{V} - s_1\hat{\alpha}\hat{V} + d_1(s_1 - c_1 - 1)\hat{V} \\ \hat{V}^\dagger\hat{\alpha} &= (1+c_1)\,\hat{\alpha}\hat{V}^\dagger + s_1\hat{\alpha}^\dagger\hat{V}^\dagger - \bar{d}_1\,(s_1 + c_1 + 1)\,\hat{V}^\dagger \\ \hat{V}^\dagger\hat{\alpha}^\dagger &= (1+c_1)\,\hat{\alpha}^\dagger\hat{V}^\dagger + s_1\hat{\alpha}\hat{V}^\dagger - \bar{d}_1\,(s_1 + c_1 + 1)\,\hat{V}^\dagger \\ \hat{\alpha}\hat{V} &= (1+c_1)\hat{V}\hat{\alpha} + s_1\hat{V}\hat{\alpha}^\dagger + d_1\hat{V} \end{aligned} \tag{3.107}$$

[38] An dieser Stelle wird für die Übergangsdipolmomente nur der Fall ii), iii) betrachtet.
[39] Dieser Bereich liegt zwischen dem exzitonischen ($n = 0$) und dem 6-phononischen ($n = 6$) Bereich, wobei dieser Bereich schon aufgrund der kleinen Intensitäten der Peaks kaum messbar sein dürfte.
[40] Siehe Vertauschungsrelationen (3.67) auf Seite 50.

$$\begin{aligned}
\hat{\alpha}^\dagger \hat{V} &= (1+c_1)\hat{V}\hat{\alpha}^\dagger + s_1\hat{V}\hat{\alpha} + d_1\hat{V} \\
\hat{\alpha}\hat{V}^\dagger &= (1+c_1)\hat{V}^\dagger\hat{\alpha} - s_1\hat{V}^\dagger\hat{\alpha}^\dagger + \bar{d}_1\hat{V}^\dagger \\
\hat{\alpha}^\dagger\hat{V}^\dagger &= (1+c_1)\hat{V}^\dagger\hat{\alpha}^\dagger - s_1\hat{V}^\dagger\hat{\alpha} + \bar{d}_1\hat{V}^\dagger.
\end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Vertauschungsrelationen, den entsprechenden Heisenbergschen Bewegungsgleichungen für den vibronischen Operator $\hat{V}$ und den phononischen Operatoren $\hat{a}$ und $\hat{\alpha}$ ergeben sich die folgenden Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned}
\dot{\hat{V}} = -\frac{i}{\hbar}\Big[& E_F''\hat{V} + \left\{E_0'' + \hbar\Delta\omega_0\right\}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{V} + \left\{e_0'' + \hbar\Delta\omega_1\right\}\hat{\alpha}^\dagger\hat{\alpha}\hat{V} + \\
& + E_2''\left(\hat{a}+\hat{a}^\dagger\right)\hat{V} + E_3''\left(\hat{a}\hat{a}+\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\right)\hat{V} + e_2''\left(\hat{\alpha}+\hat{\alpha}^\dagger\right)\hat{V} + \\
& + e_3''\left(\hat{\alpha}\hat{\alpha}+\hat{\alpha}^\dagger\hat{\alpha}^\dagger\right)\hat{V}\Big]
\end{aligned} \tag{3.108}$$

$$\dot{\hat{a}} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hbar\omega_0\hat{a} + \hat{V}^\dagger\hat{V}g_1(\hat{a},\hat{a}^\dagger,\hat{\alpha},\hat{\alpha}^\dagger)\right] \tag{3.109}$$

$$\dot{\hat{\alpha}} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hbar\omega_1\hat{\alpha} + \hat{V}^\dagger\hat{V}g_2(\hat{a},\hat{a}^\dagger,\hat{\alpha},\hat{\alpha}^\dagger)\right] \tag{3.110}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}
\omega_2 &= \omega_0 + \Delta\omega_0 \\
E_0'' &= \left[c_0(2+c_0) + s_0^2\right]\hbar\omega_2 & E_1'' &= \left[s_0^2 + d_0^2(s_0-c_0-1)^2\right]\hbar\omega_2 \\
E_2'' &= \left[-d_0(s_0-c_0-1)^2\right]\hbar\omega_2 & E_3'' &= \left[-s_0(1+c_0)\right]\hbar\omega_2
\end{aligned} \tag{3.111}$$

sowie

$$\begin{aligned}
\omega_3 &= \omega_1 + \Delta\omega_1 \\
e_0'' &= \left[c_1(2+c_1) + s_1^2\right]\hbar\omega_3 & e_1'' &= \left[s_1^2 + d_1^2(s_1-c_1-1)^2\right]\hbar\omega_3 \\
e_2'' &= \left[-d_1(s_1-c_1-1)^2\right]\hbar\omega_3 & e_3'' &= \left[-s_1(1+c_1)\right]\hbar\omega_3.
\end{aligned} \tag{3.112}$$

Die Größe E_F'' setzt sich zusammen aus $E_F'' = \tilde{\tilde{E}}_F + E_1'' + e_1''$, und die genaue Form der Operatorfunktionen $g_1(\hat{a},\hat{a}^\dagger,\hat{\alpha},\hat{\alpha}^\dagger)$ und $g_2(\hat{a},\hat{a}^\dagger,\hat{\alpha},\hat{\alpha}^\dagger)$ ist wieder ohne Bedeutung. Wichtig bei diesen Operatorfunktionen ist nur, genau wie bei der Näherung S1, dass der vibronische Erzeugungsoperator vor diesen steht und damit $\langle 0|\hat{V}^\dagger g_i \cdots = 0$ ergibt.

Durch zeitliche Ableitung der Greensfunktionen bekommt man mit Hilfe dieser

Vertauschungsrelationen und der Laplacetransformation in den Frequenzraum wieder ein unendlich langes Gleichungssystem. Dabei können die Greensfunktionen, welche zu einem Phonon-Bereich n gehören[41], wieder zu einem Vektor zusammengefasst werden. Die jeweiligen Matrizengleichungen geben ein weiters Mal den Zusammenhang zwischen den Greensfunktionenvektoren unterschiedlicher Phonon-Bereiche an. Somit ergibt sich daraus die folgende lineare optische Suszeptibilität[42]:

$$\boxed{\begin{aligned}\chi_{xx}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} -p_F^2 \cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{1}{\left({}^0Z''\right)_{1,1}}\right\}\\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} -p_F^2 \sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{1}{\left({}^0Z''\right)_{1,1}}\right\}.\end{aligned}} \tag{3.113}$$

mit

$$\begin{aligned}\left({}^nZ''\right)_{n+1,n+1} = \left({}^nB''\right)_{n+1,n+1} - \left({}^nF''\right)_{n+1,n+2}\left({}^{n+1}M''\right)_{n+2,n+1} + \\ - \left({}^nU''\right)_{n+1,n+3}\left[\left({}^{n+2}M''\right)_{n+3,n+2}\left({}^{n+1}M''\right)_{n+2,n+1} + \left({}^{n+2}L''\right)_{n+3,n+1}\right]\end{aligned} \tag{3.114}$$

und den Rekursionsformeln für

$$\begin{aligned}\left({}^nM''\right)_{n+1,n} = \left({}^nZ''\right)^{-1}_{n+1,n+1}\left[\left({}^nD''\right)_{n+1,n} + \left({}^nF''\right)_{n+1,n+2}\left({}^{n+1}L''\right)_{n+2,n} + \right.\\ \left. + \left({}^nU''\right)_{n+1,n+3}\left({}^{n+2}M''\right)_{n+3,n+2}\left({}^{n+1}L''\right)_{n+2,n}\right]\end{aligned} \tag{3.115}$$

$$\left({}^nL''\right)_{n+1,n-1} = \left({}^nZ''\right)^{-1}_{n+1,n+1}\left({}^nQ''\right)_{n+1,n-1}.$$

[41] Der Phonon-Bereich n setzt sich aus der Anzahl der Phononen der Frequenz ω_1 (Anzahl $= l$) und der Anzahl der Phononen der Frequenz ω_0 (Anzahl $= m$) zusammen: $n = l + m$.
[42] Für die Übergangsdipolmomente wird der Fall ii), iii) betrachtet.

Die verwendeten Matrizen haben dabei folgende Gestalt[43]:

$$\left({}^{n}B''\right)_{n+1,n+1} = \begin{pmatrix} A''_{n,0} & & & & 0 \\ & A''_{n-1,1} & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & A''_{1,n-1} & \\ 0 & & & & A''_{0,n} \end{pmatrix} \qquad ({}^{n}a)_{n+1,1} = \begin{pmatrix} G^{(n)(0)} \\ G^{(n-1)(1)} \\ \vdots \\ G^{(1)(n-1)} \\ G^{(0)(n)} \end{pmatrix}$$

$$\left({}^{n}U''\right)_{n+1,n+3} = \begin{pmatrix} e''_3 & 0 & E''_3 & & & 0 \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & & & \\ 0 & & & e''_3 & 0 & E''_3 \end{pmatrix} \tag{3.116}$$

$$\left({}^{n}Q''\right)_{n+1,n-1} = \begin{pmatrix} n(n-1)e''_3 & 0 & & & & 0 \\ 0 & (n-1)(n-2)e''_3 & 0 & & & \\ 2\cdot 1E''_3 & 0 & & & & \\ & \ddots & & \ddots & & \\ & & & & & \\ & & & & 0 & 2\cdot 1e''_3 \\ & & & & (n-1)(n-2)E''_3 & 0 \\ 0 & & & & & n(n-1)E''_3 \end{pmatrix}$$

$$\left({}^{n}F''\right)_{n+1,n+2} = \begin{pmatrix} e''_2 & E''_2 & & & 0 \\ & \ddots & \ddots & & \\ & & & & \\ 0 & & & e''_2 & E''_2 \end{pmatrix}$$

[43] Es wurde zusätzlich verwendet: $A''_{l,m} = \hbar\tilde{\omega} - E''_F - l(e''_0 + \hbar\omega_3) - m(E''_0 + \hbar\omega_2)$ und $G^{(l)(m)}(\tilde{\omega}) = G^{(l)(m)}$.

$$\left({}^{n}D^{''}\right)_{n+1,n} = \begin{pmatrix} ne_2^{''} & 0 & \cdots & & \\ E_2^{''} & (n-1)e_2^{''} & 0 & \cdots & \\ 0 & 2E_2^{''} & (n-2)e_2^{''} & 0 & \cdots \\ & & \ddots & \ddots & \\ \vdots & & & & \\ & & & (n-1)E_2^{''} & e_2^{''} \\ & & & 0 & nE_2^{''} \end{pmatrix}.$$

Auch hier haben die numerischen Auswertungen gezeigt, dass sich die Spektren in den interessierenden Bereichen von 0 bis 6 Phononen nicht ändern, wenn mindestens für die Berechnung der Kettenbrüche bzw. der inversen Matrizen der Wert $n = 15$ verwendet wird. Wie bei der Näherung S1 wird auch im Fall von S2 $n = 20$ verwendet.

3.2.2.3 Diskussion der Spektren

Die Auswertung der Spektren erfolgt bei der Näherung S1 durch Verwendung des Imaginärteils der Gleichungen (3.106) auf Seite 67 und bei Schritt S2 durch (3.113) auf Seite 69. Es werden nur die Fälle ii) und iii) betrachtet mit den Werten, die in den Tabellen 2.3 und 2.4 auf den Seiten 26 und 28 zusammengefasst wurden.

Die numerische Berechnung wird wie folgt durchgeführt:

- Der Betrag p_F des Übergangsdipolmoments des Frenkel Exzitons wird genau wie die Planck Konstante $\hbar$ auf 1 gesetzt. Somit wird der Imaginärteil der dielektrischen Suszeptibilität $\chi^{''}$ in relativen Einheiten bestimmt.

- Als maximale Matrizengröße wird $n = 20$ verwendet.

- Für ε wird stets 0.001eV benutzt.

- Die Energie E_F wird als freier Parameter aufgefasst [35], um die Spektren verschieben zu können. Dabei wird die energetisch kleinste Null-Phononlinie auf den Wert der lokalen Anregungsenergie verschoben.

Da die Spektren eines Anthrazen-, Tetrazen- und Pentazenmoleküls wegen der vergleichbaren Werte sich sehr ähneln, wird an dieser Stelle exemplarisch das Tetrazenmolekül betrachtet. Alle folgenden Aussagen treffen auch auf die beiden anderen Moleküle zu.

In der Abbildung 3.4 auf der nächsten Seite ist das Spektrum eines Tetrazenmoleküls dargestellt. Wie sich daraus erkennen lässt ist dieses Spektrum bereits verschoben. Das unverschobene Spektrum ist im oberen Bild der Abbildung 3.5 auf Seite 74 erkennbar. Die Lage der exzitonischen Linie stimmt mit $\tilde{\tilde{E}}_F$ überein. In dieser Abbildung ist im unteren Bild auch der Vergleich zwischen S1 und S2 dargestellt. Die Lage der Peaks ist dieselbe; durch die Berücksichtigung der exakten Vertauschungsrelationen (S2) ergeben sich nur minimale Intensitätsunterschiede. Dies wurde bei den drei betrachteten Polyazenmolekülen aber auch nicht anders erwartet, wegen der Kleinheit von τ_0 und τ_1. Die vereinfachten Vertauschungsrelationen (S1) sind somit vollkommen ausreichend.

In der Abbildung 3.4 wurden auch explizit der 1- bis 4-Phonon-Bereich dargestellt. Hierbei treten im 1-Phonon-Bereich zwei Lorentzlinien auf, die den beiden möglichen Konstellationen von Exziton und einem Phonon entsprechen. Im 2-Phonon-Bereich sind drei Linien vorhanden. Diese entsprechen drei gebundenen Zuständen: Exziton + zwei interne Phononen mit ω_1, Exziton + ein internes Phonon mit ω_1 + ein internes Phonon mit ω_0, Exziton + zwei interne Phononen mit ω_0. Dies setzt sich in jedem Phonon-Bereich so fort, wobei die Anzahl der Linien in einem bestimmten n-Phonon-Bereich durch $n+1$ gegeben ist. Diese Lage der Linien ergibt sich ohne vorhandene quadratische Exziton-Phonon-Kopplung. Mit quadratischer Kopplung ist die Lage der Peaks nicht mehr durch ω_0 , sondern durch $\omega_2 = \omega_0 + \Delta\omega_0$ und nicht mehr durch ω_1, sondern durch $\omega_3 = \omega_1 + \Delta\omega_1$ gegeben. Die Lage der Peaks wurde auch durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung berechnet und entspricht genau den Lagen im Spektrum:

$$E_{n,m} = \tilde{\tilde{E}}_F + m\hbar\omega_2 + n\hbar\omega_3 \qquad \forall\, n, m \in \mathbb{N}_0 \qquad (3.117)$$
$$\text{mit } \omega_2 = \omega_0 + \Delta\omega_0 \quad \text{und} \quad \omega_3 = \omega_1 + \Delta\omega_1.$$

Bei unverschobenem Spektrum muss $\tilde{\tilde{E}}_F$ verwendet werden, bei verschobenem Spektrum muss $\tilde{\tilde{E}}_F$ durch E_F ersetzt werden. Die Intensitäten der einzelnen Lorentzpeaks werden mit wachsender Gesamtphononenanzahl immer kleiner.

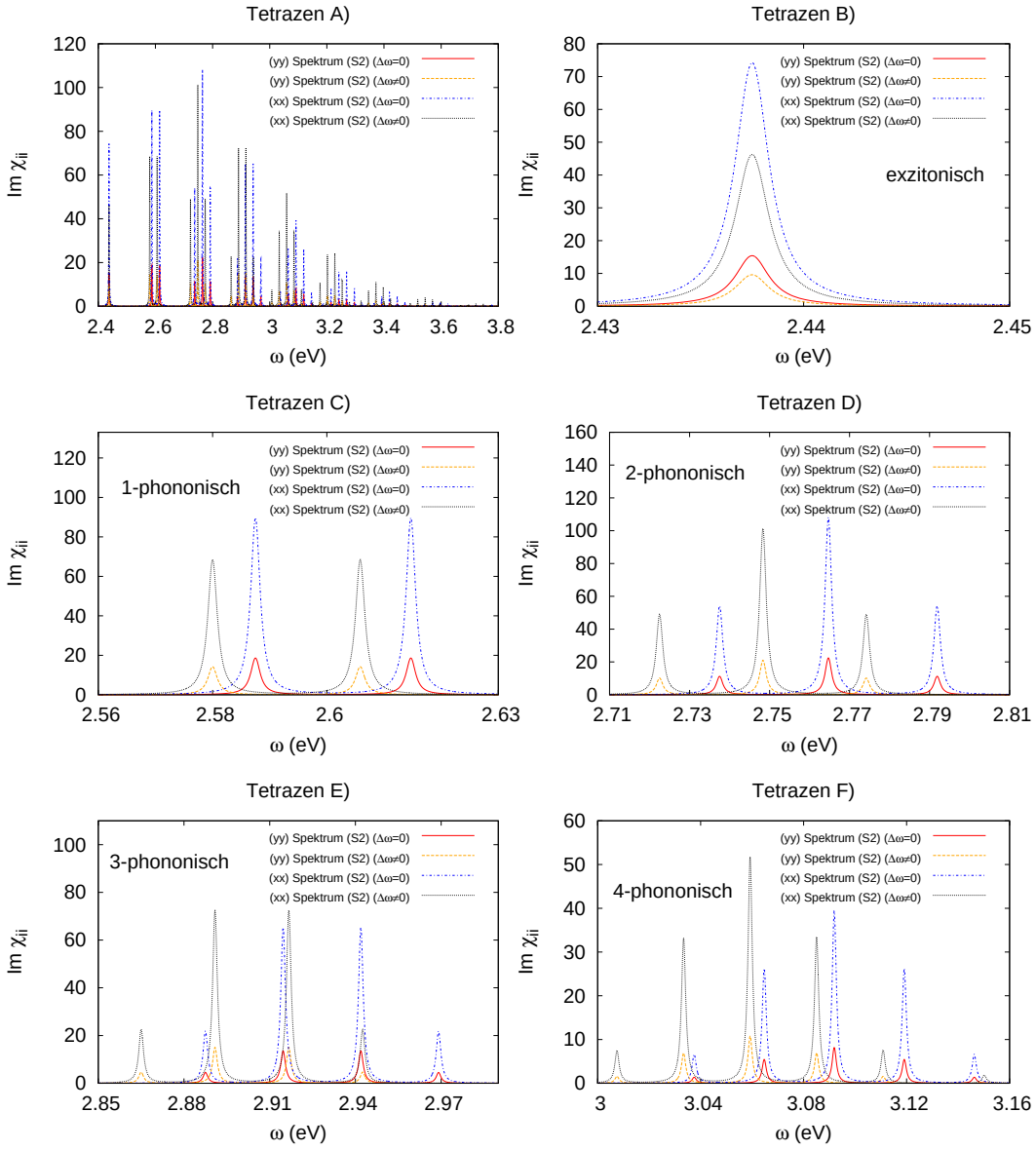


Abbildung 3.4: *Lineare Absorptionsspektren eines Tetrazenmoleküls (Fall ii), iii), S2) mit zwei internen Phononmoden: (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

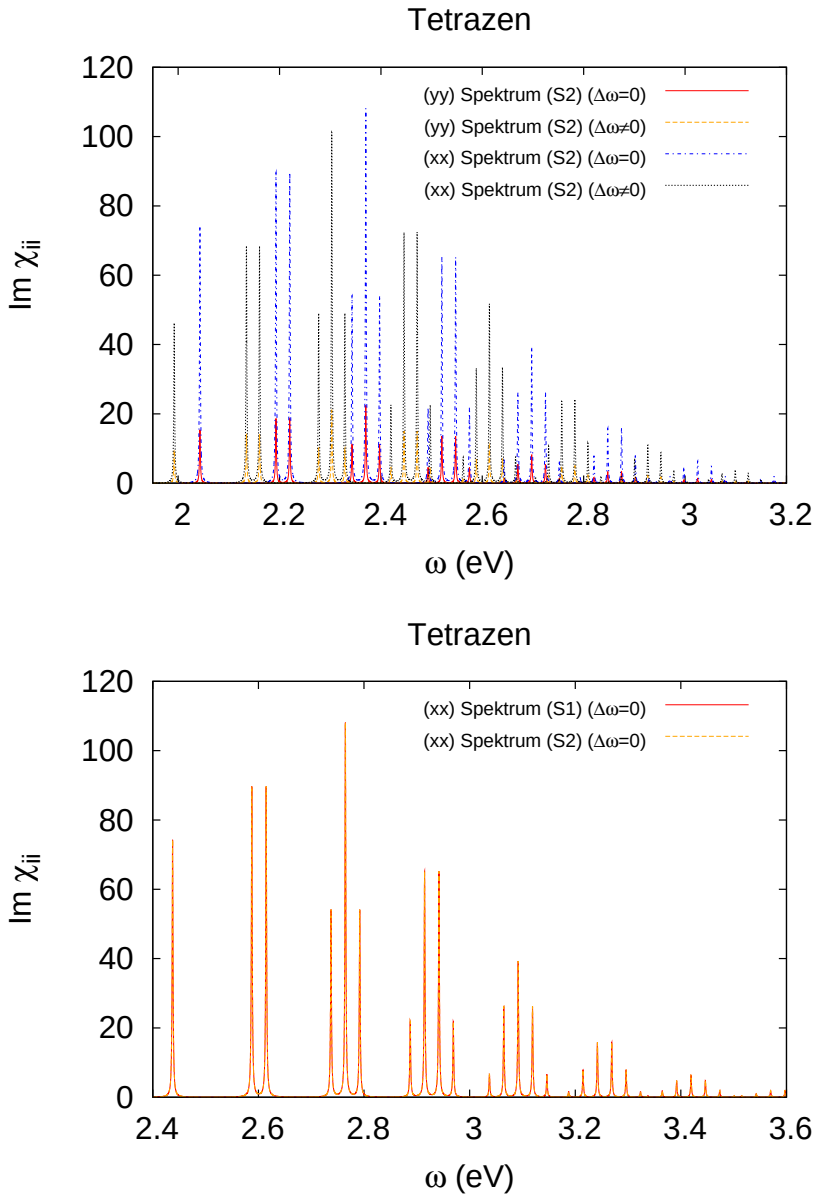


Abbildung 3.5: *Lineare Absorptionsspektren eines Tetrazenmoleküls mit zwei internen Phononmoden: Auf dem* ***oberen Bild*** *befindet sich das unverschobene Spektrum von S2. E_F wird so gewählt, dass der erste Peak (exzitonischer Peak) genau bei $2.4375eV$ zu liegen kommt. Auf dem* ***unteren Bild*** *befindet sich ein Vergleich der Spektren von Näherung S1 und Schritt S2. Alle Linien beider Spektren befinden sich immer an der gleichen Position, sie unterscheiden sich aber durch ihre Linienintensität.*

Bei Betrachtung des 4-Phonon-Bereiches des Spektrums 3.4 tritt ein sehr kleiner Peak bei etwa 3.16eV auf. Dieser Peak gehört bereits zum 5-Phonon-Bereich. Ab diesem Bereich ist die Peakanzahl so groß, dass sich die Phonon-Bereiche überlappen. Aus diesem Grund werden statt der üblichen 6-Phonon-Bereiche bei einer internen Phononmode nur noch 4-Phonon-Bereiche bei zwei Moden explizit dargestellt.

Auch hier kommt man zu der Schlussfolgerung, dass die Näherung S1 vollkommen ausreichend ist bei den hier betrachteten Polyazenkristallen.

3.3 Weitere Berechnungen

Die Arbeit „Ausführliche Darstellung und weiterführende Rechnungen und Ergebnisse zu *Vibronische Spektren von Frenkel Exzitonen: Berechnung der linearen Absorptionsspektren von Polyazenkristallen, ausgehend vom Einzelmolekül über Lineare Molekülketten bis zu 2-dimensionalen Strukturen*“ (abgekürzt: AusDar) enthält zusätzlich zu den hier vorliegenden Ausführungen weitere Berechnungen, Herleitungen und Simulationen über die hier nur ein kurzer Überblick gegeben werden kann:

① Spektrum ohne Exziton-Phonon-Kopplung

② S1, eine Mode: Abbruch des Kettenbruchs + Darstellung in Matrixschreibweise + Herleitungen aller angegebener Formeln

③ S2, eine Mode: Abbruch des Kettenbruchs + Darstellung in Matrixschreibweise + Herleitungen aller angegebener Formeln

④ Herleitung der linearen dielektrischen Suszeptibilität + Symmetrieverhalten + Berechnung der Energieabsorption mit mikroskopischem Modell

⑤ Lösen der Schrödingergleichung (Rekursionsformeln für Zustände) und Berechnung der Intensitäten für eine Mode

⑥ Herleitung benötigter Boseoperatorrelationen und Zerlegung des Exponentialoperators $e^{\pm P_0}$

⑦ Lösen der Schrödingergleichung und Berechnung der Intensitäten für zwei Moden

⑧ Spektren und Spektrenvergleiche von Anthrazen-, Tetrazen- und Pentazenmolekülen

Kapitel 4

Lineares Absorptionsspektrum der Linearen Molekülkette

In diesem Abschnitt werden die Linearen Ketten behandelt, die sich aus dem 2-dimensionalen Modell ergeben. Es werden nur die Linearen Ketten mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und den exzitonischen Transfermatrixelementen M_1 und M_2 für die 3-dimensionalen triklinen Gitter und M für das monokline Gitter betrachtet. Auch hierfür kann nur eine Zusammenfassung angegeben werden. Die anderen Linearen Ketten, sowie alle Herleitungen finden sich in der Arbeit AusDar.

4.1 Lineare Kette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und einer intramolekularen Schwingungsmode

Nun werden Ketten in diesem 2-dimensionalen Modell betrachtet, welche schräg verlaufen, d.h. in Richtung der Exzitontransfermatrixelemente M_1 und M_2 (siehe Abbildung 2.3 auf Seite 16). Somit enthält jede Elementarzelle der Linearen Ketten zwei Moleküle, da zur Kette immer abwechselnd eines zum Untergitter $\sigma = 1$ und das darauffolgende zum Untergitter $\sigma = 2$ gehört (siehe Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite: zwei Moleküle pro Elementarzelle mit unterschiedlicher Orientierung zueinander). Damit ergeben sich aber auch zwei verschiedene Gitterkonstanten. Im Fall der Kette mit M_1 beträgt für das trikline Kristallsystem die Gitterkonstante $g_1 = \sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \sin \chi_a}$ und im Fall der Kette mit M_2 entsprechend $g_2 = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \sin \chi_a}$. Im mono-

klinen System dagegen besitzen beide Ketten die gleiche Gitterkonstante mit $g_1 = g_2 = \sqrt{a^2 + b^2}$.

4.1.1 Hamiltonoperator

Der Gesamthamiltonian ist gegeben durch

$$H = H_{ex} + H_{ph} + H_{ex-ph}. \tag{4.1}$$

In der „Nächsten-Nachbar-Approximation“ [104, 163] lässt sich der rein exzitonische Anteil darstellen durch

$$H_{ex} = E_F \sum_{\sigma} \sum_{m} B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} + J \sum_{m} \left\{ B^{\dagger}_{1,m} \left(B_{2,m} + B_{2,m-1} \right) + h.c. \right\}. \tag{4.2}$$

J ist das Transfermatrixelement, das die Werte $\frac{M_1}{2}$ oder $\frac{M_2}{2}$ annimmt, je nachdem welche Kette betrachtet wird. Im triklinen System gilt $M_1 \neq M_2$, und im monoklinen System $M_1 = M_2$. $B^{\dagger}_{\sigma,m}$ ($B_{\sigma,m}$) erzeugt (vernichtet) eine elektro-

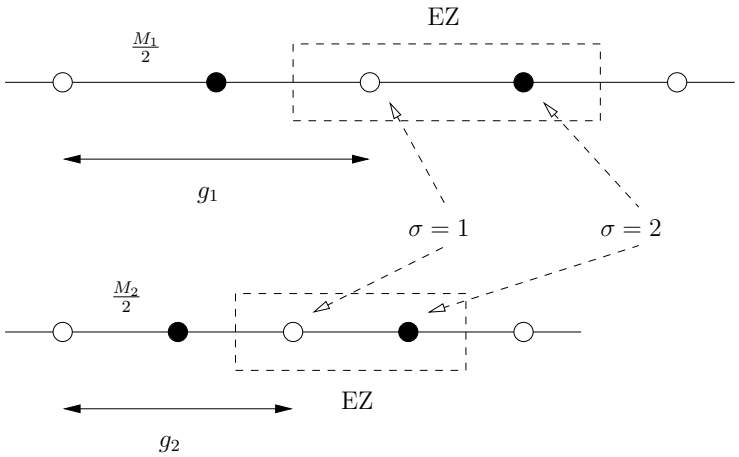


Abbildung 4.1: *Lineare Ketten mit zwei Molekülen pro Einheitszelle und unterschiedlichen Transfermatrixelementen und Gitterkonstanten. Die Position der Moleküle in der Elementarzelle wird mit $\sigma = 1, 2$ unterschieden. Es handelt sich um die gleichen Moleküle, aber mit unterschiedlicher Orientierung zueinander.*

nische Anregung der Energie E_F am Molekül m im Untergitter σ[1]. Da nur ein Exziton im System sein soll, ergibt sich die folgende Eigenschaft der Exzitonenoperatoren:

$$\begin{aligned} &\rightarrow \quad [B_{\mu,n}B^{\dagger}_{\sigma,m}] = B_{\mu,n}B^{\dagger}_{\sigma,m} - B^{\dagger}_{\sigma,m}B_{\mu,n} \approx \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} \\ &\rightarrow \quad \sum_{\sigma,m} B^{\dagger}_{\sigma,m}B_{\sigma,m} = 1 \quad \Rightarrow \quad B^{\dagger}_{\sigma,m}B_{\sigma,m}B^{\dagger}_{\mu,n}B_{\mu,n} \approx \delta_{\sigma,\mu}\delta_{m,n}B^{\dagger}_{\sigma,m}B_{\sigma,m}. \end{aligned}$$

Da zwei Moleküle in einer Elementarzelle vorhanden sind, tritt Davydov-Aufspaltung [39, 48, 148–150] auf. Der Wert der Aufspaltung ergibt sich aus dem Abstand der beiden Exzitonenbänder bei $k = 0$ [144]. Dazu wird H_{ex} mittels der Fouriertransformation[2]

$$\begin{aligned} B_{\sigma,k} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ikm} B_{\sigma,m} \\ B_{\sigma,m} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikm} B_{\sigma,k} \end{aligned} \tag{4.3}$$

in den reziproken Raum transformiert und die dazugehörige zeitunabhängige Schrödingergleichung gelöst. Man erhält als transformierten exzitonischen Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H_{ex} &= E_F \sum_{\sigma} \sum_m B^{\dagger}_{\sigma,m}B_{\sigma,m} + \sum_k \left\{ J(k)B^{\dagger}_{1,k}B_{2,k} + J^*(k)B^{\dagger}_{2,k}B_{1,k} \right\} \\ &\text{mit} \qquad J(k) = e^{i\frac{kg}{2}} 2J\cos\left(\frac{kg}{2}\right) \end{aligned} \tag{4.4}$$

und aus der Schrödingergleichung die beiden Energiewerte

$$E_{1/2} = E_F \mp \sqrt{|J(k)|^2} = E_F \mp 2J\cos\left(\frac{kg}{2}\right)$$

mit der Differenz der beiden Exzitonbänder bei $k = 0$ (Davydov-Aufspaltung [37, 39, 48])

$$\Delta E(k)\Big|_{k=0} = E_2 - E_1\Big|_{k=0} = 4J = 2M_i \quad \text{mit} \quad i = 1, 2.$$

[1] Bei den betrachteten Kristallen gibt es nur zwei Untergitter: $\sigma = 1, 2$.

[2] N gibt die Anzahl der Elementarzellen in der endlichen Kette an. Auch hier werden erneut periodische Randbedingungen verwendet.

Der phononische Hamiltonoperator H_{ph} ist gegeben durch

$$H_{ph} = \hbar\omega_0 \sum_{\sigma} \sum_{m} a^{\dagger}_{\sigma,m} a_{\sigma,m}, \tag{4.5}$$

wobei $a^{\dagger}_{\sigma,m}$ ($a_{\sigma,m}$) die Erzeugung (Vernichtung) einer intramolekularen Schwingungsmode der Frequenz ω_0 am Molekül m im Untergitter σ beschreibt. Diese internen Phononen sind dispersionslos, eine Bewegung durch den Kristall kann nur über die Kopplung zum Exziton erfolgen [37]. Da es sich bei den Operatoren um Boseoperatoren handelt, gilt die Vertauschungsrelation

$$[a_{\mu,n}, a^{\dagger}_{\sigma,m}] = a_{\mu,n} a^{\dagger}_{\sigma,m} - a^{\dagger}_{\sigma,m} a_{\mu,n} = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}.$$

Genau wie beim Einzelmolekül und der linearen Kette mit einem Molekül pro Elementarzelle, wird neben der linearen auch die quadratische Exziton-Phonon-Kopplung berücksichtigt, die gegeben ist durch

$$\begin{aligned} H_{ex-ph} = {} & D_0\hbar\omega_0 \sum_{\sigma} \sum_{m} B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} \left(a^{\dagger}_{\sigma,m} + a_{\sigma,m}\right) + \\ & + E_0\hbar\omega_0 \sum_{\sigma} \sum_{m} B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} \left(a^{\dagger}_{\sigma,m} + a_{\sigma,m}\right)^2. \end{aligned} \tag{4.6}$$

D_0 und E_0 sind beide dimensionslose Konstanten[3], welche die Verschiebung der Gleichgewichtsposition und die Veränderung des Parabelpotentials in einem elektronisch angeregten Molekül beschreiben (siehe Abbildung 3.1 auf Seite 32).

Im Gesamthamiltonian können die Terme, die die Phononenoperatoren $a_{\sigma,m}$, $a^2_{\sigma,m}$, $a^{\dagger}_{\sigma,m}$ und $(a^{\dagger}_{\sigma,m})^2$ enthalten, mittels der kanonischen Transformation

$$\begin{aligned} & \widetilde{H} = e^{S_0} H e^{-S_0} \\ \text{mit} \quad & S_0 = \sum_{\mu} \sum_{n} \underbrace{\tau_0 B^{\dagger}_{\mu,n} B_{\mu,n}}_{=T^{(0)}_{\mu,n}} \underbrace{\left[(a_{\mu,n})^2 - (a^{\dagger}_{\mu,n})^2 + \theta_0(a_{\mu,n} - a^{\dagger}_{\mu,n})\right]}_{=P^{(0)}_{\mu,n}} \end{aligned} \tag{4.7}$$

[3] Da bei den hier betrachteten Kristallen in jeder Elementarzelle zwei gleiche Moleküle mit unterschiedlicher Orientierung zueinander vorhanden sind, werden für beide die gleichen Werte $E_\sigma : E_1 = E_0$ und $D_\sigma : D_1 = D_0$ angenommen. Setzt sich der Kristall aus chemisch verschiedenen Molekülen zusammen, so müssen auch verschiedene $D_\sigma : D_1 \neq D_0$ und $E_\sigma : E_1 \neq E_0$ Werte verwendet werden. Damit verbunden sind auch verschiedenen intramolekulare Schwinungungsmoden. Doch dies ist hier nicht der Fall.

eliminiert werden. Genau wie bei E_0 und D_0 wird für die beiden Parameter τ_0 und θ_0 angenommen, dass diese nicht vom Untergitter abhängen, da bei den hier betrachteten Kristallbeispielen in jeder Elementarzelle immer zwei gleiche Moleküle mit unterschiedlicher Orientierung zueinander vorhanden sind. Der einzige Unterschied zu der Transformation beim Einzelmolekül besteht in den zusätzlichen Indizes σ und m, die aber keine Schwierigkeiten bereiten. Durch die Transformation ergeben sich die vibronischen Operatoren

$$\begin{aligned} V_{\sigma,m} &= e^{S_0} B_{\sigma,m} e^{-S_0} = e^{-\tau_0\left[(a_{\sigma,m})^2-(a^\dagger_{\sigma,m})^2+\theta_0(a_{\sigma,m}-a^\dagger_{\sigma,m})\right]} B_{\sigma,m} \\ V^\dagger_{\sigma,m} &= e^{S_0} B^\dagger_{\sigma,m} e^{-S_0} = e^{\tau_0\left[(a_{\sigma,m})^2-(a^\dagger_{\sigma,m})^2+\theta_0(a_{\sigma,m}-a^\dagger_{\sigma,m})\right]} B^\dagger_{\sigma,m}, \end{aligned} \tag{4.8}$$

sowie die transformierten phononischen Operatoren

$$\begin{aligned} A_{\sigma,m} &= e^{S_0} a_{\sigma,m} e^{-S_0} = a_{\sigma,m} + V^\dagger_{\sigma,m} V_{\sigma,m} \left[c_0 a_{\sigma,m} + s_0 a^\dagger_{\sigma,m} + d_0\right] \\ A^\dagger_{\sigma,m} &= e^{S_0} a^\dagger_{\sigma,m} e^{-S_0} = a^\dagger_{\sigma,m} + V^\dagger_{\sigma,m} V_{\sigma,m} \left[s_0 a_{\sigma,m} + c_0 a^\dagger_{\sigma,m} + d_0\right] \\ \bar{A}_{\sigma,m} &= e^{-S_0} a_{\sigma,m} e^{S_0} = a_{\sigma,m} + V^\dagger_{\sigma,m} V_{\sigma,m} \left[c_0 a_{\sigma,m} - s_0 a^\dagger_{\sigma,m} + \bar{d}_0\right] \\ \bar{A}^\dagger_{\sigma,m} &= e^{-S_0} a^\dagger_{\sigma,m} e^{S_0} = a^\dagger_{\sigma,m} + V^\dagger_{\sigma,m} V_{\sigma,m} \left[c_0 a^\dagger_{\sigma,m} - s_0 a_{\sigma,m} + \bar{d}_0\right] \end{aligned} \tag{4.9}$$

mit den bereits bekannten Abkürzungen

$$\begin{aligned} c_0 &= \cosh(2\tau_0) - 1 = \frac{2+\Omega_0}{2\sqrt{1+\Omega_0}} - 1 \\ s_0 &= \sinh(2\tau_0) = \frac{-\Omega_0}{2\sqrt{1+\Omega_0}} \\ d_0 &= \frac{\theta_0}{2}\left(e^{2\tau_0} - 1\right) = \frac{-D_0}{(1+\Omega_0)^2} \\ \bar{d}_0 &= \frac{\theta_0}{2}\left(e^{-2\tau_0} - 1\right) = D_0 \frac{\sqrt{1+\Omega_0}}{(1+\Omega_0)^2}. \end{aligned} \tag{4.10}$$

Aus der unitären Transformation von H erhält man die ebenfalls bekannten Bedingungen

$$\tau_0 = -\frac{1}{2}\ln\sqrt[4]{1+4E_0} \qquad \theta_0 = \frac{-2D_0}{1+4E_0}\frac{\sqrt[4]{1+4E_0}}{1-\sqrt[4]{1+4E_0}} \tag{4.11}$$

mit deren Hilfe die Terme mit $a_{\sigma,m}$, $a^2_{\sigma,m}$, $a^\dagger_{\sigma,m}$ und $(a^\dagger_{\sigma,m})^2$ eliminiert werden. Ebenfalls bekannt ist die relative Frequenzänderung

$$\frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} = \sqrt{1+4E_0} - 1 = \Omega_0. \tag{4.12}$$

Damit nimmt der transformierte Hamiltonoperator folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned}\widetilde{H} &= \tilde{\tilde{E}}_F \sum_{\sigma,m} V^\dagger_{\sigma,m} V_{\sigma,m} + J \sum_m \left\{ V^\dagger_{1,m} \left(V_{2,m} + V_{2,m-1} \right) + h.c. \right\} + \\ &+ \hbar\omega_0 \sum_{\sigma,m} a^\dagger_{\sigma,m} a_{\sigma,m} + \hbar\Delta\omega_0 \sum_{\sigma,m} V^\dagger_{\sigma,m} V_{\sigma,m} a^\dagger_{\sigma,m} a_{\sigma,m} \qquad (4.13)\end{aligned}$$

$$\text{mit} \quad \tilde{\tilde{E}}_F = E_F + \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2} - \frac{D_0^2}{(1+\Omega_0)^2}\hbar\omega_0.$$

Für die Vertauschungsrelationen gilt:

$$\begin{aligned}[V_{\mu,n}, V^\dagger_{\sigma,m}] &= V_{\mu,n} V^\dagger_{\sigma,m} - V^\dagger_{\sigma,m} V_{\mu,n} = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} \\ [a_{\mu,n}, a^\dagger_{\sigma,m}] &= a_{\mu,n} a^\dagger_{\sigma,m} - a^\dagger_{\sigma,m} a_{\mu,n} = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[a_{\mu,n}, V_{\sigma,m}] &= a_{\mu,n} V_{\sigma,m} - V_{\sigma,m} a_{\mu,n} = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} V_{\sigma,m} \left[c_0 a_{\sigma,m} + s_0 a^\dagger_{\sigma,m} + d_0 \right] \\ [a^\dagger_{\mu,n}, V_{\sigma,m}] &= a^\dagger_{\mu,n} V_{\sigma,m} - V_{\sigma,m} a^\dagger_{\mu,n} = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} V_{\sigma,m} \left[s_0 a_{\sigma,m} + c_0 a^\dagger_{\sigma,m} + d_0 \right] \\ [a_{\mu,n}, V^\dagger_{\sigma,m}] &= a_{\mu,n} V^\dagger_{\sigma,m} - V^\dagger_{\sigma,m} a_{\mu,n} = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} V^\dagger_{\sigma,m} \left[c_0 a_{\sigma,m} - s_0 a^\dagger_{\sigma,m} + \bar{d}_0 \right] \\ [a^\dagger_{\mu,n}, V^\dagger_{\sigma,m}] &= a^\dagger_{\mu,n} V^\dagger_{\sigma,m} - V^\dagger_{\sigma,m} a^\dagger_{\mu,n} = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} V^\dagger_{\sigma,m} \left[c_0 a^\dagger_{\sigma,m} - s_0 a_{\sigma,m} + \bar{d}_0 \right]\end{aligned}$$

$$[a_{\mu,n}, V^\dagger_{\sigma,m} V_{\sigma,m}] = [a^\dagger_{\mu,n}, V^\dagger_{\sigma,m} V_{\sigma,m}] = 0. \qquad (4.14)$$

4.1.2 Lineare dielektrische Suszeptibilität

Die dielektrische Suszeptibilität ist gegeben durch [182, 183]

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{i}{\hbar L} \left\{ \phi_{\alpha\beta}\left(\omega + i\varepsilon\right) - \phi^*_{\alpha\beta}\left(-\omega + i\varepsilon\right) \right\} \qquad (4.15)$$

$$\begin{aligned}\text{mit} \quad & \phi_{\alpha\beta}(\tilde{\omega}) = \int_0^\infty \phi_{\alpha\beta}(t) e^{i\tilde{\omega}t} dt \quad \text{mit} \;\; \tilde{\omega} = \omega + i\varepsilon \\ \text{und} \quad & \phi_{\alpha\beta}(t) = \langle P^\alpha(t) P^\beta \rangle_0 = \langle \hat{P}^\alpha P^\beta \rangle_0.\end{aligned}$$

Dabei wurde die Suszeptibilität durch die Gesamtlänge L der endlichen Kette geteilt. Das Übergangsdipolmoment des Frenkel Exzitons [35, 76, 77, 132] wird

geschrieben als

$$\hat{\vec{P}}_F = \sum_{\sigma,m} \vec{p}_\sigma \left(\hat{Z}^\dagger_{\sigma,m} + \hat{Z}_{\sigma,m} \right) \quad \text{mit} \quad Z_{\sigma,m} = \begin{cases} B_{\sigma,m} \\ V_{\sigma,m} \end{cases}. \tag{4.16}$$

$\vec{p}_\sigma$ kann nur die beiden Werte $\vec{p}_1$ und $\vec{p}_2$ annehmen, die sich im definierten Koordinatensystem (xy) (siehe Abschnitt 2.2 ab Seite 17) darstellen lassen als

$$\vec{p}_1 = p_F \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ \sin\varphi \end{pmatrix} = p_F \, \vec{e}_1 \quad \text{und} \quad \vec{p}_2 = p_F \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ -\sin\varphi \end{pmatrix} = p_F \, \vec{e}_2. \tag{4.17}$$

In einem ersten Schritt wird angenommen, dass die auftretenden Phononenoperatoren im selben Untergitter σ sind wie der vibronische und somit auch der exzitonische Operator, d.h. die Greensfunktion („Modell σ “) wird definiert durch

$$\begin{aligned} G^{(\sigma_1,\ldots,\sigma_r)(r)}_{\underline{\sigma},\mu}(t) &= \langle 0 | \hat{a}_{\sigma_1} \cdots \hat{a}_{\sigma_r} \hat{Z}_{\underline{\sigma}} X^\dagger_\mu | 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | \hat{a}_{\sigma,s_1} \cdots \hat{a}_{\sigma,s_r} \hat{Z}_{\sigma,m} \sum_n Z^\dagger_{\mu,n} | 0 \rangle. \end{aligned} \tag{4.18}$$

Diese Betrachtung ist nur gültig für kleine Exzitonentransfermatrixelemente und/oder große Exziton-Phonon-Kopplungen. In einem zweiten Schritt werden dann die allgemeinen Greensfunktionen („Modell σ_i “)

$$\begin{aligned} G^{(\underline{\sigma_1},\ldots,\underline{\sigma_r})(r)}_{\underline{\sigma},\mu}(t) &= \langle 0 | \hat{a}_{\underline{\sigma_1}} \cdots \hat{a}_{\underline{\sigma_r}} \hat{Z}_{\underline{\sigma}} X^\dagger_\mu | 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | \hat{a}_{\sigma_1,s_1} \cdots \hat{a}_{\sigma_r,s_r} \hat{Z}_{\sigma,m} \sum_n Z^\dagger_{\mu,n} | 0 \rangle \end{aligned} \tag{4.19}$$

verwendet um unabhängig von der Stärke der Kopplung zwischen dem Exziton und dem Phonon zu sein[4].

Mit Hilfe der Greensfunktion (4.18) bzw. (4.19) kann die retardierte Antwort-

[4] Dieser zweite Schritt befindet sich in der Arbeit AusDar und hat gezeigt, dass das Modell σ_i für die hier betrachteten Kristalle, zumindest für die Lineare Kette, keine großen Unterschiede zum Modell σ liefert.

funktion $\phi_{\alpha\beta}(\tilde{\omega})$ umgeschrieben werden zu

$$\begin{aligned}\phi_{\alpha\beta}(\tilde{\omega}) &= \int_0^\infty \sum_{\sigma,\mu}\sum_{n,m} (\vec{p}_\sigma)^\alpha\,(\vec{p}_\mu)^\beta \langle 0|\hat{Z}_{\sigma,m}Z^\dagger_{\mu,n}|0\rangle e^{i\tilde{\omega}t}\,dt = \\ &= p_F^2 \sum_{\sigma,\mu}(\vec{e}_\sigma)^\alpha\,(\vec{e}_\mu)^\beta \sum_m G^{(0)}_{\underline{\sigma},\mu}(\tilde{\omega}).\end{aligned}$$

Mittels der Fouriertransformation

$$\begin{aligned}G^{(\sigma_1,\ldots,\sigma_r)(r)}_{\underline{\sigma},\mu}(\tilde{\omega}) &= \frac{1}{N^{r+1}}\sum_k \sum_{q_1,\ldots,q_r} G^{(r)}_{\sigma,\mu}(\tilde{\omega};k,q_1,\ldots,q_r)e^{ikm}e^{iq_1s_1}\cdots e^{iq_rs_r} \\ G^{(r)}_{\sigma,\mu}(\tilde{\omega};k,q_1,\ldots,q_r) &= \sum_m \sum_{s_1,\ldots,s_r} G^{(\sigma_1,\ldots,\sigma_r)(r)}_{\underline{\sigma},\mu}(\tilde{\omega})e^{-ikm}e^{-iq_1s_1}\cdots e^{-iq_rs_r}\end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned}G^{(\underline{\sigma_1},\ldots,\underline{\sigma_r})(r)}_{\underline{\sigma},\mu}(\tilde{\omega}) &= \frac{1}{N^{r+1}}\sum_k \sum_{q_1,\ldots,q_r} G^{(r)}_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_r)\sigma,\mu}(\tilde{\omega};k,q_1,\ldots,q_r)e^{ikm}e^{iq_1s_1}\cdots e^{iq_rs_r} \\ G^{(r)}_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_r)\sigma,\mu}(\tilde{\omega};k,q_1,\ldots,q_r) &= \sum_m \sum_{s_1,\ldots,s_r} G^{(\underline{\sigma_1},\ldots,\underline{\sigma_r})(r)}_{\underline{\sigma},\mu}(\tilde{\omega})e^{-ikm}e^{-iq_1s_1}\cdots e^{-iq_rs_r}\end{aligned}$$

kann die Summe in der retardierten Antwortfunktion umgeschrieben werden zu

$$\sum_m G^{(0)}_{\underline{\sigma},\mu}(\tilde{\omega}) = \sum_m G^{(0)}_{\underline{\sigma},\mu}(\tilde{\omega})e^{-ikm}\Big|_{k=0} = G^{(0)}_{\sigma,\mu}(\tilde{\omega};k=0).$$

In periodischen Strukturen sind elektronische Dipolübergänge nur erlaubt, sofern der Wellenvektor erhalten bleibt [116, 184–186]. Für die vibronische Absorption bedeutet dies, da bei der Absorption eines Photons ein Exziton und ein oder mehrere interne Phononen erzeugt werden können, dass

$$k_{ex} + \sum_{i=1}^{n} k_i^{\mathrm{ph}} = k_{\mathrm{Photon}} \approx 0 \quad \rightarrow \quad k_{ex} \approx -\sum_{i=1}^{n} k_i^{\mathrm{ph}} \tag{4.20}$$

gelten muss. Hierbei ist k_{ex} die Wellenzahl[5] des angeregten Exzitons, k_i^{ph} die Wellenzahl der i-ten intramolekularen Schwingungsmode und k_{Photon} die Wel-

[5] Im 2- und 3-dimensionalen handelt sich dabei dann um Wellenvektoren.

lenzahl des absorbierten Photons. Bei sichtbarem Licht ist $k_{\text{Photon}} \approx 10^7 \frac{1}{\text{m}}$ [126, 127][6], während der Wellenvektor der intramolekularen Schwingung bei $k_i^{\text{ph}} \approx 10^{11} \frac{1}{\text{m}}$ liegt[7], und somit deutlich größer ist. Der Wellenvektor des Photons kann somit im Vergleich zu denen der internen Phononen als vernachlässigbar klein, also Null, betrachtet werden [186].

Desweiteren werden hier nur die Fälle $\alpha = \beta = x, y$ betrachtet. Somit ist die dielektrische Suszeptibilität durch

$$\begin{aligned}
\chi_{xx}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar}\frac{Ap_F^2}{l}\cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\Big[G^{(0)}_{1,1}(\tilde{\omega};k=0) + G^{(0)}_{1,2}(\tilde{\omega};k=0) + \\
&\qquad + G^{(0)}_{2,1}(\tilde{\omega};k=0) + G^{(0)}_{2,2}(\tilde{\omega};k=0)\Big] \\
\chi_{yy}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar}\frac{Ap_F^2}{l}\sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\Big[G^{(0)}_{1,1}(\tilde{\omega};k=0) - G^{(0)}_{1,2}(\tilde{\omega};k=0) + \\
&\qquad - G^{(0)}_{2,1}(\tilde{\omega};k=0) + G^{(0)}_{2,2}(\tilde{\omega};k=0)\Big]
\end{aligned} \tag{4.21}$$

gegeben. l ist das Volumen bzw. die Länge, die ein Molekül in der Elementarzelle einnimmt. A ist eine Konstante, die von den Einheiten abhängt. Wie an den Formeln zu sehen ist unterscheiden sich die (xx)- und (yy)-Spektren nicht nur durch den Vorfaktor, sondern nun auch durch den Ausdruck in den jeweiligen eckigen Klammern. Somit sind auch unterschiedliche Positionen der Peaks zu erwarten.

[6] Das sichtbare Licht besitzt einen Energiebereich von etwa $E_{\text{Photon}} \approx 1.6 - 3\text{eV}$. Dies wird in Wellenzahlen mittels der Formel $k_{\text{Photon}} = \frac{E_{\text{Photon}}}{\hbar c_{\text{Licht}}}$ umgerechnet. Damit liegt der Wellenvektor, bzw. die Wellenzahl für sichtbares Licht zwischen $k_{\text{Photon}} \approx 5.06 \cdot 10^6 - 1.52 \cdot 10^7 \frac{1}{m}$ und wird somit mit $k_{\text{Photon}} \approx 10^7 \frac{1}{m}$ abgeschätzt.

[7] Bei den hier betrachteten Kristallen besitzen die internen Phononen eine Energie von etwa 0.17eV. Die dazugehörige Wellenzahl berechnet sich gemäß $k_i^{ph} = \frac{E_{\text{Phonon}}}{\hbar c_{\text{Schall}}}$. In [48] (Seite 75) sind die Dispersionskurven für die akustischen und optischen Phononen abgebildet (Schallgeschwindigkeiten der externen Phononen: $\approx 10^3 \frac{m}{s}$). Ebenso sind zwei interne Phononmoden zu erkennen. Für eine Abschätzung der entsprechenden Schallgeschwindigkeit dieser internen Phononmoden können kleine Geschwindigkeiten angenommen werden. Aus diesem Grund wird als obere Grenze $c_{\text{Schall}} \approx 330 \frac{m}{s}$ angenommen. Dies führt auf eine Wellenzahl von etwa $k_i^{ph} \approx 7.8 \cdot 10^{11} \frac{1}{m}$. Verwendet man als obere Grenze $c_{\text{Schall}} \approx 1000 \frac{m}{s}$, so erhält man eine Wellenzahl von $k_i^{ph} \approx 2.6 \cdot 10^{11} \frac{1}{m}$.

4.1.3 Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung in der Näherung (S1)

Ausgangspunkt für die Berechnung des linearen Absorptionsspektrums ist der transformierte Hamiltonoperator $\widetilde{H}$ (siehe Gleichung (4.13) auf Seite 82), sowie die Vertauschungsrelationen (4.14) auf Seite 82.

In der Näherung S1 wird erneut ausgenutzt, dass bei den Polyazenkristallen die relative Frequenzänderung $\Omega_0 = \frac{\Delta\omega_0}{\omega_0}$ sehr klein ist [35,50,135]. Bei den drei hier betrachteten Kristallbeispielen wird wieder ein hypothetischer Frequenzshift wegen $E_0 \approx 0$ angenommen [35]. Damit sind aber die Größen s_0 und c_0 gegenüber d_0 und $\bar{d_0}$ vernachlässigbar klein. Dies wird bei den Vertauschungsrelationen verwendet, wodurch diese sich erheblich vereinfachen:

$$\begin{aligned}
[V_{\mu,n}, V^\dagger_{\sigma,m}] &= V_{\mu,n}V^\dagger_{\sigma,m} - V^\dagger_{\sigma,m}V_{\mu,n} = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} \\
[a_{\mu,n}, a^\dagger_{\sigma,m}] &= a_{\mu,n}a^\dagger_{\sigma,m} - a^\dagger_{\sigma,m}a_{\mu,n} = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[a_{\mu,n}, V_{\sigma,m}] &= a_{\mu,n}V_{\sigma,m} - V_{\sigma,m}a_{\mu,n} \approx d_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V_{\sigma,m} \\
[a^\dagger_{\mu,n}, V_{\sigma,m}] &= a^\dagger_{\mu,n}V_{\sigma,m} - V_{\sigma,m}a^\dagger_{\mu,n} \approx d_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V_{\sigma,m} \\
[a_{\mu,n}, V^\dagger_{\sigma,m}] &= a_{\mu,n}V^\dagger_{\sigma,m} - V^\dagger_{\sigma,m}a_{\mu,n} \approx \bar{d_0}\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V^\dagger_{\sigma,m} \\
[a^\dagger_{\mu,n}, V^\dagger_{\sigma,m}] &= a^\dagger_{\mu,n}V^\dagger_{\sigma,m} - V^\dagger_{\sigma,m}a^\dagger_{\mu,n} \approx \bar{d_0}\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V^\dagger_{\sigma,m}
\end{aligned}$$

$$[a_{\mu,n}, V^\dagger_{\sigma,m}V_{\sigma,m}] = [a^\dagger_{\mu,n}, V^\dagger_{\sigma,m}V_{\sigma,m}] = 0. \tag{4.22}$$

Für die Berechnung der Greensfunktionen werden zunächst die zeitlichen Ableitungen des phononischen Operators $\hat{a}_{\sigma,m}$ und des vibronischen Operators $\hat{V}_{\sigma,m}$ benötigt. Diese sind gegeben durch[8]:

$$\dot{\hat{V}}_{\sigma,m} = -\frac{i}{\hbar}\left\{E_F^{'}\hat{V}_{\sigma,m} + J\delta_{\sigma,1}\left(\hat{V}_{2,m} + \hat{V}_{2,m-1}\right) + J\delta_{\sigma,2}\left(\hat{V}_{1,m} + \hat{V}_{1,m+1}\right) +\right.$$

[8] Bei der zeitlichen Ableitung des phononischen Operators wird nur die Kurzschreibweise aufgeführt, da $\langle 0|\hat{V}^\dagger ... = 0$ ergibt. Somit ist die genaue Form der Operatorfunktion $\hat{g}$ nicht entscheidend, wichtig ist nur, dass der vibronische Erzeugungsoperator in diesem Produnkt an erster Stelle steht. $E_F^{'}$ ist definiert durch $E_F^{'} = \tilde{\tilde{E}}_F + E_1^{'} = E_F + \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2} - \frac{D_0^2}{(1+\Omega_0)^2}\hbar\omega_0 + {E_1}'$ mit ${E_1}' = d_0^2\hbar\omega_2$ und $\omega_2 = \omega_0 + \Delta\omega_0$. Die Größe $E_2^{'}$ ist gegeben durch $E_2^{'} = -d_0\hbar\omega_2$.

$$+\hbar\Delta\omega_0\hat{a}^\dagger_{\sigma,m}\hat{a}_{\sigma,m}\hat{V}_{\sigma,m} + E_2^{'}\left(\hat{a}^\dagger_{\sigma,m} + \hat{a}_{\sigma,m}\right)\hat{V}_{\sigma,m}\Big\} \tag{4.23}$$

$$\dot{\hat{a}}_{\sigma,m} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hbar\omega_0\hat{a}_{\sigma,m} + \hat{V}^\dagger\hat{g}(\hat{a},\hat{a}^\dagger,\hat{V})\right]. \tag{4.24}$$

Die Berechnung der Greensfunktionen läuft genauso ab wie bisher: Die Greensfunktion wird nach der Zeit abgeleitet und die zeitlichen Ableitungen der phononischen und des vibronischen Operators in diese abgeleitete Greensfunktion eingesetzt. Durch eine Laplacetransformation mit $\tilde{\omega} = \omega + i\varepsilon$ erfolgt der Übergang in den Frequenzraum. Multiplikation mit $i\hbar$ und anschließender Fouriertransformation in den reziproken Raum führt dann auf die Anwendung der k-Auswahlregel für periodische Strukturen [184]. Der abschließende Koeffizientenvergleich liefert eine Gleichung für die Greensfunktionen. Begonnen wird mit

$$G^{(0)}_{\underline{\sigma},\mu}(t) = \langle 0\hat{V}_{\underline{\sigma}}X^\dagger_\mu|0\rangle = \langle 0|\hat{V}_{\sigma,m}\sum_n V^\dagger_{\mu,n}|0\rangle.$$

Zur Bestimmung von $G^{(0)}_{\sigma,\mu}(\tilde{\omega};k=0)$ ist die Kenntniss von $G^{(1)}_{\sigma,\mu}(\tilde{\omega};q_1)$ notwendig, wie die Auswertung von $G^{(0)}_{\underline{\sigma},\mu}(t)$ nach den aufgeführten Regeln zeigt. Somit wird dann $G^{(\sigma_1)(1)}_{\sigma,\mu}(t)$ nach diesen behandelt und es zeigt sich, dass zur Bestimmung von $G^{(1)}_{\sigma,\mu}(\tilde{\omega};q_1)$ die Greensfunktion $G^{(2)}_{\sigma,\mu}(\tilde{\omega};q_1,q_2)$ notwendig ist, usw.. Mit den abkürzenden Größen

$$\begin{aligned}
&\rightarrow \quad G^{(0)}_{\sigma,\mu}(\tilde{\omega};k=0) = G^{(0)}_{\sigma,\mu}\\
&\rightarrow \quad G^{(n)}_{\sigma,\mu}(\tilde{\omega};-q_1-...-q_n,q_1,...,q_n) = G^{(n)}_{\sigma,\mu}(q_1,...,q_n)\\
&\rightarrow \quad \frac{1}{N}\sum_{q_i} G^{(n)}_{\sigma,\mu}(q_1,...,q_{i-1},q_i,q_{i+1},...,q_n) = g^{(n)}_{\sigma,\mu}(q_1,...,q_{i-1},q_{i+1},...,q_n)\\
&\rightarrow \quad \frac{1}{N^n}\sum_{q_1,...,q_n} G^{(n)}_{\sigma,\mu}(q_1,...,q_n) = S^{(n)}_{\sigma,\mu}\\
&\rightarrow \quad A_n^{'} = \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - n\hbar\omega_0
\end{aligned} \tag{4.25}$$

ergibt sich dann das folgenden Gleichungssystem für die Greensfunktionen:

$$(0) \rightarrow A_0^{'}G^{(0)}_{\sigma,\mu} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + J(0)\delta_{\sigma,1}G^{(0)}_{2,\mu} + J^*(0)\delta_{\sigma,2}G^{(0)}_{1,\mu} + E_2^{'}S^{(1)}_{\sigma,\mu}$$

$$\begin{aligned}
(1) \rightarrow A_1^{'}G^{(1)}_{\sigma,\mu}(q_1) = {}& J(q_1)\delta_{\sigma,1}G^{(1)}_{2,\mu}(q_1) + J^*(q_1)\delta_{\sigma,2}G^{(1)}_{1,\mu}(q_1) + \hbar\Delta\omega_0 S^{(1)}_{\sigma,\mu} +\\
&+ E_2^{'}G^{(0)}_{\sigma,\mu} + E_2^{'}g^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_1)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
(2) \;\rightarrow\; A_2^{'} G^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2) &= J(q_1+q_2)\delta_{\sigma,1} G^{(2)}_{2,\mu}(q_1,q_2) + J^*(q_1+q_2)\delta_{\sigma,2} G^{(2)}_{1,\mu}(q_1,q_2) + \\
&+ \hbar\Delta\omega_0 \left\{ g^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_1) + g^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_2) \right\} + E_2^{'} \left\{ G^{(1)}_{\sigma,\mu}(q_1) + G^{(1)}_{\sigma,\mu}(q_2) \right\} + \\
&+ E_2^{'} g^{(3)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(3) \;\rightarrow\; A_3^{'} G^{(3)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2,q_3) &= J(q_1+q_2+q_3)\delta_{\sigma,1} G^{(3)}_{2,\mu}(q_1,q_2,q_3) + \\
&+ J^*(q_1+q_2+q_3)\delta_{\sigma,2} G^{(2)}_{1,\mu}(q_1,q_2,q_3) + \\
&+ \hbar\Delta\omega_0 \left\{ g^{(3)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2) + g^{(3)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_3) + g^{(3)}_{\sigma,\mu}(q_2,q_3) \right\} + \\
&+ E_2^{'} \left\{ G^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2) + G^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_3) + G^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_2,q_3) \right\} + \\
&+ E_2^{'} g^{(4)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2,q_3) \\
&\vdots
\end{aligned}
\tag{4.26}
$$

Wie zu sehen ist sind die Phononenwellenzahlen q_i nicht nur implizit in den Greensfunktionen vorhanden, sondern auch explizit in Form der exzitonischen Dispersionsrelationen $J(k) = e^{i\frac{kg}{2}} 2J\cos\left(\frac{kg}{2}\right)$ in den Gleichungen[9]. Dies macht eine analytische Auswertung unmöglich. Für die Auswertung müssen folglich Näherungen gemacht werden. Eine Näherung stellt dabei die dynamsiche Theorie bzw. der dynamische Ansatz von Broude, Rashba und Sheka [37, 40, 41, 44, 187] dar, bei der alle Prozesse, die die Anzahl der internen Phononen ändern, vernachlässigt werden können, solange der Betrag des Exzitonentransfermatrixelements deutlich kleiner ist als die interne Phononenfrequenz. Durch diese Näherung wird nur die dynamische Bewegung der stabilen, wechselwirkenden Quasiteilchen Exziton und Phonon erfasst [37, 122, 187]. Im Absorptionsspektrum tritt dadurch immer ein Zweiteilchenabsorptionsbereich auf, der proprotional zum Exzitonentransfermatrixelement ist. Dieser ergibt sich aus der unabhängigen Propagation von Exziton und Phonon. Daneben kann, muss aber nicht, ein Einteilchenabsorptionsbereich auftreten, der die gemeinsame Bewegung von Exziton und Phonon beschreibt. Dieser hat die Form einer Lorentzkurve. Befinden sich dabei das Exziton und Phonon sogar immer am gleichen Molekül, spricht man von einem molekularen Vibron [37, 71, 72, 122]. Mit Hilfe dieses dynamischen Ansatzes ist es somit möglich, den exzitonschen und einen ausgewählten Phonon-Bereich zu erfassen, aber nicht mehr. Häufig ist dies der 1-Phonon-Bereich, da dieser dem exzitonischen Bereich folgt und auch relativ einfach zu berechnen ist [37, 64, 122]. Eine

[9] g stellt hier die Gitterkonstante dar (siehe (4.4) auf Seite 79).

Erweiterung bzw. Verbesserung der dynamischen Theorie stellt der von Lalov und Zhelyazkov entwickelte dispersive Ansatz [35, 80, 81] dar, welcher auf einer Idee von [42, 43] beruht, und durch den eine gleichzeitige Betrachtung mehrerer Phonon-Bereiche neben dem exzitonischen Bereich ermöglicht wird. Auch hier wird die Kleinheit des Exzitonenbandes gegenüber der intramolekularen Schwingungsfrequenz vorausgesetzt. Die exzitonische Dispersion wird nur in dem interessierenden Phonon-Bereich berücksichtigt, in allen anderen Bereichen kann diese dann wegen $|J| \ll \hbar\omega_0$ vernachlässigt werden, da sich die anderen Phonon-Bereiche von dem betrachteten Bereich um mindestens $\hbar\omega_0$ unterscheiden. Somit können dann die Phononenwellenzahlen nur noch in einer Gleichung explizit auftreten. Trotzdem können mit diesem Ansatz auch die anderen Phonon-Bereiche betrachtet werden. Ein weiterer Vorteil des dispersiven Ansatzes ist, dass an die Kopplung zwischen dem Frenkel Exziton und den intramolekularen Schwingungen keinerlei Bedingungen geknüpft sind. Jede Kopplung, ob schwach, mittel oder stark [45, 188, 189] kann mit diesem Ansatz behandelt werden.

Innerhalb dieser Arbeit werden die Absorptionsspektren mit Hilfe dieses dispersiven Ansatzes von Lalov und Zhelyazkov berechnet.

Es wird nun die Dispersionsrelation in verschiedenen Phonon-Bereichen berücksichtigt.

4.1.3.1 Spektrum ohne Exzitonen Dispersion (OED)

Im Rahmen des dispersiven Ansatzes wird in einem ersten Schritt davon ausgegangen, dass das Exzitonentransfermatrixelement gegenüber $\hbar\omega_0$ so klein ist, dass es bei vorhandener Phononenfrequenz vernachlässigt werden kann. Für das Gleichungssystem (4.26) bedeutet dies, dass alle Dispersionsrelationen vernachlässigt werden können, wenn im gleichen Phonon-Bereich eine Phononenfrequenz ω_0 vorhanden ist, d.h. außer in Gleichung (0)[10] wird in allen Gleichungen jegliche Dispersionsrelation vernachlässigt. Diese Näherung wird als OED Näherung (Ohne Exzitonen Dispersion) bezeichnet:

$$(0) \;\rightarrow\; A_0^{'} G_{\sigma,\mu}^{(0)} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + J(0)\delta_{\sigma,1} G_{2,\mu}^{(0)} + J^*(0)\delta_{\sigma,2} G_{1,\mu}^{(0)} + E_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(1)}$$

[10] In dieser Gleichung ist keine Phononenfrequenz vorhanden, also müssen $J(0)$ und $J^*(0)$ berücksichtigt werden.

$$
\begin{aligned}
(1) \;\rightarrow\; & A_1^{'} G_{\sigma,\mu}^{(1)}(q_1) \approx \hbar\Delta\omega_0 S_{\sigma,\mu}^{(1)} + E_2^{'} G_{\sigma,\mu}^{(0)} + g_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1) \\
(2) \;\rightarrow\; & A_2^{'} G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1,q_2) \approx \hbar\Delta\omega_0 \left\{ g_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1) + g_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_2) \right\} + E_2^{'} \left\{ G_{\sigma,\mu}^{(1)}(q_1) + G_{\sigma,\mu}^{(1)}(q_2) \right\} + \\
& \quad + E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_2) \\
(3) \;\rightarrow\; & A_3^{'} G_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_2,q_3) \approx \hbar\Delta\omega_0 \left\{ g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_2) + g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_3) + g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_2,q_3) \right\} + \\
& \quad + E_2^{'} \left\{ G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1,q_2) + G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1,q_3) + G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_2,q_3) \right\} + \\
& \quad + E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(4)}(q_1,q_2,q_3) \\
& \qquad\qquad \vdots, \qquad\qquad (4.27)
\end{aligned}
$$

Da in der Gleichung (0) der Ausdruck $S_{\sigma,\mu}^{(1)}$ benötigt wird, wird nun die Gleichung (1) mit $\frac{1}{N}$ multipliziert und über alle möglichen q_1 Werte summiert, Gleichung (2) wird mit $\frac{1}{N^2}$ multipliziert und über alle möglichen q_1 und q_2 Werte summiert, usw.. Daraus resultiert das Gleichungssystem

$$
\begin{aligned}
(0) \;\rightarrow\; & A_0^{'} G_{\sigma,\mu}^{(0)} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + J(0)\delta_{\sigma,1} G_{2,\mu}^{(0)} + J^*(0)\delta_{\sigma,2} G_{1,\mu}^{(0)} + E_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(1)} \\
(1) \;\rightarrow\; & \left[A_1^{'} - \hbar\Delta\omega_0 \right] S_{\sigma,\mu}^{(1)} = E_2^{'} G_{\sigma,\mu}^{(0)} + E_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(2)} \\
(2) \;\rightarrow\; & \left[A_2^{'} - 2\hbar\Delta\omega_0 \right] S_{\sigma,\mu}^{(2)} = 2E_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(1)} + E_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(3)} \\
(3) \;\rightarrow\; & \left[A_3^{'} - 3\hbar\Delta\omega_0 \right] S_{\sigma,\mu}^{(2)} = 3E_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(2)} + E_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(4)} \\
& \qquad\qquad \vdots, \qquad\qquad (4.28)
\end{aligned}
$$

welches kompakt durch

$$
\begin{aligned}
(0) \;\rightarrow\; & A_0^{'} G_{\sigma,\mu}^{(0)} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + J(0)\delta_{\sigma,1} G_{2,\mu}^{(0)} + J^*(0)\delta_{\sigma,2} G_{1,\mu}^{(0)} + E_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(1)} \\
(n) \;\rightarrow\; & \left[A_n^{'} - n\hbar\Delta\omega_0 \right] S_{\sigma,\mu}^{(n)} = nE_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(n-1)} + E_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(n+1)} \qquad \text{für } n \geq 1
\end{aligned}
\qquad (4.29)
$$

dargestellt werden kann. Hierbei muss beachtet werden, dass gilt: $S^{(0)}_{\sigma,\mu} = G^{(0)}_{\sigma,\mu}$.

Für $n \geq 1$ kann das Gleichungssystem (4.29) durch den Ansatz

$$S^{(n)}_{\sigma,\mu} = R_n S^{(n-1)}_{\sigma,\mu} \quad \rightarrow \quad S^{(n+1)}_{\sigma,\mu} = R_{n+1} S^{(n)}_{\sigma,\mu} \tag{4.30}$$

gelöst werden, indem $S^{(n+1)}_{\sigma,\mu}$ in die (n)-te Gleichung eingesetzt wird. Dadurch erhält man die Rekursionsformel

$$S^{(n)}_{\sigma,\mu} = \underbrace{\frac{nE_2^{'}}{A_n^{'} - n\hbar\Delta\omega_0 - E_2^{'}R_{n+1}}}_{=R_n} S^{(n-1)}_{\sigma,\mu}. \tag{4.31}$$

Insbesondere lässt sich $S^{(1)}_{\sigma,\mu}$ darstellen durch $S^{(1)}_{\sigma,\mu} = R_1 G^{(0)}_{\sigma,\mu}$. Dies wird in die (0)-te Gleichung von (4.29) eingesetzt und man bekommt eine Gleichung für die Greensfunktionen $G^{(0)}_{\sigma,\mu}$ mit

$$(0) \rightarrow \left[A_0^{'} - E_2^{'}R_1\right] G^{(0)}_{\sigma,\mu} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + J(0)\delta_{\sigma,1}G^{(0)}_{2,\mu} + J^*(0)\delta_{\sigma,2}G^{(0)}_{1,\mu}.$$

Insgesamt hat man es mit vier Gleichungen zu tun ($\sigma, \mu = 1, 2$), bei denen jeweils zwei miteinander gekoppelt sind:

$$\begin{aligned}
\left[A_0^{'} - E_2^{'}R_1\right] G^{(0)}_{1,1} - J(0)G^{(0)}_{2,1} &= i\hbar \\
\left[A_0^{'} - E_2^{'}R_1\right] G^{(0)}_{2,1} - J^*(0)G^{(0)}_{1,1} &= 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left[A_0^{'} - E_2^{'}R_1\right] G^{(0)}_{2,2} - J^*(0)G^{(0)}_{1,2} &= i\hbar \\
\left[A_0^{'} - E_2^{'}R_1\right] G^{(0)}_{1,2} - J(0)G^{(0)}_{2,2} &= 0.
\end{aligned}$$

Daraus ergeben sich nach elementaren Umformungen die folgenden Greensfunktionen:

$$\begin{aligned}
G^{(0)}_{1,1}(\tilde{\omega}; k = 0) = G^{(0)}_{2,2}(\tilde{\omega}; k = 0) &= i\hbar\frac{A_0^{'} - E_2^{'}R_1}{(A_0^{'} - E_2^{'}R_1)^2 - |J(0)|^2} \\
G^{(0)}_{1,2}(\tilde{\omega}; k = 0) &= i\hbar\frac{J(0)}{(A_0^{'} - E_2^{'}R_1)^2 - |J(0)|^2} \\
G^{(0)}_{2,1}(\tilde{\omega}; k = 0) &= i\hbar\frac{J^*(0)}{(A_0^{'} - E_2^{'}R_1)^2 - |J(0)|^2}
\end{aligned} \tag{4.32}$$

und somit die lineare Suszeptibilität

$$\boxed{\begin{aligned}\chi_{xx}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{l}\cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{2}{A_0^{'} - E_2^{'}R_1 - 2J}\right\} \\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{l}\sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{2}{A_0^{'} - E_2^{'}R_1 + 2J}\right\}.\end{aligned}} \tag{4.33}$$

Dabei ist A eine dimensionsbehaftete Konstante und l die Länge, die ein Molekül in der Elementarzelle bzw. Elementarlänge einnimmt. $A_0^{'}$ ergibt sich aus $A_n^{'} = \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - n\hbar\omega_0$ und R_1 erhält man aus der Rekursionsformel

$$R_n = \frac{nE_2^{'}}{A_n^{'} - n\hbar\Delta\omega_0 - E_2^{'}R_{n+1}}. \tag{4.34}$$

Bei der numerischen Berechnung wurden $\frac{Ap_F^2}{l}$ und $\hbar$ auf 1 gesetzt und für ε wurde der Wert 0.001eV verwendet. Ansonsten wurden die in den Tabellen 2.3 und 2.4 auf den Seiten 26 und 28 zusammengefassten Daten benutzt. Der Abbruch der Rekursionsformel für R_n erfolgt bei $n = 50$[11]. Wie in dieser Arbeit üblich, wurden die Spektren so verschoben, dass der exzitonische Peak bei der lokalen Anregungsenergie der Moleküle zum Liegen kommt. Da aber die (xx)- und die (yy)-Absorptionsspektren nicht mehr die Peaks an den gleichen Stellen aufweisen[12], wurde die Reihenfolge so gewählt, wie sie im Experiment auftreten, d.h. der exzitonische Peak des (yy)-Spektrums wird so verschoben, dass dieser auf der lokalen Anregungsenergie zum Liegen kommt. Dies geschieht, indem E_F als Parameter genutzt wird. Der Wert für E_F wird dann auch bei der Bestimmung des (xx)-Spektrums verwendet.

In den Abbildungen 4.2 und 4.3 auf den Seiten 93 und 94 befinden sich die linearen Absorptionsspektren einer Anthrazen- und Tetrazenmolekülkette in

[11] Abgebrochen werden kann dann, wenn sich beim Schritt von R_{n+1} auf R_n in jenem Teil des Spektrums, welches beoabachtet wird (hier: vom exzitonischen bis 6-Phonon-Bereich), das Spektrum nicht ändert. Die numerischen Auswertungen haben gezeigt, dass dies bereits ab $n = 15$ der Fall ist.

[12] Dies ist an der dielektrischen Suszeptibilität (4.33) zu sehen, da es für beide Polarisationen unterschiedliche Funktionen sind. Bei einem Molekül pro Elementarzelle unterscheiden sich die (xx)- und die (yy)-Spektren nur in der Intesität, die Peaks sind für beide Polarisationen immer an der gleichen Stelle. Dies ist nun nicht mehr der Fall.

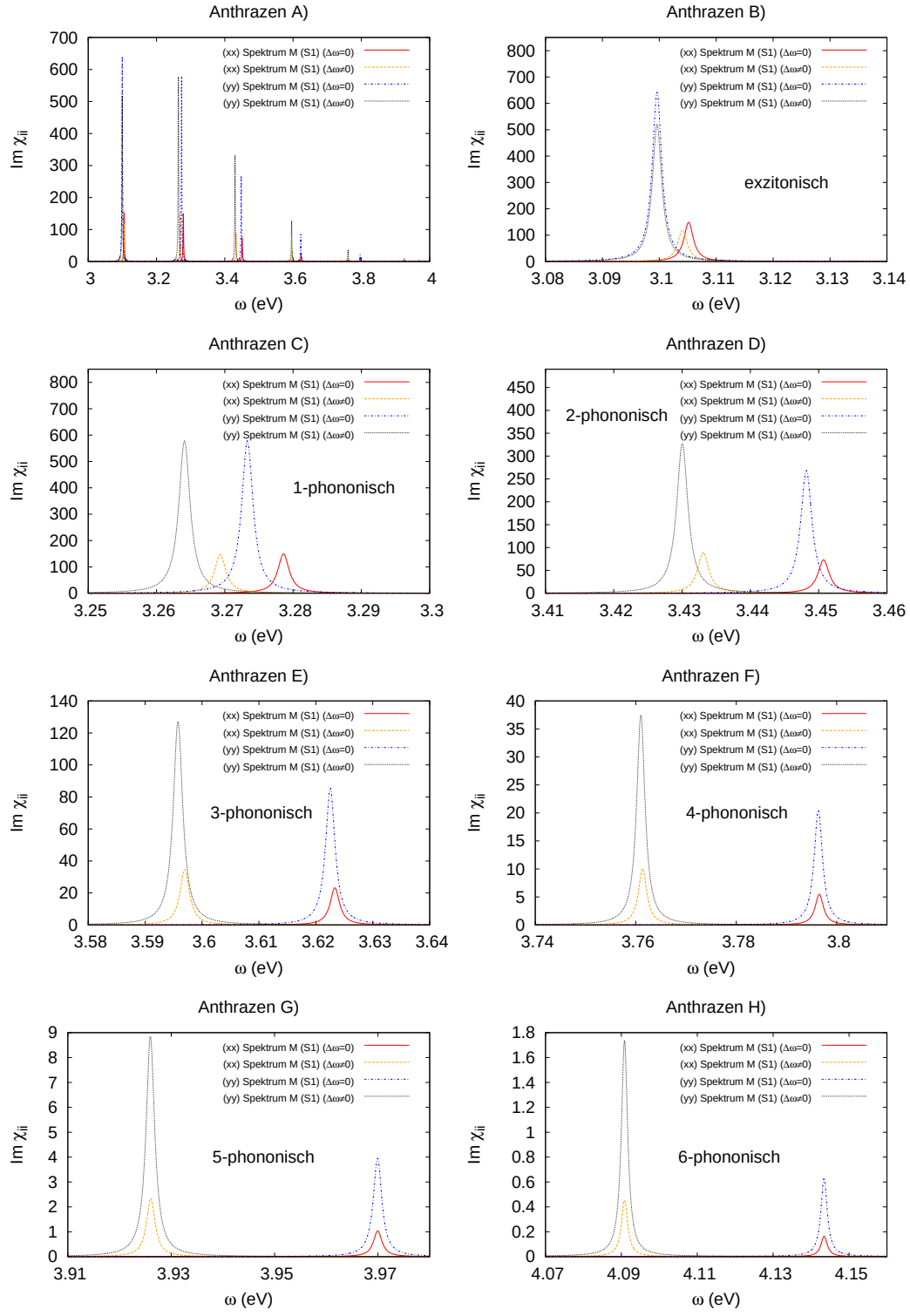


Abbildung 4.2: *Lineare Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle für das Modell σ, sowie einer internen Phononmode (1M) in der S1, OED Näherung mit dem Exzitonentransfermatrixelement M: (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

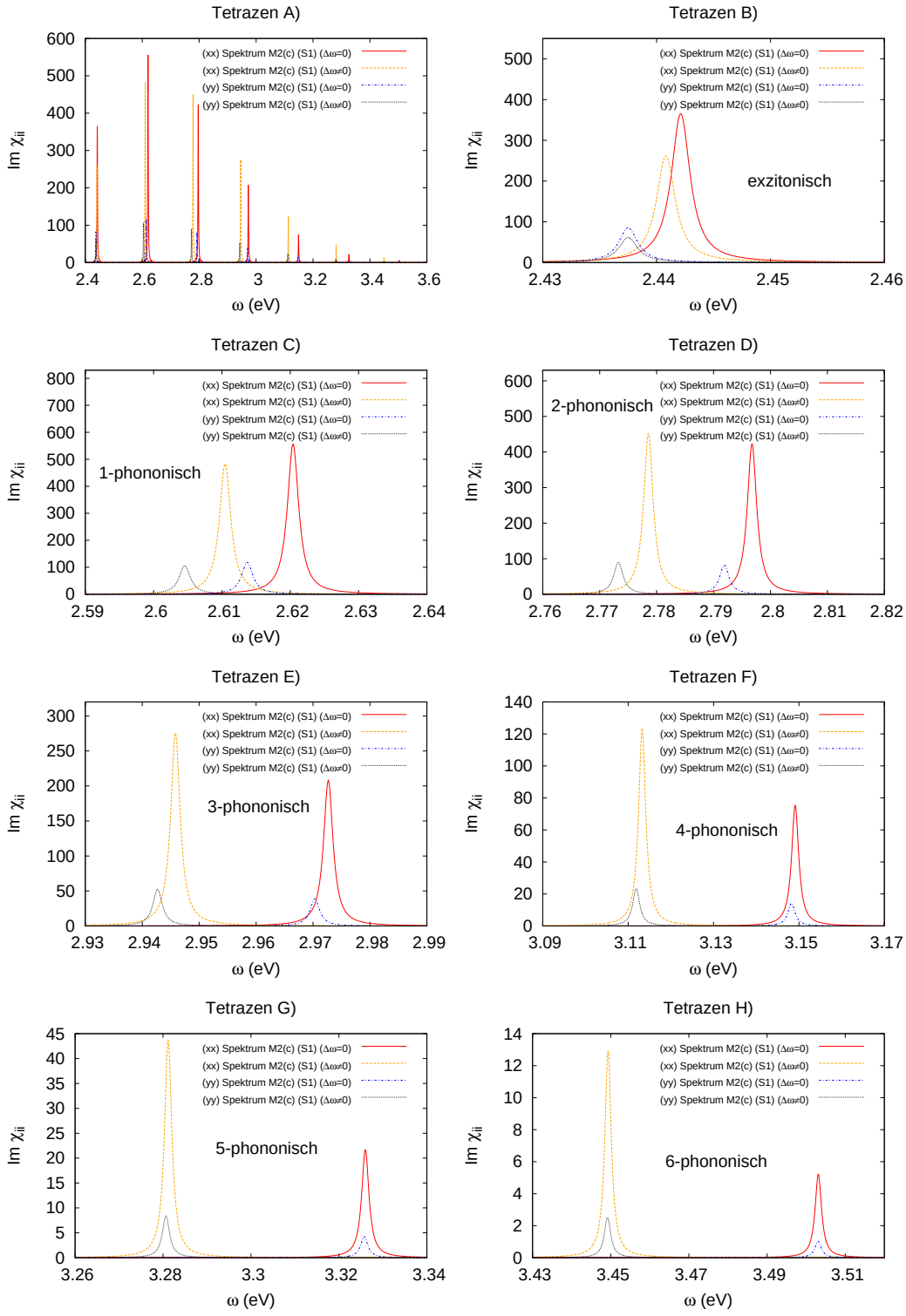


Abbildung 4.3: *Lineare Absorptionsspektren einer Tetrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle für das Modell σ, sowie einer internen Phononmode (1M) in der S1, OED Näherung mit dem Exzitonentransfermatrixelement $M_2 = 0.00987eV$ (Fall c)): (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

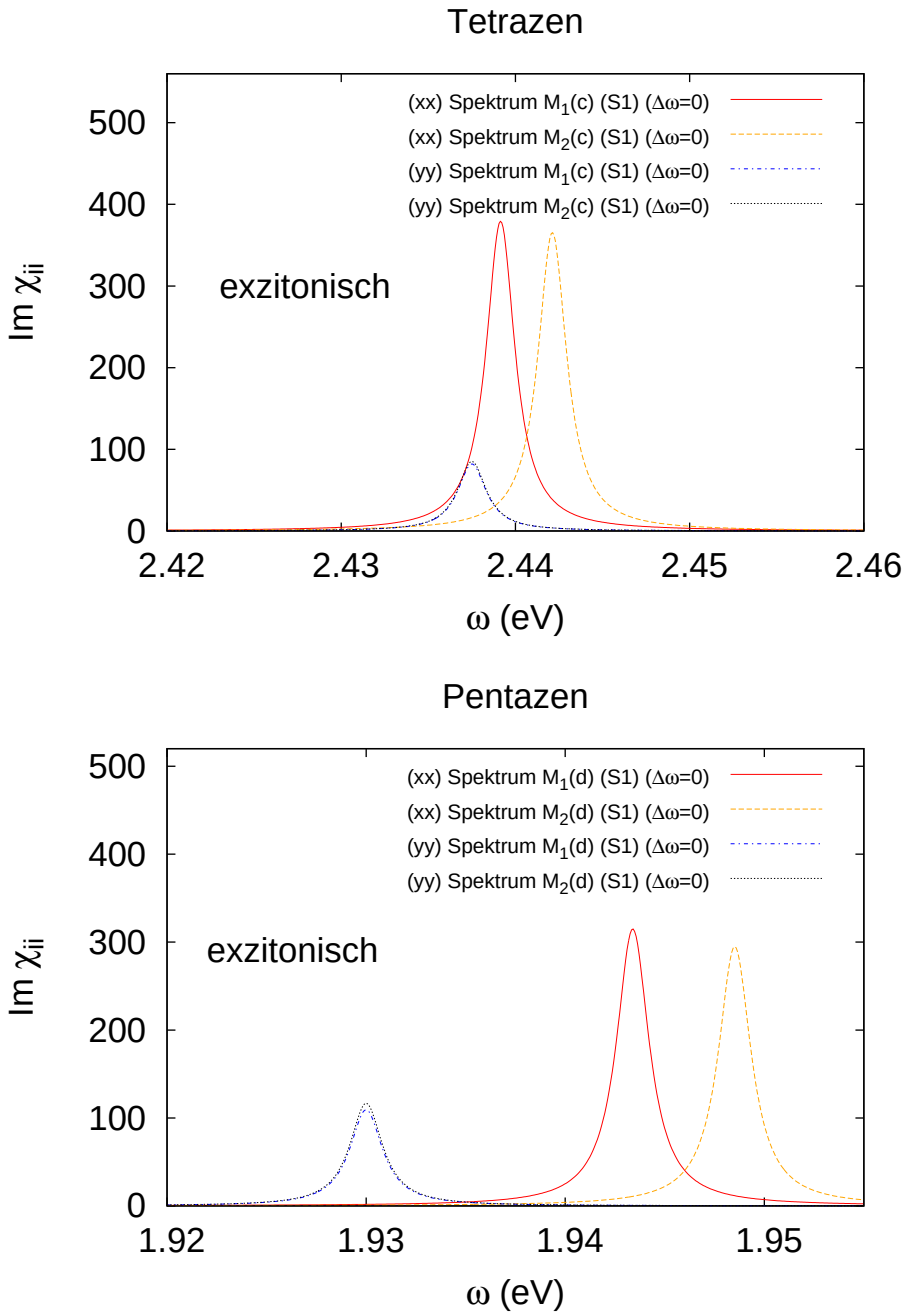


Abbildung 4.4: *Exzitonische Bereiche einer linearen Tetrazen- und Pentazenkette in der S1, OED Näherung für die beiden Spektren mit den verschiedenen Exzitonentransfermatrixelementen M_1 und M_2. Verwendet wurde das Modell σ. Die Differenz der Peaklagen in den beiden (xx)-Absorptionsspektren ergibt $\frac{M_2-M_1}{2}$.*

dieser OED Näherung. Alle Spektren der drei Kristalle sind sich sehr ähnlich, da auch ihre Werte sich ähneln. Alle Peaks besitzen Lorentzformen mit einer Breite von 2ε, die Intensitäten werden mit größer werdendem n in den n-Phonon-Bereichen immer kleiner und die Peaks mit vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung sind gegenüber jenen ohne quadratische Kopplung nach links, also zu niederen Energien verschoben. Bei Tetrazen und Pentazen gibt es aufgrund der triklinen Kristallstruktur im 3-dimensionalen Kristall in der (ab)-Ebene zwei lineare Ketten mit den Transfermatrixelementen $J_1 = \frac{M_1}{2}$ und $J_2 = \frac{M_2}{2}$. Die Differenz $\frac{M_2 - M_1}{2}$ findet sich auch in den Spektren. Sie ergibt sich als Abstand der Peaks im exzitonischen Bereich in den (xx)-Absorptionsspektren für die beiden Transfermatrixelementen (siehe Abbildung 4.4 auf der vorherigen Seite).

Ebenfalls auffallend ist, dass sowohl für Anthrazen, wie auch für Tetrazen und Pentazen beide Davydov-Komponenten nur jeweils in einer Polarisation vorhanden sind. Im 2-dimensionalen Modell trifft dies nur auf Anthrazen zu.

4.1.3.2 Spektrum mit Exzitonen Dispersion im 1-Phonon-Bereich ($\mathbf{MED_1}$)

Von Interesse ist nun der 1-Phonon-Bereich. In diesem Bereich wird die Dispersionsrelation beibehalten. In allen anderen Bereichen kann diese vernachlässigt werden, da in den höheren n-Phonon-Bereichen auch n Phononen der Frequenz ω_0 vorhanden sind. Dementsprechend kann in diesen höheren Bereichen auch die Dispersionsrelation des Exzitons wegen der Beziehung $\hbar\omega_0 \gg J$ außer Acht gelassen werden. Für das Gleichungssystem (4.26) auf Seite 88 bedeutet dies, dass in der Gleichung (1) die exzitonische Dispersionsrelation beibehalten wird, in allen anderen höheren Gleichungen wird diese dagegen nicht in Betracht gezogen. Mit dieser Näherung, die im Folgenden als MED_1 Näherung (Mit Exzitonen Dispersion im 1-Phonon-Bereich) bezeichnet wird, ist das Gleichungssystem nun lösbar:

$$(0) \;\rightarrow\; A_0^{'} G^{(0)}_{\sigma,\mu} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + J(0)\delta_{\sigma,1} G^{(0)}_{2,\mu} + J^*(0)\delta_{\sigma,2} G^{(0)}_{1,\mu} + E_2^{'} S^{(1)}_{\sigma,\mu}$$

$$\begin{aligned}(1) \;\rightarrow\; A_1^{'} G^{(1)}_{\sigma,\mu}(q_1) = {} & J(q_1)\delta_{\sigma,1} G^{(1)}_{2,\mu}(q_1) + J^*(q_1)\delta_{\sigma,2} G^{(1)}_{1,\mu}(q_1) + \hbar\Delta\omega_0 S^{(1)}_{\sigma,\mu} + \\ & + E_2^{'} G^{(0)}_{\sigma,\mu} + g^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_1)\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
(2) \;\rightarrow\; & A_2^{'} G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1,q_2) \approx \hbar\Delta\omega_0 \left\{ g_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1) + g_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_2) \right\} + E_2^{'} \left\{ G_{\sigma,\mu}^{(1)}(q_1) + G_{\sigma,\mu}^{(1)}(q_2) \right\} + \\
& + E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_2) \\
\\
(3) \;\rightarrow\; & A_3^{'} G_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_2,q_3) \approx \hbar\Delta\omega_0 \left\{ g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_2) + g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_3) + g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_2,q_3) \right\} + \\
& + E_2^{'} \left\{ G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1,q_2) + G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1,q_3) + G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_2,q_3) \right\} + \\
& + E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(4)}(q_1,q_2,q_3) \\
\\
& \vdots \qquad\qquad (4.35)
\end{aligned}
$$

Zudem gilt für $n = 2, 3, \cdots$ die Beziehung

$$
S_{\sigma,\mu}^{(n)} = R_n S_{\sigma,\mu}^{(n-1)} \quad \text{mit} \quad R_n = \frac{n E_2^{'}}{A_n^{'} - n\hbar\Delta\omega_0 - E_2^{'} R_{n+1}}, \qquad (4.36)
$$

die man erhält, wenn ab der Gleichung (2) des Gleichungssystems (4.35) über alle in den Gleichungen vorhandenen Phononenwellenvektoren, die ja nur mehr implizit in den Greensfunktionen vorhanden sind, aufsummiert werden und mit dem Ansatz (4.36) löst.

Aus der Gleichung (1) des Gleichungssystems (4.35) wird ersichtlich, dass für die weitere Berechnung auch ein Ausdruck bzw. eine Beziehung für $g_{\sigma,\mu}^{(n)}(q_1)$ benötigt wird. Für diese Funktionen erhält man ein Gleichungssystem, indem die Gleichung (2) des Gleichungssystems (4.35) mit $\frac{1}{N}$ multipliziert und über alle möglichen q_2 Werte summiert wird, die Gleichung (3) mit $\frac{1}{N^2}$ multipliziert und über alle möglichen q_2 und q_3 Werte summiert wird, usw.. Damit liegt dann das System

$$
\begin{aligned}
\left[A_n^{'} - (n-1)\hbar\Delta\omega_0 \right] g_{\sigma,\mu}^{(n-1)}(q_1) = {} & (n-1) E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(n-1)}(q_1) + \hbar\Delta\omega_0 S_{\sigma,\mu}^{(n)} + \\
& + E_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(n-1)} + E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(n+1)}(q_1) \quad \text{für} \;\; n \geq 2 \qquad (4.37)
\end{aligned}
$$

vor, welches zu lösen ist, wobei $g_{\sigma,\mu}^{(1)}(q_1) = G_{\sigma,\mu}^{(1)}(q_1)$ entspricht. Dieses Gleichungssystem wird mit Hilfe des Ansatzes

$$
g_{\sigma,\mu}^{(n)}(q_1) = L_n g_{\sigma,\mu}^{(n-1)}(q_1) + (R_n - L_n)\, S_{\sigma,\mu}^{(n-1)} \qquad (4.38)
$$

$$
\text{sowie} \quad R_n = \frac{n E_2^{'}}{A_n^{'} - n\hbar\Delta\omega_0 - E_2^{'} R_{n+1}}
$$

$$\text{und} \quad L_n = \frac{(n-1)E_2^{'}}{A_n^{'} - (n-1)\hbar\Delta\omega_0 - E_2^{'}L_{n+1}}$$

gelöst.

Damit erhält man aber auch die gesuchte Beziehung von $g^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_1)$. Mit

$$g^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_1) = L_2 G^{(1)}_{\sigma,\mu}(q_1) + (R_2 - L_2)\, S^{(1)}_{\sigma,\mu}$$

wird aus Gleichung (1)

$$\begin{aligned}\left[A_1^{'} - E_2^{'}L_2\right] G^{(1)}_{\sigma,\mu}(q_1) &= \delta_{\sigma,1} J(q_1) G^{(1)}_{2,\mu}(q_1) + \delta_{\sigma,2} J^*(q_1) G^{(1)}_{1,\mu}(q_1) + \\ &= E_2^{'} G^{(0)}_{\sigma,\mu} + \underbrace{\left[\hbar\Delta\omega_0 + E_2^{'}\,(R_2 - L_2)\right]}_{=\alpha_1} S^{(1)}_{\sigma,\mu}. \end{aligned} \tag{4.39}$$

Daraus muss nun die Greensfunktion $G^{(1)}_{\sigma,\mu}(q_1)$ berechnet werden. Durch Einsetzen von $\sigma, \mu = 1, 2$ erhält man je zwei gekoppelte Gleichungen, die als System I und II bezeichnet werden:

System I:

$$\begin{aligned}\left[A_1^{'} - E_2^{'}L_2\right] G^{(1)}_{1,1}(q_1) &= J(q_1) G^{(1)}_{2,1}(q_1) + E_2^{'} G^{(0)}_{1,1} + \alpha_1 S^{(1)}_{1,1} \\ \left[A_1^{'} - E_2^{'}L_2\right] G^{(1)}_{2,1}(q_1) &= J^*(q_1) G^{(1)}_{1,1}(q_1) + E_2^{'} G^{(0)}_{2,1} + \alpha_1 S^{(1)}_{2,1}\end{aligned} \tag{4.40}$$

System II:

$$\begin{aligned}\left[A_1^{'} - E_2^{'}L_2\right] G^{(1)}_{2,2}(q_1) &= J^*(q_1) G^{(1)}_{1,2}(q_1) + E_2^{'} G^{(0)}_{2,2} + \alpha_1 S^{(1)}_{2,2} \\ \left[A_1^{'} - E_2^{'}L_2\right] G^{(1)}_{1,2}(q_1) &= J(q_1) G^{(1)}_{2,2}(q_1) + E_2^{'} G^{(0)}_{1,2} + \alpha_1 S^{(1)}_{1,2}\end{aligned} \tag{4.41}$$

Zuerst wird das System I betrachtet: Durch gegenseitiges Einsetzen bekommt man die Ausdrücke

$$\begin{aligned}G^{(1)}_{1,1}(q_1) = &\frac{J(q_1)}{\left(A_1^{'} - E_2^{'}L_2\right)^2 - |J(q_1)|^2} \left[E_2^{'} G^{(0)}_{2,1} + \alpha_1 S^{(1)}_{2,1}\right] + \\ &+ \frac{A_1^{'} - E_2^{'}L_2}{\left(A_1^{'} - E_2^{'}L_2\right)^2 - |J(q_1)|^2} \left[E_2^{'} G^{(0)}_{1,1} + \alpha_1 S^{(1)}_{1,1}\right]\end{aligned}$$

$$G_{2,1}^{(1)}(q_1) = \frac{A_1' - E_2' L_2}{\left(A_1' - E_2' L_2\right)^2 - |J(q_1)|^2} \left[E_2' G_{2,1}^{(0)} + \alpha_1 S_{2,1}^{(1)}\right] + \\ + \frac{J^*(q_1)}{\left(A_1' - E_2' L_2\right)^2 - |J(q_1)|^2} \left[E_2' G_{1,1}^{(0)} + \alpha_1 S_{1,1}^{(1)}\right].$$

Beide Gleichungen werden nun mit $\frac{1}{N}$ multipliziert und anschließend über alle möglichen q_1 Werte innerhalb der 1. Brillouinzone summiert. Dabei treten die Gittersummen

$$\begin{aligned} T_1 &= \frac{1}{N} \sum_{q_1} \frac{J(q_1)}{\left(A_1' - E_2' L_2\right)^2 - |J(q_1)|^2} \\ T_2 &= \frac{1}{N} \sum_{q_1} \frac{J^*(q_1)}{\left(A_1' - E_2' L_2\right)^2 - |J(q_1)|^2} \\ T_3 &= \frac{1}{N} \sum_{q_1} \frac{A_1' - E_2' L_2}{\left(A_1' - E_2' L_2\right)^2 - |J(q_1)|^2} \end{aligned} \tag{4.42}$$

auf, und es ergibt sich das folgende Gleichungssystem für $S_{1,1}^{(1)}$ und $S_{2,1}^{(1)}$

$$\begin{aligned} \left(1 - \alpha_1 T_3\right) S_{1,1}^{(1)} - \alpha_1 T_1 S_{(2,1)}^{(1)} &= E_2' T_3 G_{1,1}^{(0)} + E_2' T_1 G_{2,1}^{(0)} \\ \left(1 - \alpha_1 T_3\right) S_{2,1}^{(1)} - \alpha_1 T_2 S_{(1,1)}^{(1)} &= E_2' T_2 G_{1,1}^{(0)} + E_2' T_3 G_{2,1}^{(0)}, \end{aligned} \tag{4.43}$$

das die Lösung

$$\begin{aligned} S_{1,1}^{(1)} &= \frac{E_2' \left[T_3 + \alpha_1 \left(T_1 T_2 - T_3^2\right)\right]}{\left(1 - \alpha_1 T_3\right)^2 - \alpha_1^2 T_1 T_2} G_{1,1}^{(0)} + \frac{E_2' T_1}{\left(1 - \alpha_1 T_3\right)^2 - \alpha_1^2 T_1 T_2} G_{2,1}^{(0)} \\ S_{2,1}^{(1)} &= \frac{E_2' T_2}{\left(1 - \alpha_1 T_3\right)^2 - \alpha_1^2 T_1 T_2} G_{1,1}^{(0)} + \frac{E_2' \left[T_3 + \alpha_1 \left(T_1 T_2 - T_3^2\right)\right]}{\left(1 - \alpha_1 T_3\right)^2 - \alpha_1^2 T_1 T_2} G_{2,1}^{(0)} \end{aligned} \tag{4.44}$$

besitzt.

Bei der Berechnung des Systems II wird auf gleiche Weise vorgegangen um die Lösungen für $S_{1,2}^{(1)}$ und $S_{2,2}^{(1)}$ aus dem Gleichungssystem (4.41) zu erhalten. An dieser Stelle werden nur mehr die Ergebnisse angegeben:

$$S_{1,2}^{(1)} = \frac{E_2' \left[T_3 + \alpha_1 \left(T_1 T_2 - T_3^2\right)\right]}{\left(1 - \alpha_1 T_3\right)^2 - \alpha_1^2 T_1 T_2} G_{1,2}^{(0)} + \frac{E_2' T_1}{\left(1 - \alpha_1 T_3\right)^2 - \alpha_1^2 T_1 T_2} G_{2,2}^{(0)}$$

$$S^{(1)}_{2,2} = \frac{E_2' T_2}{(1-\alpha_1 T_3)^2 - \alpha_1^2 T_1 T_2} G^{(0)}_{1,2} + \frac{E_2' \left[T_3 + \alpha_1 \left(T_1 T_2 - T_3^2\right)\right]}{(1-\alpha_1 T_3)^2 - \alpha_1^2 T_1 T_2} G^{(0)}_{2,2}. \tag{4.45}$$

Der Übersichtlichkeit halber werden die neuen Größen

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{E_2' T_1}{(1-\alpha_1 T_3)^2 - \alpha_1^2 T_1 T_2} \\ D_2 &= \frac{E_2' T_2}{(1-\alpha_1 T_3)^2 - \alpha_1^2 T_1 T_2} \\ D_3 &= \frac{E_2' \left[T_3 + \alpha_1 \left(T_1 T_2 - T_3^2\right)\right]}{(1-\alpha_1 T_3)^2 - \alpha_1^2 T_1 T_2} \end{aligned} \tag{4.46}$$

eingeführt, wodurch sich die $S^{(1)}_{\sigma,\mu}$ kompakt schreiben lassen als

$$\begin{aligned} S^{(1)}_{1,1} &= D_3 G^{(0)}_{1,1} + D_1 G^{(0)}_{2,1} & \qquad S^{(1)}_{2,2} &= D_2 G^{(0)}_{1,2} + D_3 G^{(0)}_{2,2} \\ S^{(1)}_{2,1} &= D_2 G^{(0)}_{1,1} + D_3 G^{(0)}_{2,1} & \qquad S^{(1)}_{1,2} &= D_3 G^{(0)}_{1,2} + D_1 G^{(0)}_{2,2}. \end{aligned} \tag{4.47}$$

Diese Beziehungen können nun in die Gleichung (0) des Gleichungssystems (4.35) auf Seite 97 eingesetzt werden, um die Greensfunktionen $G^{(0)}_{\sigma,\mu}$ zu bestimmen. Dadurch ergeben sich erneut zwei entkoppelte Gleichungssysteme mit jeweils zwei Gleichungen aus denen sich leicht die Greensfunktionen berechnen lassen:

$$\begin{aligned} G^{(0)}_{1,1}(\tilde{\omega}; k=0) &= G^{(0)}_{2,2}(\tilde{\omega}; k=0) = \\ &= i\hbar \frac{A_0' - E_2' D_3}{\left(A_0' - E_2' D_3\right)^2 - \left(J(0) + E_2' D_1\right)\left(J^*(0) + E_2' D_2\right)} \end{aligned}$$

$$G^{(0)}_{1,2}(\tilde{\omega}; k=0) = i\hbar \frac{J(0) + E_2' D_1}{\left(A_0' - E_2' D_3\right)^2 - \left(J(0) + E_2' D_1\right)\left(J^*(0) + E_2' D_2\right)}$$

$$G^{(0)}_{2,1}(\tilde{\omega}; k=0) = i\hbar \frac{J^*(0) + E_2' D_2}{\left(A_0' - E_2' D_3\right)^2 - \left(J(0) + E_2' D_1\right)\left(J^*(0) + E_2' D_2\right)}. \tag{4.48}$$

Die lineare Suszeptibilität ergibt sich dann als

$$\boxed{\begin{aligned}\chi_{xx}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{l}\cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{2\kappa_3+\kappa_2+\kappa_1}{\kappa_3^2-\kappa_1\kappa_2}\right\}\\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{l}\sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{2\kappa_3-\kappa_2-\kappa_1}{\kappa_3^2-\kappa_1\kappa_2}\right\}\end{aligned}} \tag{4.49}$$

mit

$$\kappa_1 = J(0) + E_2^{'}D_1 \qquad \kappa_2 = J^*(0) + E_2^{'}D_2 \qquad \kappa_3 = A_0^{'} - E_2^{'}D_3.$$

Die numerische Auswertung der Spektren (4.49) erfolgt genauso wie bisher, nur müssen hier zusätzlich die Gittersummen T_i mit $i = 1, 2, 3$ ausgewertet werden. Bei genügend großer Anzahl N von Molekülen in der Kette, können die Summen im thermodynamischen Limes [107, 190–192] in Integrale überführt werden. Diese werden dann mit Hilfe der Trapezregel [193, 194] berechnet, indem die Strecke 2π in 350 gleichgroße Teilstücke zerlegt wird.

In der Abbildung 4.5 auf der nächsten Seite ist das (xx)- und (yy)-Absorptionsspektrum für eine Lineare Anthrazenkette mit und ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung dargestellt. Auf den ersten Blick erkennbar ist wieder die Abnahme der Intensität der Linien mit immer größer werdendem Phonon-Bereich, sowie die Verschiebung der Linien mit quadratischer Kopplung gegenüber den Linien ohne quadratische Kopplung nach links zu kleineren Energien, was wieder eine Folge des negativen Frequenzshifts $\Delta\omega_0$ ist. Im exzitonischen Bereich sind vier Lorentzlinien mit einer Halbwertsbreite von 2ε zu erkennen, und die beiden Linien der (yy)-Spektren liegen genau bei $E_F = 3.099$eV übereinander. Im 1-Phonon-Bereich sind ebenfalls vier Lorentzlinien mit der gleichen Breite wie im exzitonischen Bereich vorhanden, was nur eine Folgerung zulässt: es müssen gebundene Zustände vorliegen. Dies ist bei der Linearen Kette mit einem Molekül pro Elementarzelle nicht der Fall, denn dort existieren für $\Delta\omega_0 = 0$ nur quasigebundene Zustände[13]. Ab dem 2-Phonon-Bereich lassen

[13] Dort trat für $\Delta\omega_0 = 0$ im 1-Phonon-Bereich eine Lorentzkurve auf, die um 40% breiter war als die exzitonische Linie.

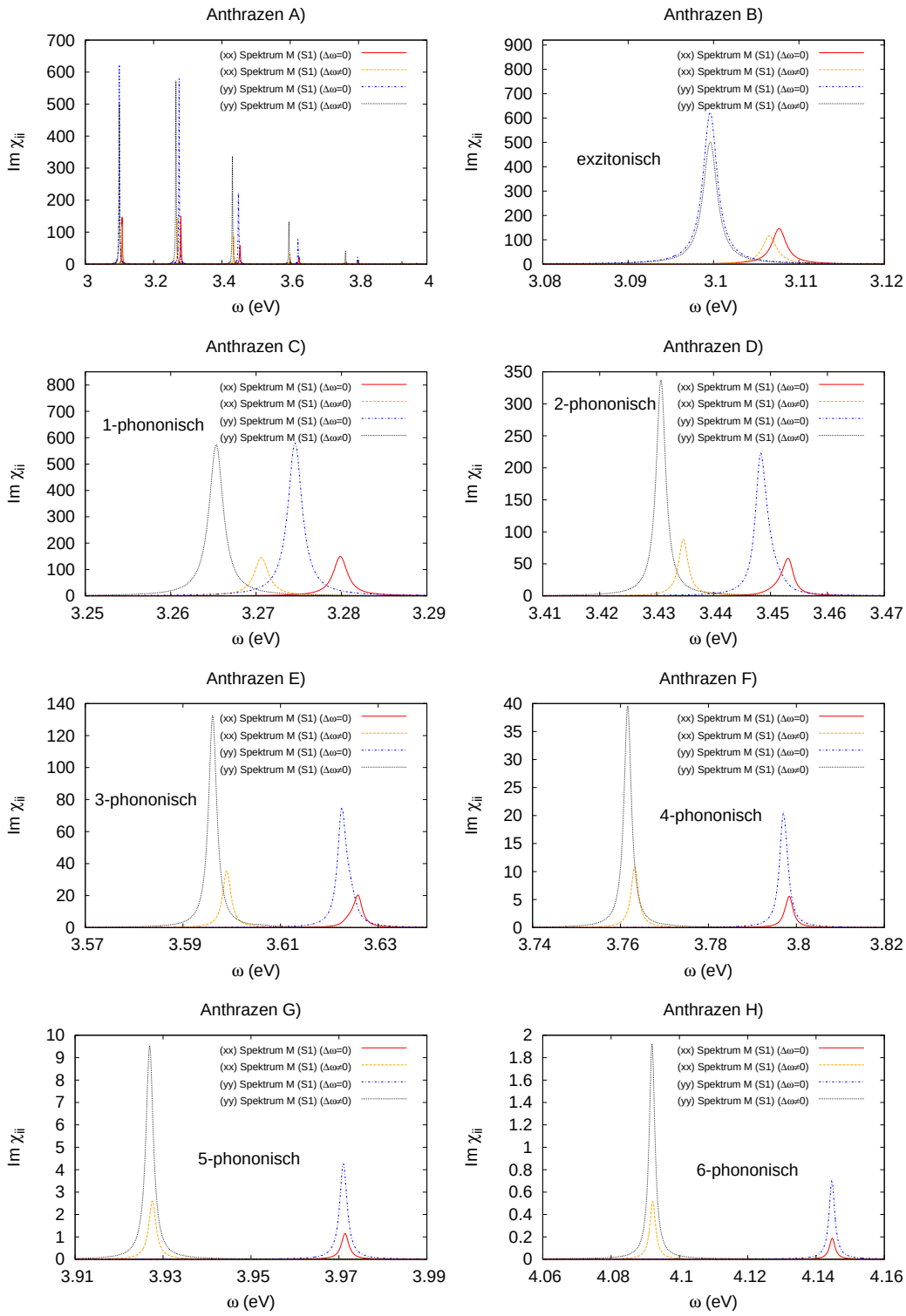


Abbildung 4.5: *Lineare Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung mit dem Exzitonentransfermatrixelement M: (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für ($\Delta\omega_0 = 0$) und ($\Delta\omega_0 \neq 0$). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

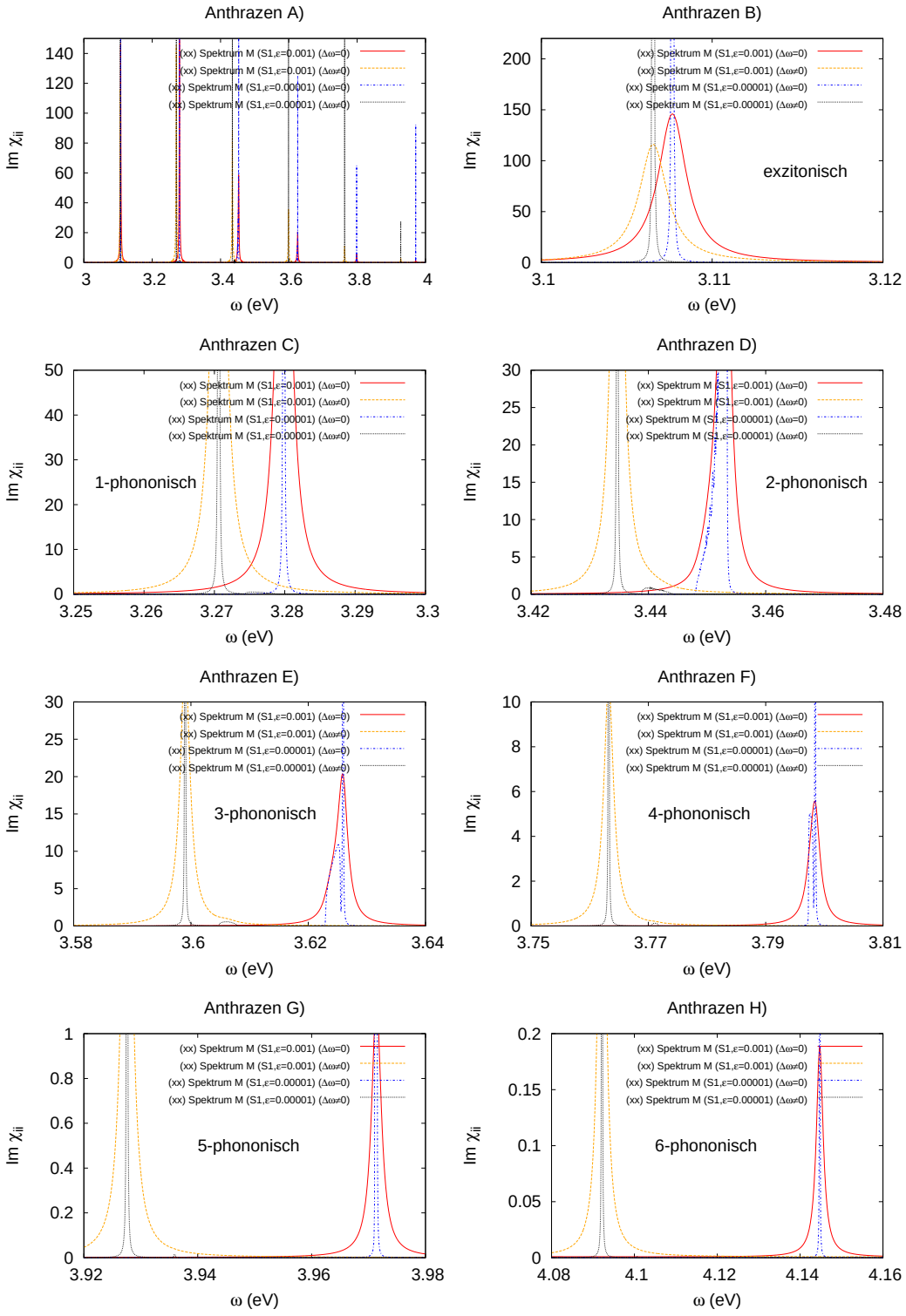


Abbildung 4.6: *MED_1 Nähurng der (xx)-Absorptionsspektren einer Linearen Anthrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt M. Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

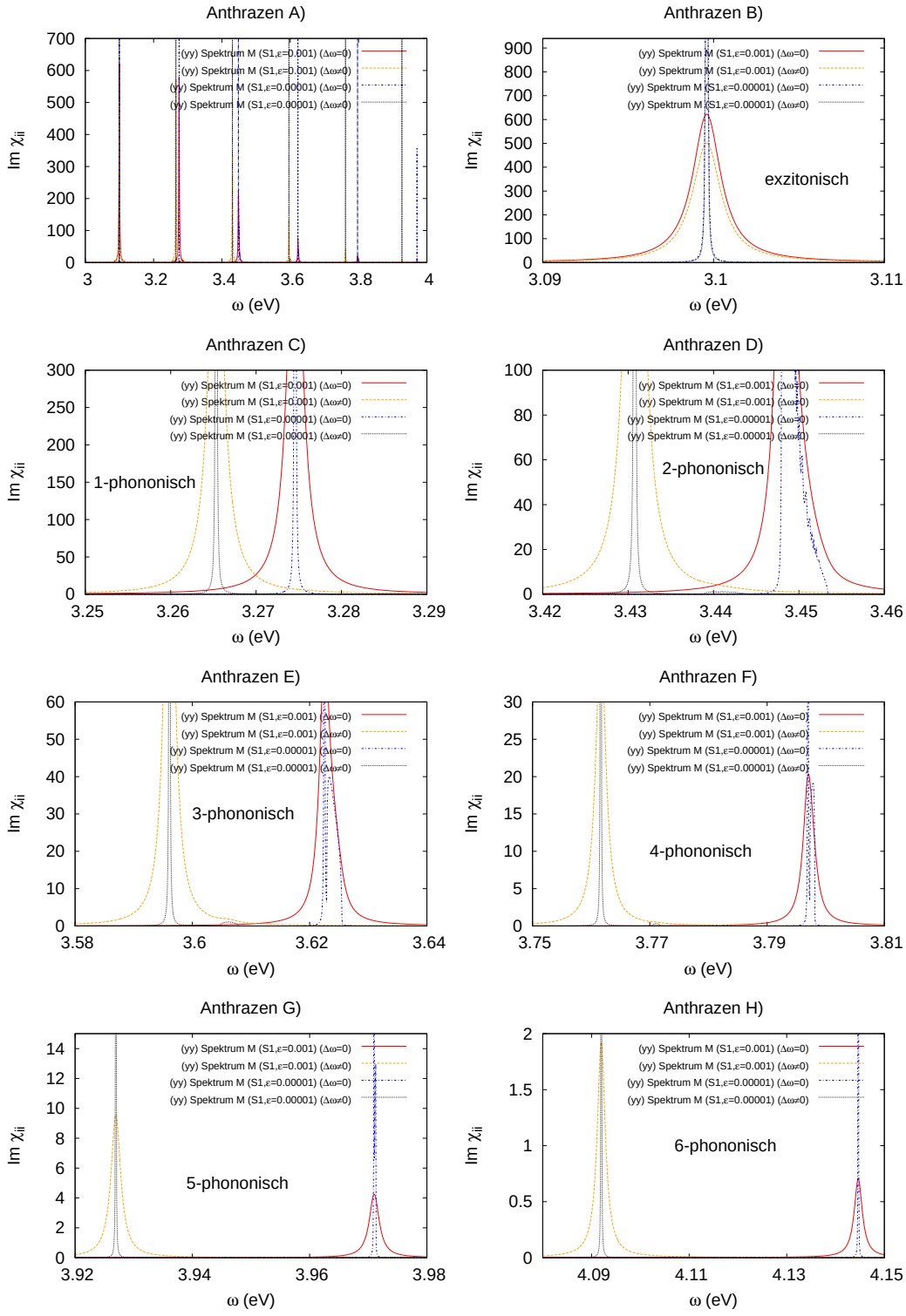


Abbildung 4.7: *MED_1 Nährung der (yy)-Absorptionsspektren einer Linearen Anthrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt M. Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

sich ferner große lokale Maxima erkennen für den Fall ohne quadratische Kopplung, allerdings sind diese Kurven nicht mehr achsensymmetrisch. Die Kurve im (xx)-Spektrum besitzt eine lang einlaufende Flanke, die Kurve im $(yy)-$Spektrum eine deutlich auslaufende Flanke. Mit quadratischer Kopplung ist von Banden noch nichts zu sehen, folglich liegen Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von etwa 2ε vor. Ab dem 3-Phonon-Bereich sind die langen Banden sowohl im Fall $\Delta\omega_0 = 0$, als auch bei $\Delta\omega_0 \neq 0$ zu erkennen. Die Kurven mit quadratischer Kopplung sind nach wie vor symmetrisch, die Kurven ohne quadratische Kopplung weisen klare Schieflagen auf und sind eindeutig als Mehrteilchenabsorptionsbereich wahrnehmbar. Mit größer werdender Anzahl von Phononen werden die Kurven der (xx)-Absorptionsspektren und die der (yy)-Spektren immer weiter ineinander geschoben. Dies ist auf die Näherung MED_1 zurückzuführen, welche die Dispersionsrelation nur im 1-Phonon-Bereich berücksichtigt, und auf die Auswirkung auf die anderen Bereiche. Der Einfluss aber auf den 5-, 6-, usw. Phonon-Bereich wird natürlich immer geringer. Diese Aussagen werden überprüft durch Berechnung der „Stickspektren“, indem die gesamten Spektren auch für $\varepsilon = 0.00001\mathrm{eV}$ berechnet werden. In der Abbildung 4.6 auf Seite 103 ist das (xx)- und in der Abbildung 4.7 auf der vorherigen Seite das (yy)-Spektrum jeweils für $\Delta\omega_i = 0$ und $\Delta\omega_i \neq 0$ abgebildet. Dabei werden die Spektren mit $\varepsilon = 0.001\mathrm{eV}$ mit den Spektren für $\varepsilon = 0.00001\mathrm{eV}$ miteinander verglichen. In den Bildern B) ist der exzitonische Bereich dargestellt, in dem klar nur Lorentzlinien mit einer Halbwertsbreite von 2ε vorhanden sind. Im 1-Phonon-Bereich ergibt sich für das (xx)- und (yy)-Spektrum das gleiche Bild: Mit vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung ist eine Lorentzlinie mit Halbwertsbreite von 2ε erkennbar, der zu einem gebundenen Zustand gehört. Rechts davon ist nach einer Energielücke, die im (yy)-Spektrum größer ist als beim (xx)-Spektrum, noch ein Absorptionsbereich sichtbar, der sehr intensitätsschwach ist. Dabei handelt es sich um den Mehrteilchenabsorptionsbereich. Ohne quadratische Kopplung ist in beiden Spektren nur eine Lorentzlinie mit einer Halbwertsbreite von 2ε vorhanden. Auch im 2-Phonon-Bereich sind sich die Absorptionsbilder im (xx)- und (yy)-Spektrum bis auf zwei Ausnahmen sehr ähnlich. Mit quadratischer Kopplung ist wieder ein Einteilchen- und ein Mehrteilchenabsorptionsbereich erkennbar, wobei die Energielücke zwischen beiden beim (yy)-Spektrum größer ist. Ein weiterer Unterschied ergibt sich bei der Kurve für $\Delta\omega_0 = 0$. In beiden Spektren handelt es sich klar um Mehrteilchenabsorptionsbereiche, da auf einem kleinen Bereich sehr viele „Sticks“ eng aneinander liegen. Bei den korrespondierenden Zuständen handelt es sich um quasigebundene Zustände. Beim (xx)-Spektrum gewinnt man den Eindruck, dass der rechte Rand des Mehrteilchenabsorptionsbereiches plötzlich endet, und alle „Sticks“ sich mit kleiner werdender Intensität links davon befinden.

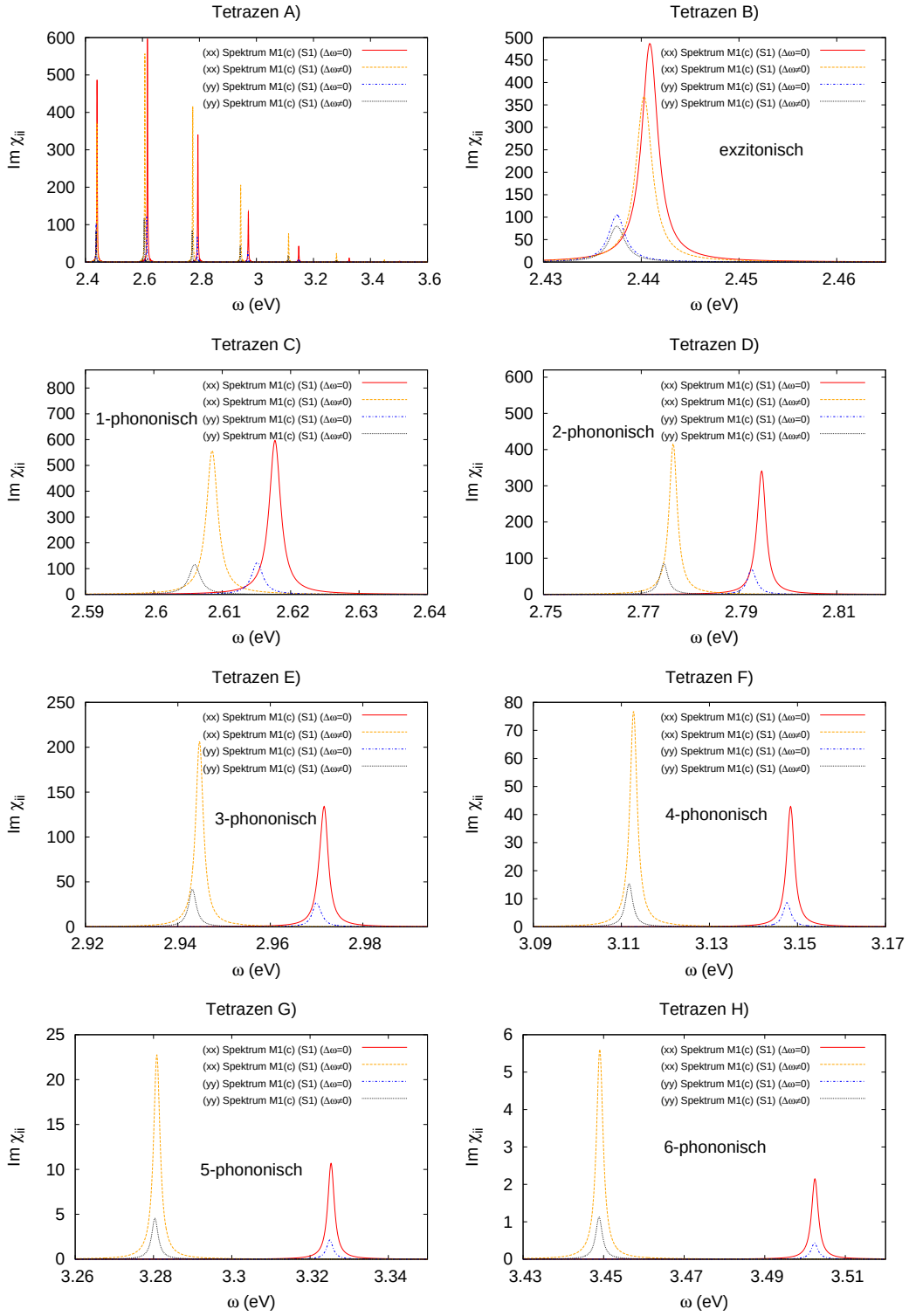


Abbildung 4.8: *Lineare Absorptionsspektren einer Tetrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung mit dem Exzitonentransfermatrixelement $M_1 = 0.00352eV$ (Fall c)): (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

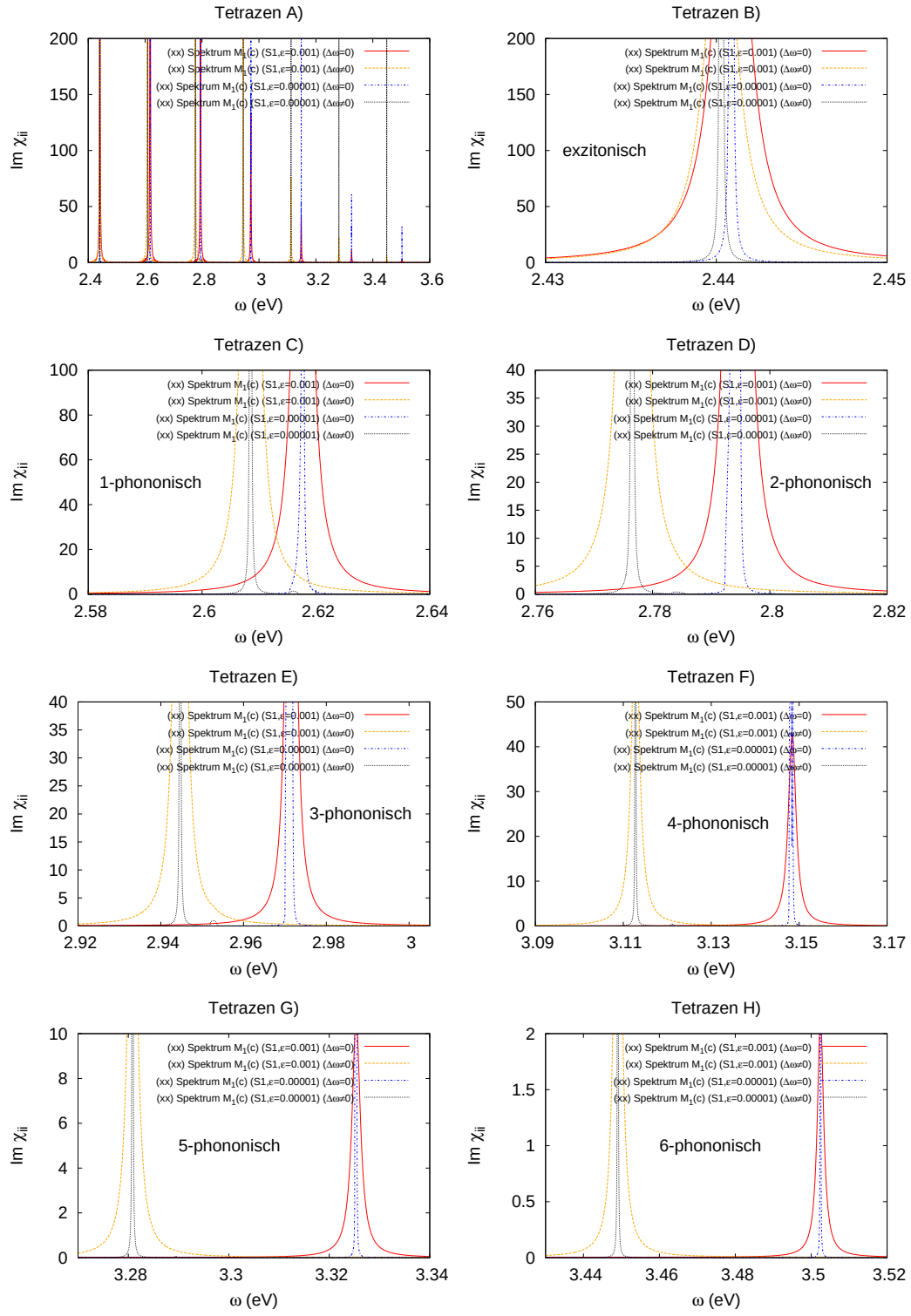


Abbildung 4.9: *MED_1 Nähurng der (xx)-Absorptionsspektren einer Linearen Tetrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_1 = 0.00352eV$ (Fall c)). Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

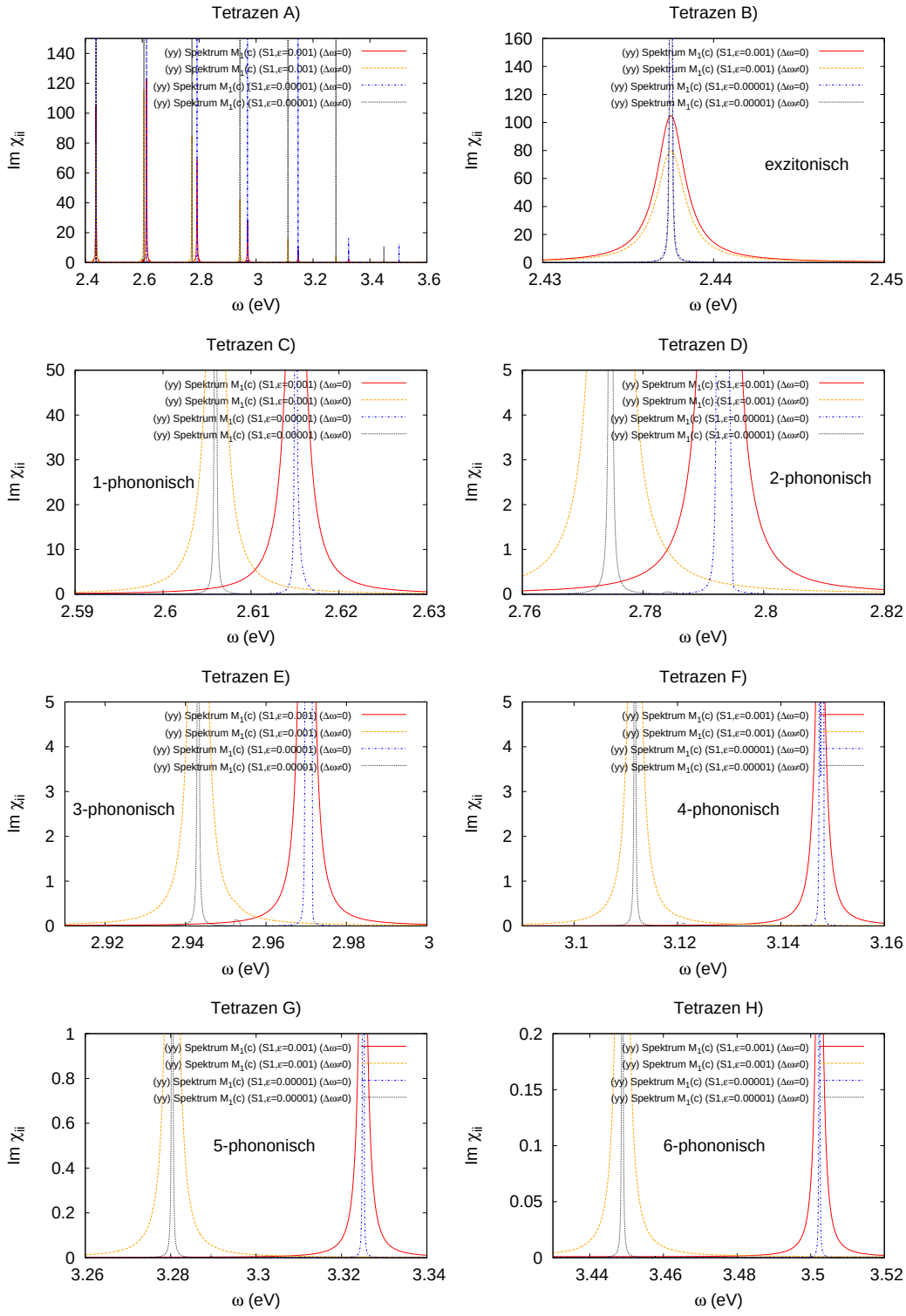


Abbildung 4.10: *MED_1 Nährung der (yy)-Absorptionsspektren einer Linearen Tetrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_1 = 0.00352eV$ (Fall c)). Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

Dies erklärt auch für das Spektrum mit $\varepsilon = 0.001$eV die etwas breitere linke Flanke. Beim (yy)-Spektrum ist dies genau umgekehrt der Fall. Dort ist für $\varepsilon = 0.001$eV die rechte Flanke etwas breiter. Im 3-Phonon-Bereich (Bilder E)) ändert sich für $\Delta\omega_0 \neq 0$ nicht viel, es gibt einen Ein- und Mehrteilchenabsorptionsbereich, die durch eine Energielücke voneinander getrennt sind, die im (yy)-Spektrum immer noch größer ist als im (xx)-Spektrum. Der Zweiteilchenbereich ist von der Intensität her gesehen und von der Breite noch kleiner als im Vergleich zum 2-Phonon-Bereich. Ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung erscheint nun ebenfalls ein Lorentzpeak mit einer Halbwertsbreite von 2ε, an die sich - durch eine sehr kleine Lücke - ein Mehrteilchenabsorptionsbereich anschließt. Beim (xx)-Spektrum liegt dieser Zweiteilchenbereich links und beim (yy)-Spektrum rechts vom Einteilchenbereich. Beim 4-Phonon-Bereich hat sich im Vergleich zum 3-Phonon-Bereich nicht viel geändert. Die Situation ist die gleiche geblieben, nur die Intensitäten und die Breiten der Mehrteilchenabsorptionsbereiche werden kleiner. Für $\Delta\omega_0 = 0$ hat man den Eindruck, dass sich der Mehrteilchenabsorptionsbereich noch näher beim Einteilchenabsorptionsbereich befindet. Diese Tendenz ist auch im 5- und 6-Phonon-Bereich zu beobachten. Ein Mehrteilchenabsorptionsbereich ist nicht mehr erkennbar. Für $\Delta\omega_0 \neq 0$ ist die Intensität verschwindend klein, und für $\Delta\omega_0 = 0$ hat sich der Mehrteilchenabsorptionsbereich so verengt und ist dem Einteilchenbereich so nahe gerückt, dass zwischen beiden nicht mehr unterschieden werden kann.

In der Abbildung 4.8 auf Seite 106 ist das lineare Absorptionsspektrum einer Tetrazenmolekülkette mit dem Exzitontransfermatrixelement $M_1 = 0.00352$eV (Fall c)) abgebildet. Auch hier erkennt man ab dem 1-Phonon-Bereich die Abnahme der Intensität der Linien mit größer werdendem Phonon-Bereich, sowie die Verschiebung des Spektrums mit quadratischer Kopplung nach links. Ferner sind in jedem Bereich stets vier Lorentzkurven zu erkennen, Banden oder asymmetrische Kurven sind nicht zu sehen. Im exzitonischen Bereich sowie im 1- und 2-Phonon-Bereich haben diese Kurven stets die Halbwertsbreite von 2ε und weisen damit auf gebundene Zustände hin. Erst ab dem 3-Phonon-Bereich werden die Kurven ohne quadratische Kopplung etwas breiter, wobei die Kurve im (yy)-Spektrum (etwa 0.0026eV) breiter ist als jene im (xx)-Spektrum (etwa 0.0023eV). Dies weist auf quasigebundene Zustände hin. Auch hier werden die Peaks des (xx)- und (yy)-Spektrums mit größer werdender Phononenanzahl ineinander geschoben. Insgesamt kommt dieses Spektrum in dieser Form nur durch das doch sehr kleine Transfermatrixelement von $M_1 = 0.00352$eV zustande. Mit Zunahme von M_i ändert sich das Spektrum und es treten deutlich erkennbare Mehrteilchenabsorptionsbereiche auf. Betrachtet man die Spektren, die für $\varepsilon = 0.00001$eV ((xx)- Spektrum in der Abbildung 4.9 auf Seite 107

und (yy)-Spektrum in der Abbildung 4.10 auf Seite 108), so lassen sich einige Unterschiede erkennen. Der erste Unterschied ergibt sich im 1-Phonon-Bereich ohne quadratische Kopplung. Sowohl im (xx)- als auch (yy)-Spektrum ergibt sich für $\varepsilon = 0.00001\text{eV}$ eine Lorentzlinie mit 2ε, allerdings ist im (xx)-Spektrum deren linke Flanke und im (yy)-Spektrum deren rechte Flanke ein wenig größer und breiter als die andere. Dies würde bedeuten, dass sich gleich ein Mehrteilchenabsorptionsbereich entweder durch eine sehr kleine Energielücke anschließt, oder dass der Lorentzpeak den Anfang oder das Ende des Zweiteilchenbereiches markiert. Im ersten Fall wäre der Lorentzpeak das Indiz für einen echten gebundenen Zustand, in den anderen beiden Fällen aber für einen quasigebundene Zustand, bei dem die Bindung zwischen Exziton und Phonon annähernd so stark ist, wie bei einem gebundenen Zustand. Die anderen Phonon-Bereiche sehen im Prinzip genauso aus wie bei Anthrazen, mit dem Unterschied, dass der Mehreilchenabsorptionsbereich ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung schmäler ist als für Anthrazen. Dies liegt aber an dem doch um die Hälfte kleineren, exzitonischen Transfermatrixelement. Die Kurven sehen ansonsten fast genauso aus wie für Anthrazen, vor allem ist die gleiche Tendenz sichtbar.

Das lineare Absorptionsspektrum einer Pentazenmolekülkette mit dem exzitonischen Transfermatrixelement $M_2 = 0.03924\text{eV}$ (Fall d)) befindet sich in Abbildung 4.11 auf der nächsten Seite. Dieses Transfermatrixelement ist etwa zehn mal größer als jenes in der Abbildung 4.8 für Tetrazen. Die Intensitätsverkleinerung mit steigender Phononenanzahl, sowie die Verschiebung der Peaks mit quadratischer Kopplung ist auch hier zu beoabachten. Im exzitonischen Bereich liegen erwartungsgemäß vier Lorentzkurven mit Halbwertsbreiten von 2ε vor. Im 1-Phonon-Bereich ist dies nur für drei Kurven der Fall, was auf gebundene Zustände hinweist. Die Kurve im (xx)-Spektrum für den Fall mit quadratischer Kopplung zeigt ein asymmetrisches Profil mit einer einlaufenden Flanke. Der überragende Peak befindet sich somit im Mehrteilchenabsorptionsbereich und weist auf einen quasigebundenen Zustand hin. Im 2-Phonon-Bereich sind nun, außer für den Peak im (yy)-Spektrum mit quadratischer Kopplung, Banden zu beobachten, die die Länge von etwa M_2 besitzen. Dennoch sind deutlich erkennbare, lorentzartige Peaks in diesen Mehrteilchenabsorptionsbereichen vorhanden, die auf quasigebundene Zustände hinweisen. Im 3-Phonon-Bereich ist zusätzlich die Bande für den Peak im (yy)-Spektrum mit quadratischer Kopplung zu sehen. Insgesamt ist das (xx)-Spektrum mit und ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung wesentlich interessanter als das (yy)-Spektrum. Dies zeigt sich auch in den Spektren, die mit $\varepsilon = 0.00001\text{eV}$ berechnet werden. Beim (yy)-Spektrum mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung besteht jeder Phonon-Bereich aus einem Ein- und einem Zweiteilchenabsorp-

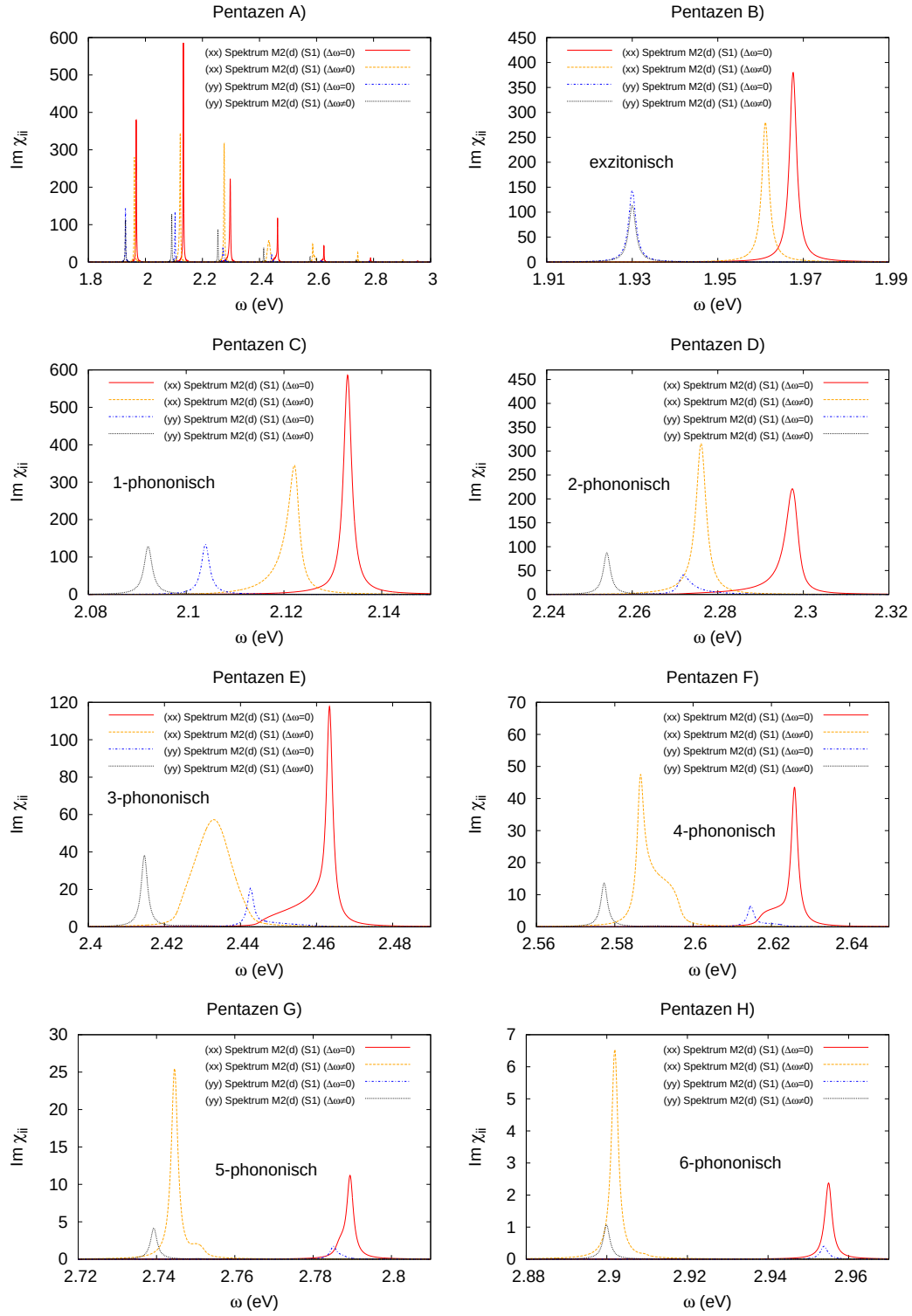


Abbildung 4.11: *Lineare Absorptionsspektren einer Pentazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung mit dem Exzitonentransfermatrixelement $M_2 = 0.03924eV$ (Fall d)): (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

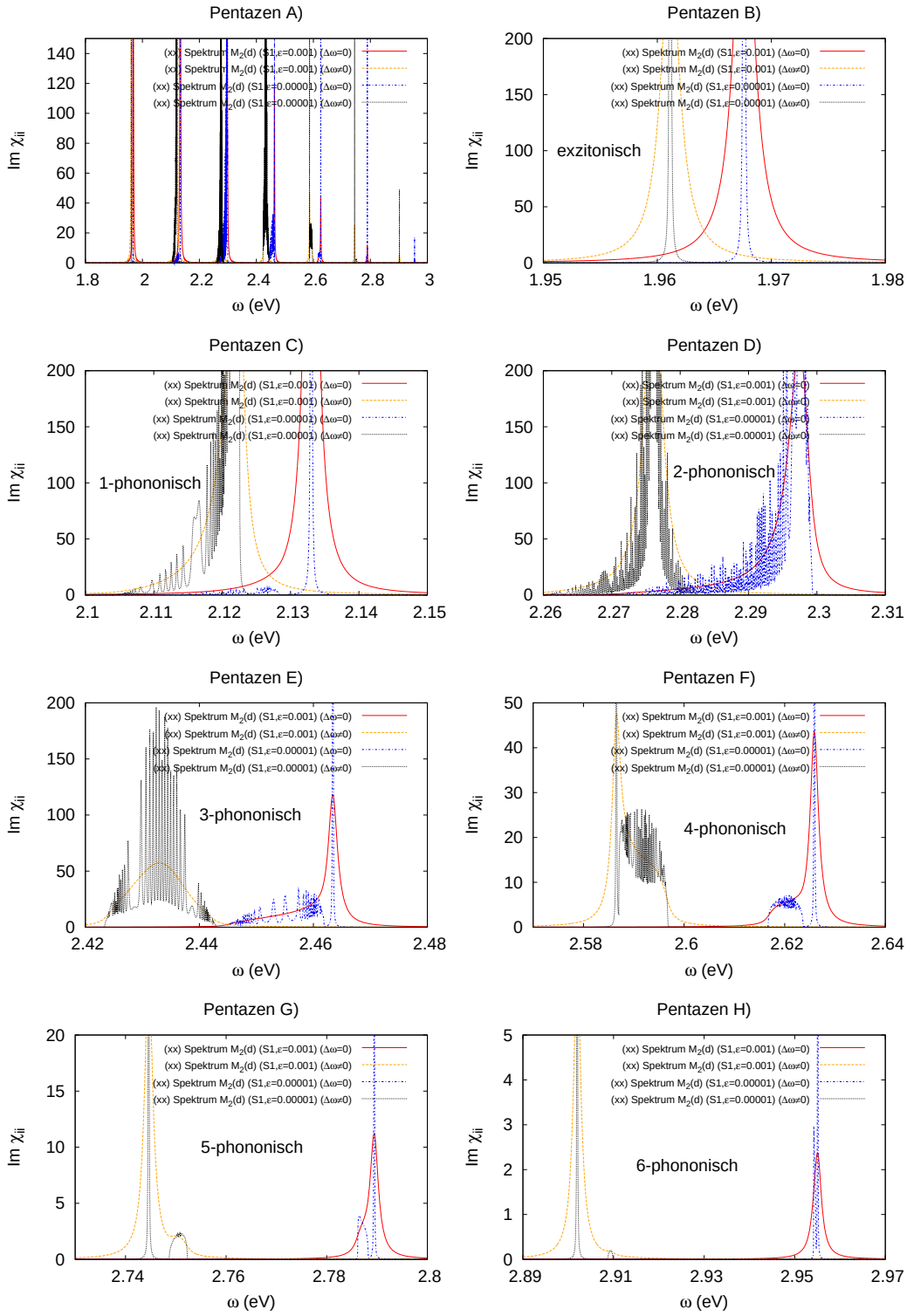


Abbildung 4.12: *MED_1 Nährung der (xx)-Absorptionsspektren einer Linearen Pentazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_2 = 0.03924eV$ (Fall d)). Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

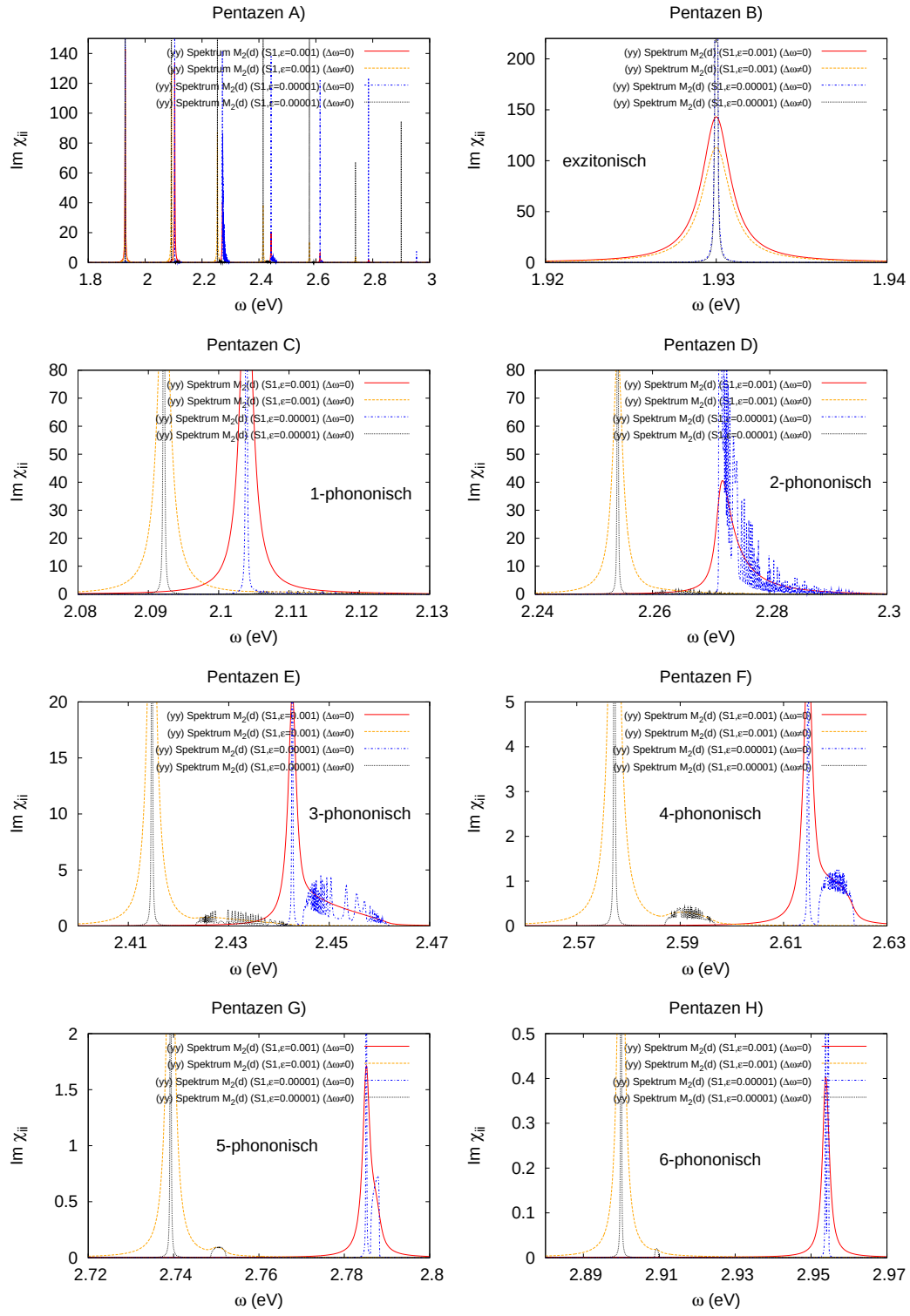


Abbildung 4.13: *MED_1 Nährung der (yy)-Absorptionsspektren einer Linearen Pentazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_2 = 0.03924eV$ (Fall d)). Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

tionsbereich. Mit wachsender Phononenanzahl wird der Mehrteilchenabsorptionsbereich einerseits immer intensitätskleiner und andererseits gleichzeitig immer schmäler[14]. Ohne die quadratische Kopplung liegt im 1-Phonon-Bereich eine Lorentzlinie vor, an deren rechte Flanke sich unmittelbar ein intensitätsschwacher Mehrteilchenabsorptionsbereich anschließt. Ob sich dazwischen eine Lücke befindet, kann auch für $\varepsilon = 0.00001\text{eV}$ nicht entschieden werden. Analog zum Tetrazen im 1-Phonon-Bereich handelt es sich entweder um einen gebundenen Zustand oder um einen quasigebundenen Zustand, bei dem die Bindung zwischen Exziton und Phonon fast genauso stark ist wie für einen gebunden Zustand. Im 2-Phonon-Bereich dagegen liegt nur ein Mehrteilchenabsorptionsbereich mit einem deutlichen Maximum zu Beginn vor, das auf einen quasigebundenen Zustand hinweist, da sehr viele „Sticks“ mit nahezu gleicher Intensität in einem begrenzten Energiebereich nahe nebeneinander sind und die Intensität der darauffolgenden „Sticks“ dann rasch abfällt. Ab dem 3-Phonon-Bereich sehen dann alle Bereiche gleich aus, jedoch mit geringer werdender Intensität und Einengung des Zweiteilchenbereiches. In jedem Phonon-Bereich befindet sich ein Einteilchen- und ein Mehrteilchenabsorptionsbereich, wobei die Lücke zwischen beiden deutlich kleiner ist als für $\Delta\omega_0 \neq 0$. Im (xx)-Spektrum liegt ein anderes Bild vor. Mit quadratsicher Exziton-Phonon-Kopplung liegt im 1-Phonon-Bereich nur ein Mehrteilchenabsorptionsbereich vor mit einem klaren Maximum am Ende. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf einen quasigebundenen Zustand. Auch im 2-Phonon-Bereich liegt nur ein Zweiteilchenbereich vor, das scharfe Maximum der Kurve befindet sich dabei im letzten Drittel des Bereiches. Die Konstellation der „Sticks“ weist auch hier wiederum auf einen quasigebundenen Zustand hin. Im 3-Phonon-Bereich liegt ebenfalls nur ein Mehrteilchenabsorptionsbereich vor, dessen Maximum sich nun in der Mitte befindet. Die Konstellation der „Sticks“ weist auf die unabhängige Bewegung des Exzitons und den internen Phononen hin[15]. Ab dem 4-Phonon-Bereich existiert ein Einteilchen- und ein Mehrteilchenabsorptionsbereich. Der Zweiteilchenbereich befindet sich rechts vom Einteilchenbereich. Die Lücke zwischen beiden wird mit wachsender Phononenanzahl größer, wobei die Intensität abnimmt und die Einengung des Absorptionsbereichs fortschreitet. Ohne

[14] Diese Einengung des Mehrteilchenabsorptionsbereiches mit wachsender Phononenanzahl tritt auch bei den Ketten mit nur einem Molekül pro Elementarzelle auf und ist eine Folge des dispersiven Ansatzes, da die Dispersionsrelation nur in einem Phonon-Bereich berücksichtigt wird. Je weiter der betrachtete Phonon-Bereich von jenem Bereich mit Dispersion entfernt liegt, umso schmäler wird der Zweiteilchenbereich.

[15] Ganz unabhängig kann die Bewegung nicht sein, denn man betrachtet hier dispersionslose Phononen, die nur durch die Kopplung an das Frenkel Exziton mobil werden.

quadratische Exziton-Phonon-Kopplung ist im 1-Phonon-Bereich deutlich ein Einteilchen- und ein Zweiteilchenabsorptionsbereich erkennbar. Der Mehrteilchenabsorptionsbereich befindet sich dabei links vom Einteilchenbereich, und die energetische Lücke zwischen beiden ist klar sichtbar. Im 2-Phonon-Bereich ist nur der Mehrteilchenabsorptionsbereich vorhanden, wobei die intensitätsgroßen „Sticks“ sich am Ende des Bereiches befinden. Ein Übergang nach rechts ist allerdings nicht zu beobachten. Das gesamte Konstrukt endet abrupt. Ab dem 3-Phonon-Bereich liegt dann immer ein Einteilchen- und Zweiteilchenabsorptionsbereich vor, der sich stets links vom Einteilchenbereich befindet. Mit steigender Phononenanzahl kommt es zur Intensitätsverringerung, zur Einengung des Mehrteilchenabsorptionsbereiches und zur Verkleinerung der Energielücke zwischen dem Ein- und Zweiteilchenabsorptiosbereich.

4.1.3.3 Spektrum mit Exzitonen Dispersion im 2-Phonon-Bereich ($\mathbf{MED_2}$)

Von Interesse ist nun der 2-Phonon-Bereich. Aus diesem Grund werden im Rahmen des dispersiven Ansatzes im Gleichungssystem (4.26) auf Seite 88 alle Dispersionsrelationen vernachlässigt, außer jene in den Gleichungen (0)[16] und (2). Damit ergibt sich das folgenden Gleichungssystem:

$$(0) \rightarrow A_0^{'} G_{\sigma,\mu}^{(0)} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + J(0)\delta_{\sigma,1} G_{2,\mu}^{(0)} + J^*(0)\delta_{\sigma,2} G_{1,\mu}^{(0)} + E_2^{'} S_{\sigma,\mu}^{(1)}$$

$$(1) \rightarrow A_1^{'} G_{\sigma,\mu}^{(1)}(q_1) \approx \hbar\Delta\omega_0 S_{\sigma,\mu}^{(1)} + E_2^{'} G_{\sigma,\mu}^{(0)} + g_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1)$$

$$\begin{aligned}(2) \rightarrow A_2^{'} G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1,q_2) &= \delta_{\sigma,1} J(q_1+q_2) G_{2,\mu}^{(2)}(q_1,q_2) + \\ &+ \delta_{\sigma,2} J^*(q_1+q_2) G_{1,\mu}^{(2)}(q_1,q_2) + \hbar\Delta\omega_0 \left\{ g_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1) + g_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_2) \right\} + \\ &+ E_2^{'} \left\{ G_{\sigma,\mu}^{(1)}(q_1) + G_{\sigma,\mu}^{(1)}(q_2) \right\} + E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(3) \rightarrow A_3^{'} G_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_2,q_3) &\approx \hbar\Delta\omega_0 \left\{ g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_2) + g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1,q_3) + g_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_2,q_3) \right\} + \\ &+ E_2^{'} \left\{ G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1,q_2) + G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_1,q_3) + G_{\sigma,\mu}^{(2)}(q_2,q_3) \right\} +\end{aligned}$$

[16] Die Dispersion für $k = 0$, also $J(0)$ und $J^*(0)$ bleiben in der Gleichung stehen, da keine Phononenfrequenz auftaucht.

$$+ E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(4)}(q_1, q_2, q_3)$$

$$\begin{aligned}(4) \;\rightarrow\; A_4^{'} G_{\sigma,\mu}^{(4)}(q_1, q_2, q_3, q_4) \approx \hbar\Delta\omega_0 \Big\{ & g_{\sigma,\mu}^{(4)}(q_1, q_2, q_3) + g_{\sigma,\mu}^{(4)}(q_1, q_2, q_4) + \\ & + g_{\sigma,\mu}^{(4)}(q_1, q_3, q_4) + g_{\sigma,\mu}^{(4)}(q_2, q_3, q_4) \Big\} + E_2^{'} \Big\{ G_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1, q_2, q_3) + \\ & + G_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1, q_2, q_4) + G_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_1, q_3, q_4) + G_{\sigma,\mu}^{(3)}(q_2, q_3, q_4) \Big\} + \\ & + E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(5)}(q_1, q_2, q_3, q_4)\end{aligned}$$

$$\vdots \tag{4.50}$$

Aus den vorhergehenden Abschnitten sind die Gleichungssysteme zur Bestimmung von $S_{\sigma,\mu}^{(n)}$ und $g_{\sigma,\mu}^{(n)}(q_1)$ bekannt, genauso wie die Lösungen, die hier allerdings nur für $n \geq 3$ gelten, da ab dieser Gleichung die Phononenwellenzahlen nur mehr implizit in den Greensfunktionen vorhanden sind und nicht explizit in den Gleichungen:

$$\begin{aligned} S_{\sigma,\mu}^{(n)} &= R_n S_{\sigma,\mu}^{(n-1)} \\ g_{\sigma,\mu}^{(n)}(q_1) &= L_n g_{\sigma,\mu}^{(n-1)}(q_1) + (R_n - L_n) S_{\sigma,\mu}^{(n-1)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \; R_n &= \frac{n E_2^{'}}{A_n^{'} - n\hbar\Delta\omega_0 - E_2^{'} R_{n+1}} \\ \text{und } \; L_n &= \frac{(n-1) E_2^{'}}{A_n^{'} - (n-1)\hbar\Delta\omega_0 - E_2^{'} L_{n+1}}. \end{aligned}$$

Aus der Gleichung (2) des Gleichungssystem (4.50) ist ersichtlich, dass für die weiteren Berechnungen auch eine Beziehung für $g_{\sigma,\mu}^{(n)}(q_1, q_2)$ benötigt wird. Diese erhält man indem die Gleichung (3) von (4.50) mit $\frac{1}{N}$ mulitpliziert und über alle möglichen q_3 Werte summiert wird; indem die Gleichung (4) mit $\frac{1}{N^2}$ multipliziert und über alle möglichen q_3 und q_4 Werte summiert wird; usw.. Für $n \geq 3$ liegt nun für die Bestimmung von $g_{\sigma,\mu}^{(n)}(q_1, q_2)$ das folgende Gleichungssystem

$$\begin{aligned}(n) \;\rightarrow\; \Big[A_n^{'} - (n-2)\hbar\Delta\omega_0\Big] g_{\sigma,\mu}^{(n)}(q_1, q_2) = {} & (n-2) E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(n-1)}(q_1, q_2) + \\ & + \hbar\Delta\omega_0 \Big(g_{\sigma,\mu}^{(n)}(q_1) + g_{\sigma,\mu}^{(n)}(q_2) \Big) + E_2^{'} \Big(g_{\sigma,\mu}^{(n-1)}(q_1) + g_{\sigma,\mu}^{(n-1)}(q_2) \Big) + \\ & + E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(n+1)}(q_1, q_2)\end{aligned} \tag{4.51}$$

vor, das durch den Ansatz

$$g^{(n)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2) = U_n g^{(n-1)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2) + (L_n - U_n)\left\{g^{(n-1)}_{\sigma,\mu}(q_1) + g^{(n-1)}_{\sigma,\mu}(q_2)\right\} + \\ + (R_n - 2L_n + U_n) S^{(n-1)}_{\sigma,\mu}$$

$$\text{mit } U_n = \frac{(n-2)E_2'}{A_n' - (n-2)\hbar\Delta\omega_0 - E_2' U_{n+1}}$$

gelöst werden kann.

Somit ist auch $g^{(3)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2)$ bekannt:

$$g^{(3)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2) = U_3 G^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2) + (L_3 - U_3)\left\{g^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_1) + g^{(2)}_{\sigma,\mu}(q_2)\right\} + \\ + (R_3 - 2L_3 + U_3) S^{(2)}_{\sigma,\mu}.$$

Ab diesem Punkt kann vom Prinzip her genauso vorgegangen werden wie bei der MED_1 Näherung. Nach zahlreichen Umformungen erhält man die folgende dielektrische Suszeptibilität:

$$\boxed{\begin{aligned} \chi_{xx}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{l}\cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{2\beta_3+\beta_2+\beta_1}{\beta_3^2-\beta_1\beta_2}\right\} \\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{l}\sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{2\beta_3-\beta_2-\beta_1}{\beta_3^2-\beta_1\beta_2}\right\} \end{aligned}} \tag{4.52}$$

mit

$$\beta_1 = J(0) + E_2' Z_1 \qquad \beta_2 = J^*(0) + E_2' Z_2 \qquad \beta_3 = A_0' - E_2' Z_3$$

$$J(k) = e^{i\frac{kg}{2}} 2J\cos\left(\frac{kg}{2}\right) \qquad J^*(k) = e^{-i\frac{kg}{2}} 2J\cos\left(\frac{kg}{2}\right) \text{ (g = Gitterkonstante)}$$

$$A_n' = \hbar\tilde{\omega} - E_F' - n\hbar\omega_0 \qquad \alpha_3 = A_1' - \hbar\Delta\omega_0 - E_2'\tilde{D}_3$$

$$Z_1 = \frac{(E_2')^2\tilde{D}_1}{\alpha_3^2 - (E_2')^2\tilde{D}_1\tilde{D}_2} \qquad Z_2 = \frac{(E_2')^2\tilde{D}_2}{\alpha_3^2 - (E_2')^2\tilde{D}_1\tilde{D}_2} \qquad Z_3 = \frac{\alpha_3 E_2'}{\alpha_3^2 - (E_2')^2\tilde{D}_1\tilde{D}_2}$$

$$\tilde{D}_1 = \frac{2E_2^{'}T_1}{(1-\alpha_2 T_3)^2 - \alpha_2^2 T_1 T_2} \qquad \tilde{D}_2 = \frac{2E_2^{'}T_2}{(1-\alpha_2 T_3)^2 - \alpha_2^2 T_1 T_2}$$
$$\tilde{D}_3 = \frac{2E_2^{'}\left[T_3 + \alpha_2(T_1 T_2 - T_3^2)\right]}{(1-\alpha_2 T_3)^2 - \alpha_2^2 T_1 T_2}$$

$$\alpha_2 = 2\hbar\Delta\omega_0 + E_2^{'}(R_3 - U_3) \tag{4.53}$$

$$T_1 = \frac{1}{N^2}\sum_{q_1,q_2}\frac{J(q_1+q_2)}{(A_2^{'} - E_2^{'}U_3)^2 - |J(q_1+q_2)|^2}$$
$$T_2 = \frac{1}{N^2}\sum_{q_1,q_2}\frac{J^*(q_1+q_2)}{(A_2^{'} - E_2^{'}U_3)^2 - |J(q_1+q_2)|^2}$$
$$T_3 = \frac{1}{N^2}\sum_{q_1,q_2}\frac{A_2^{'} - E_2^{'}U_3}{(A_2^{'} - E_2^{'}U_3)^2 - |J(q_1+q_2)|^2}.$$

Die numerische Berechnung erfolgt auf die gleiche Art und Weise wie in der OED und MED_1 Näherung. Die Rekursionsformeln werden bei $n = 50$ abgebrochen, die Gittersummen T_i mit $i = 1, 2, 3$ werden im thermodynamischen Limes in Doppelintergrale umgewandelt und dann mit Hilfe der zweidimensionalen Trapezregel [193, 194] numerisch berechnet, indem die Strecke 2π in 160 gleichgroße Teilstrecken zerlegt wird.

In der Abbildung 4.14 auf der nächsten Seite ist das Spektrum einer Anthrazenkette dargestellt. Im wesentlichen stimmt es mit dem Spektrum der MED_1 Näherung überein. Im 1-Phonon-Bereich liegen in der MED_2 Näherung vier Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε vor, die auf gebundene Zustände hindeuten. Im 2-Phonon-Bereich sind ebenfalls vier lorentzartige Peaks zu erkennen, jedoch besitzen diese ohne quadratische Kopplung eine Breite von etwa 0.0025eV, jene mit quadratischer Kopplung sind dagegen genauso breit wie die exzitonischen Linien. Somit liegen für $\Delta\omega_0 = 0$ quasigebundene Zustände vor, für $\Delta\omega_0 \neq 0$ gebundene Zustände. Die gleiche Konstellation ist ebenso im 3-Phonon-Bereich vorhanden, jedoch sind die Peaks der beiden Polarisationen näher zusammengerückt. Im 4-Phonon-Bereich erkennt man auch für den Fall ohne quadratische Kopplung die Asymmetrie der Kurven, der Peak im (xx)-Spektrum besitzt eine auslaufende, der Peak im (yy)-Spektrum eine einlaufende Flanke. Derartige Kurven treten in der MED_1 Näherung bereits im 2-Phonon-Bereich auf. Die beiden Peaks mit quadratischer Kopplung sind nach wie vor Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε. Die (xx)- und (yy)-Spektren ohne und mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung für

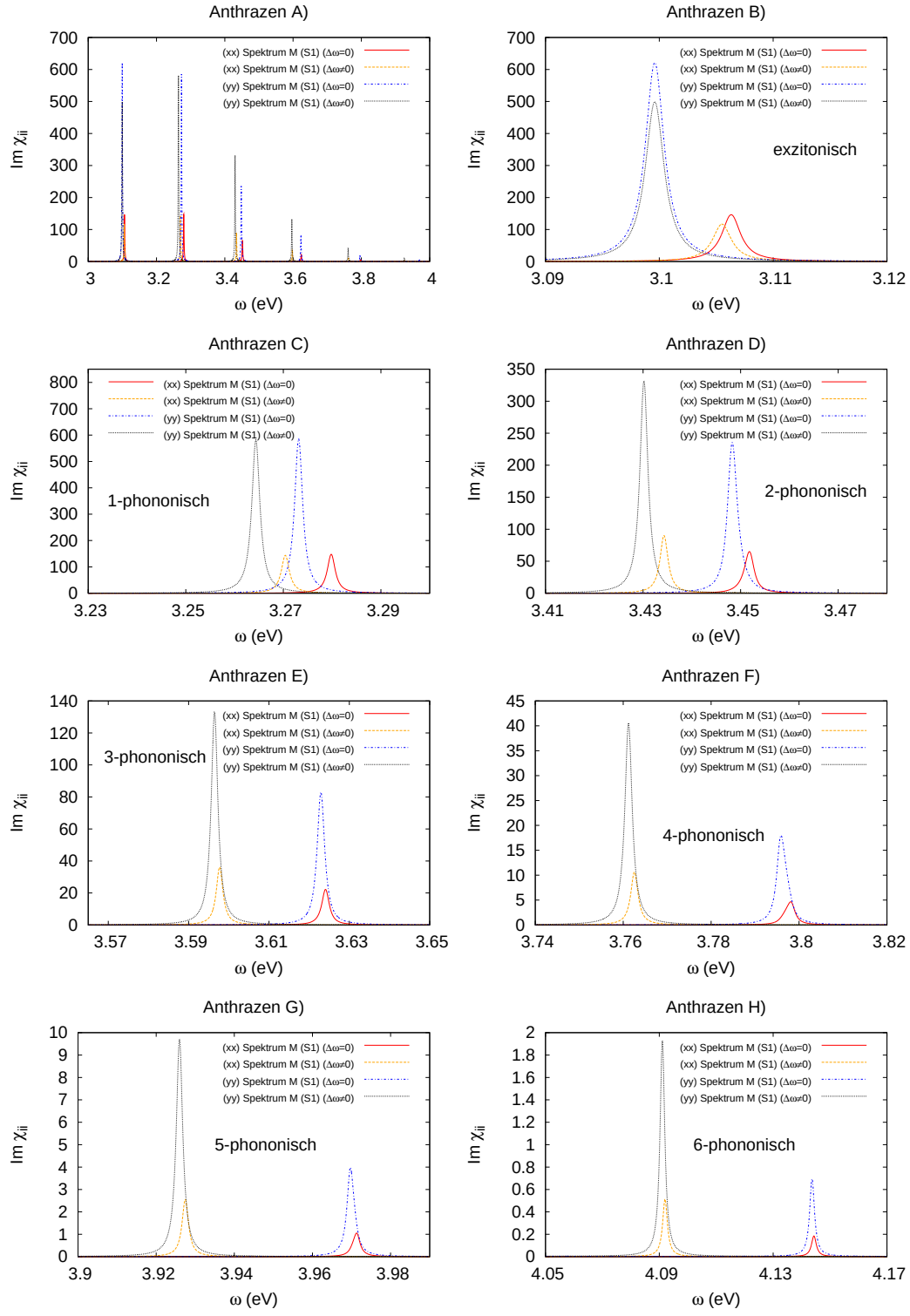


Abbildung 4.14: *Lineare Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_2 Näherung mit dem Exzitonentransfermatrixelement M: (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für ($\Delta\omega_0 = 0$) und ($\Delta\omega_0 \neq 0$). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

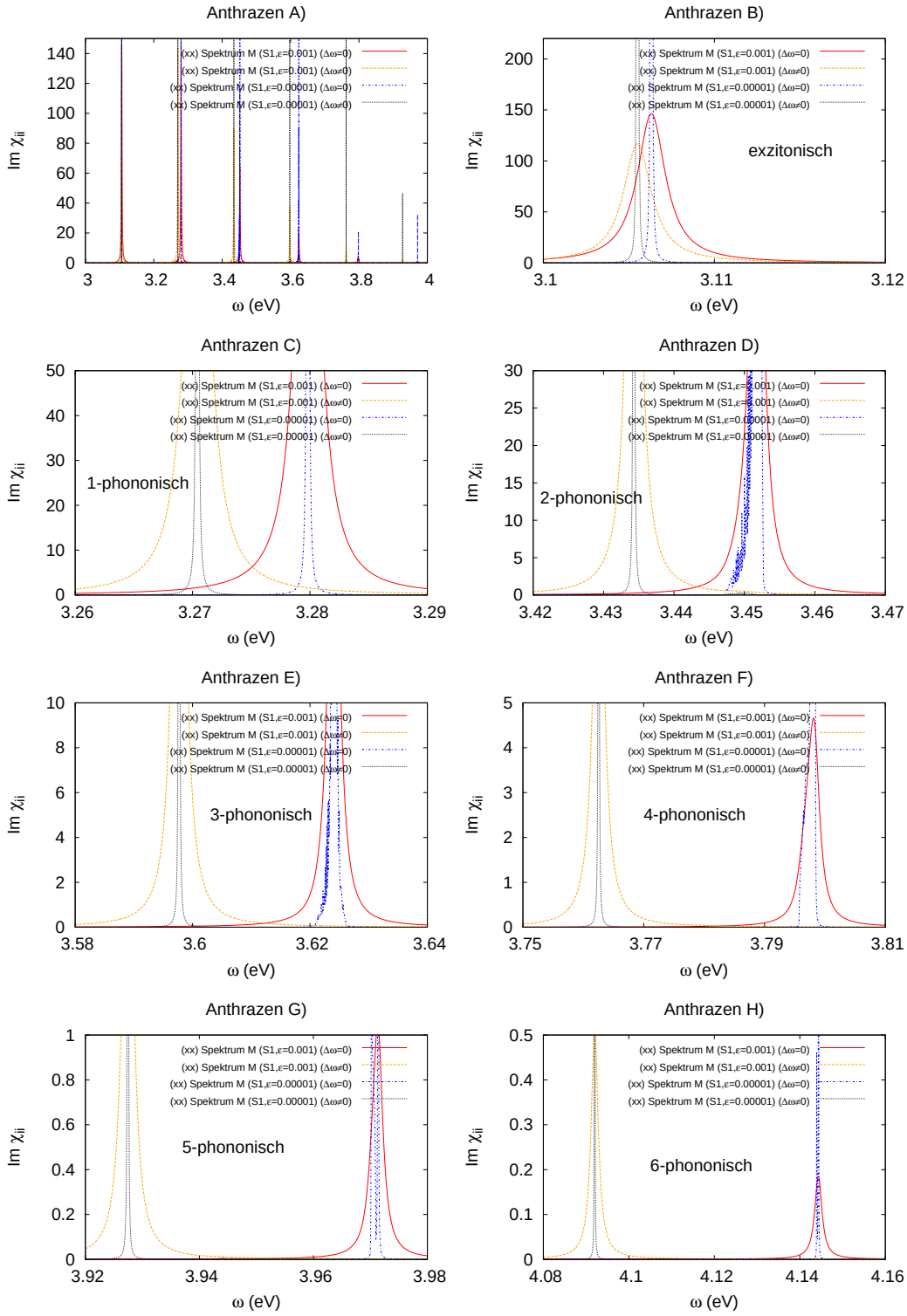


Abbildung 4.15: *MED_2 Nährung der (xx)-Absorptionsspektren einer Linearen Anthrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt M. Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

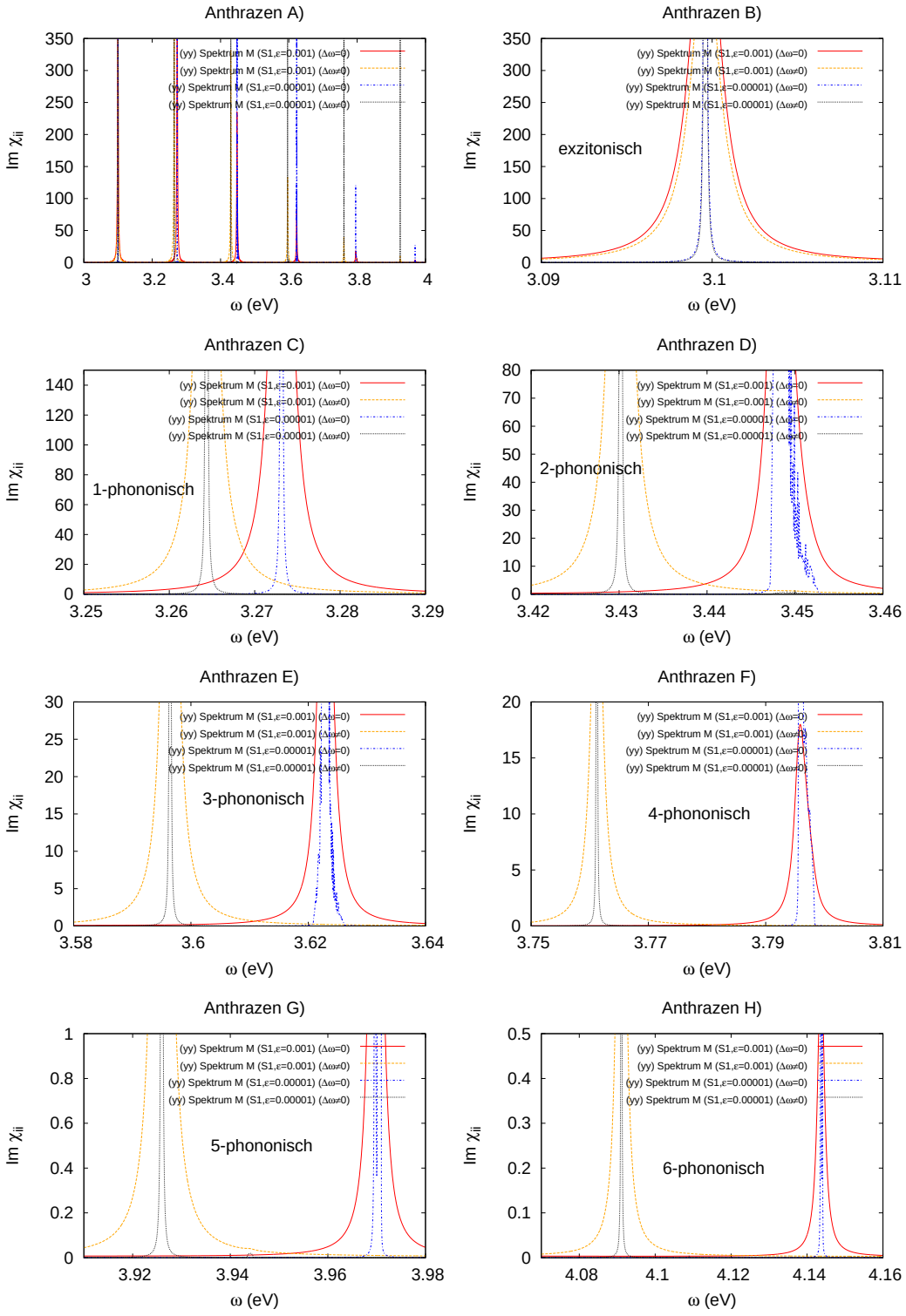


Abbildung 4.16: *MED_2 Nährung der (yy)-Absorptionsspektren einer Linearen Anthrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt M. Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

$\varepsilon = 0.00001$eV sind in den Abbildungen 4.15 und 4.16 auf den Seiten 120 und 121 abgebildet. Die entsprechenden Bilder und Bereiche bestätigen eindeutig die Eigenschaften, die die Abbildung 4.14 auf Seite 119 ergibt. Hierzu sind zwei Anmerkungen zu machen: Im 1-Phonon-Bereich ist sowohl im (xx)- als auch (yy)-Spektrum kein Mehrteilchenabsorptionsbereich zu finden. Da nach [37] einer existieren muss, ist dieser Zweiteilchenbereich wahrscheinlich so klein, dass er in diesen Bildern nicht mehr sichtbar ist. Desweiteren zeigen die (xx)- und (yy)-Spektren jeweils die gleiche Situation. Es kommt natürlich vor, dass einmal ein Mehrteilchenabsorptionsbereich links und im anderen Spektrum rechts vom Einteilchenbereich liegt, trotzdem zeigen sie jeweils die gleiche Grundsituation.

In der Abbildung 4.17 auf der nächsten Seite ist das lineare Absorptionsspektrum einer Tetrazenmolekülkette mit dem Exzitontransfermatrixelement $M_2 = 0.00987$eV dargestellt. Im exzitonischen und im 1-Phonon-Bereich liegen jeweils vier Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε vor, welche auf gebundene Zustände hinweisen. Im 2-Phonon-Bereich treten bei den Kurven ohne quadratische Kopplung bereits etwas breitere Flanken und somit Asymmetrie in den Kurven auf. Bei vorhandener quadratischer Kopplung ist jeweils ein deutlicher Peak mit einer Breite von 2ε vorhanden. Der Mehrteilchenabsorptionsbereich ist nur für das (xx)-Spektrum erahnbar, für das (yy)-Spektrum nicht. Im 3-Phonon-Bereich liegen für den Fall $\Delta\omega_0 = 0$ erstaunlicherweise zwei Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε vor, ein Mehrteilchenabsorptionsbereich ist nicht zu beobachten. Im 4-, 5-, und 6-Phonon-Bereich sind dagegen wieder asymmetrische Kurven zu sehen, wobei die Kurven im (xx)-Spektrum über eine breitere einlaufende Flanke, die Kurven im (yy)-Spektrum über breitere auslaufende Flanken verfügen. Für $\Delta\omega_0 \neq 0$ liegen dagegen immer Lorentzkurven mit einer Breite von 2ε vor. Insgesamt schieben sich auch hier die Peaks der beiden Polarisationen ineinander. Die Spektren werden auch für Tetrazen nochmals mit $\varepsilon = 0.00001$eV berechnet. Dabei zeigen auch die (xx)- (siehe Abbildung 4.18 auf Seite 124) und (yy)-Spektren (siehe Abbildung 4.19 auf Seite 125) in allen Absorptionsbereichen nahezu die gleiche Grundsituation und stimmen bis auf Kleinigkeiten mit den Betrachtungen aus den Spektren der Abbildung 4.17 auf der nächsten Seite überein. Im 1-Phonon-Bereich ist auch für $\varepsilon = 0.00001$eV kein Mehrteilchenabsorptionsbereich zu finden. Vermutlich ist dieser wie beim Anthrazen einfach viel zu klein um hier sichtbar zu sein. Im 3-Phonon-Bereich ist für $\Delta\omega_0 = 0$ klar ersichtlich, dass kein Einteilchen-, sondern ein Mehrteilchenabsorptionsbereich vorliegt, dessen Ende durch eine intensitätsgroße Lorentzkurve begrenzt wird. Somit liegt in diesem Bereich ein quasigebundener Zustand vor. Für die Spektren mit dem etwas kleineren Transfermatrixelement

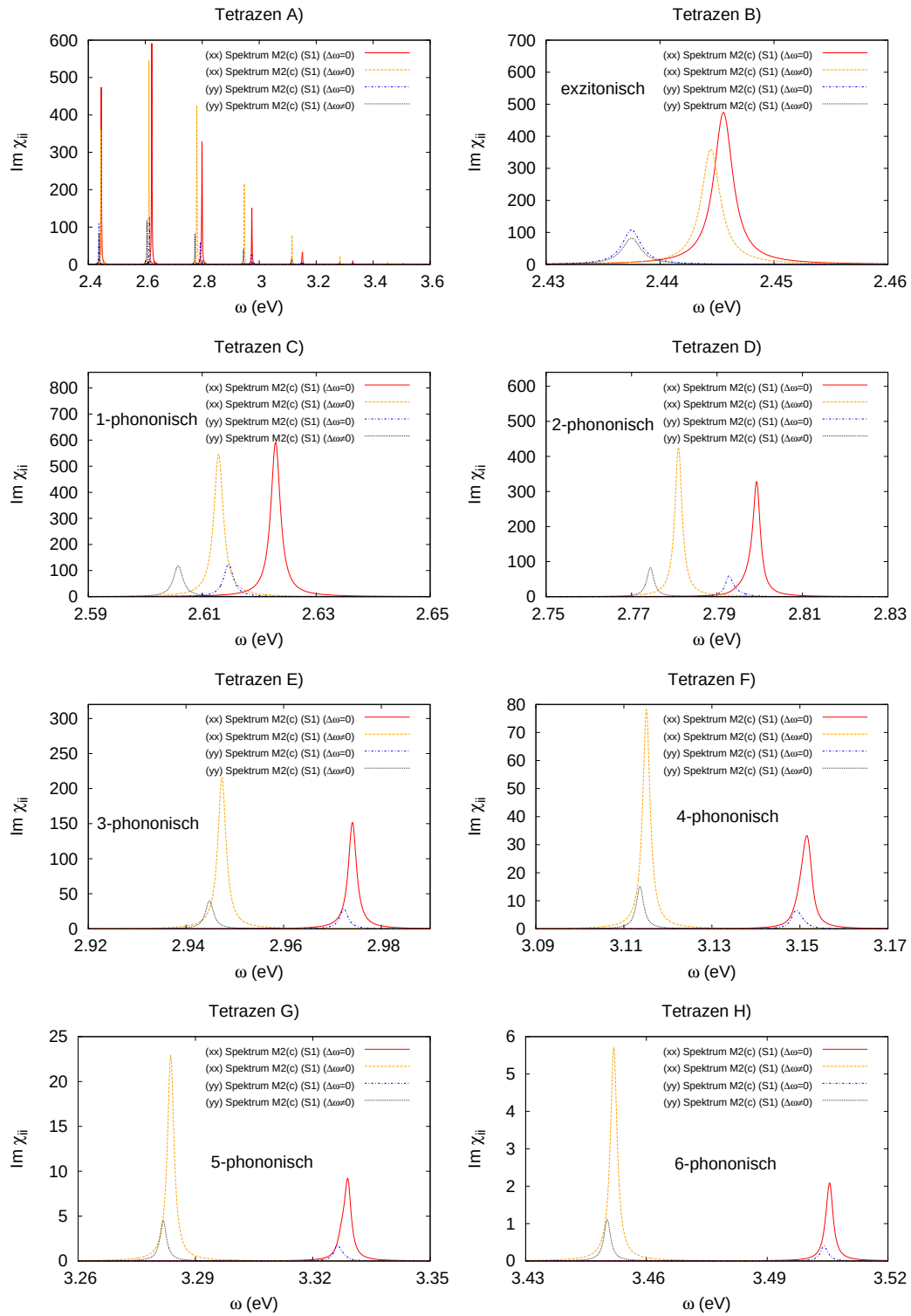


Abbildung 4.17: *Lineare Absorptionsspektren einer Tetrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_2 Näherung mit dem Exzitonentransfermatrixelement $M_2 = 0.00987eV$ (Fall c)): (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für ($\Delta\omega_0 = 0$) und ($\Delta\omega_0 \neq 0$). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

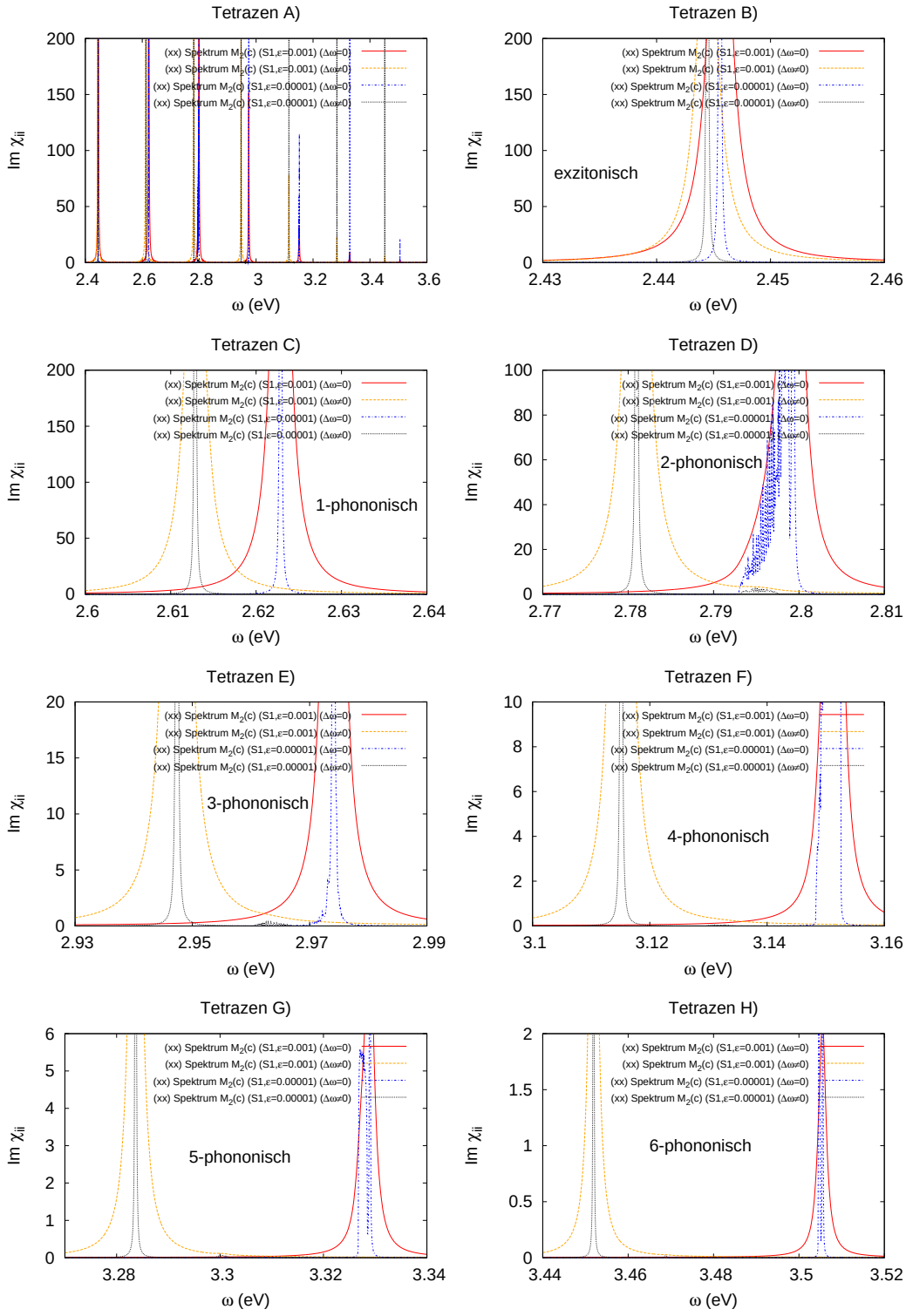


Abbildung 4.18: *MED_2 Nährung der (xx)-Absorptionsspektren einer Linearen Tetrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_2 = 0.00987eV$ (Fall c)). Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

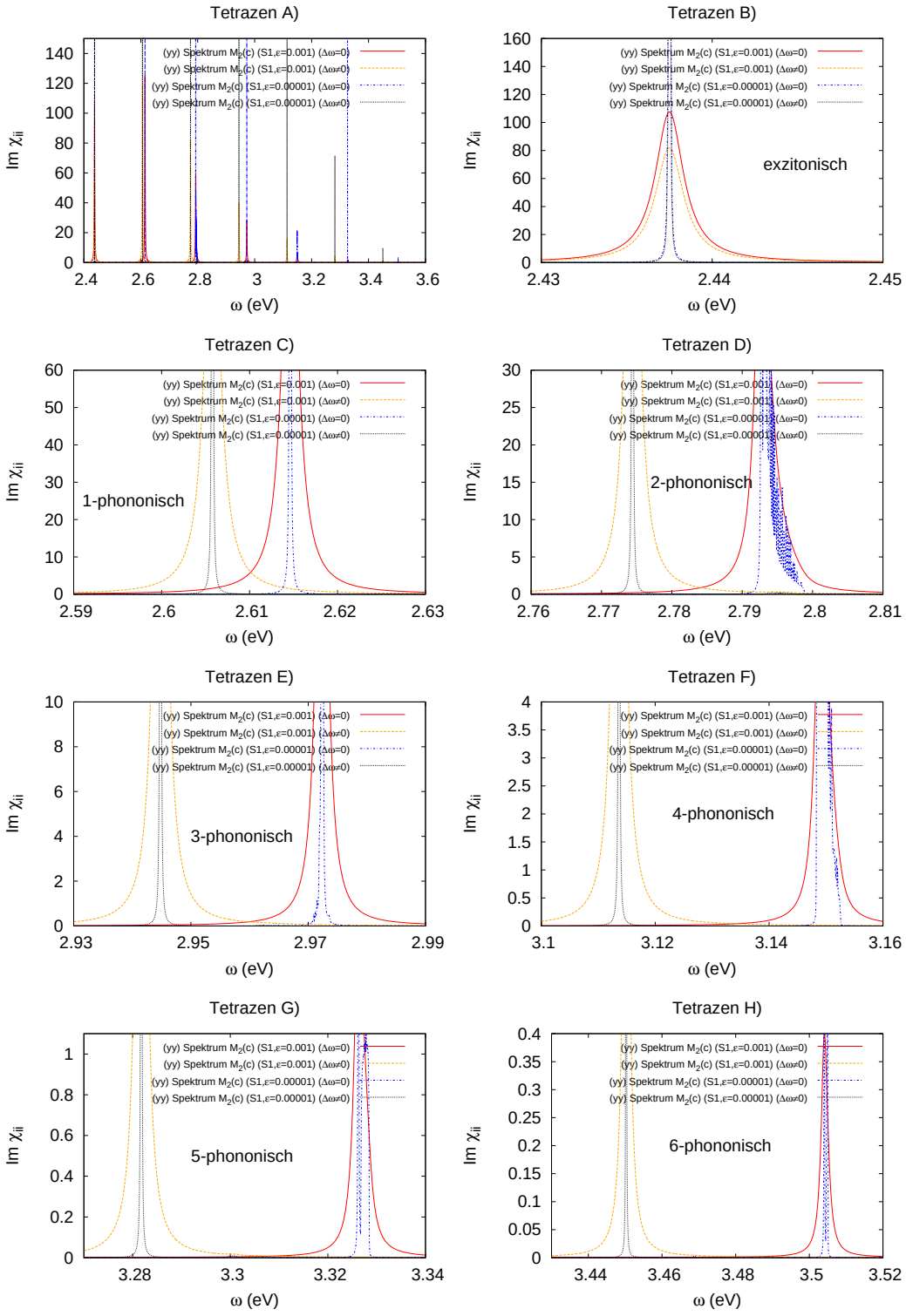


Abbildung 4.19: *MED_2 Nährung der (yy)-Absorptionsspektren einer Linearen Tetrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_2 = 0.00987eV$ (Fall c)). Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

$M_1 = 0.000352$eV ergeben sich die gleichen Aussagen wie für M_2, allerdings sind die Mehrteilchenabsorptionsbereiche nicht so breit und teilweise kleiner als für M_2.

Beim Spektrum der Pentazenkette in der Abbildung 4.20 auf der nächsten Seite mit $M_1 = 0.02851$eV (Fall d)) ergeben sich folgende Aussagen: Auch hier liegen im exzitonischen und 1-Phonon-Bereich jeweils vier Lorentzkurven mit Halbwertsbreiten von 2ε vor, die auf gebundene Zustände hindeuten. Im 2-Phonon-Bereich sieht man sehr deutlich die Lage der lorentzartigen Peaks im Mehrteilchenabsorptionsbereich. Somit handelt es sich um quasigebundene Zustände. Nur für den Peak im (yy)-Spektrum mit quadratischer Kopplung ist eine lorentzartige Linie mit Breite 2ε ohne Mehrteilchenabsorptionsbereich zu beobachten. Im 3-Phonon-Bereich ist der gleiche Effekt zu erkennen wie bei Tetrazen: es liegen gebundene Zustände vor. Bei Anthrazen war dies nicht der Fall. Dort sind im 3-Phonon-Bereich ebenfalls alle Kurven Lorentzformen. Mit quadratischer Kopplung besitzen diese eine Breite von 2ε, ohne quadratische Kopplung eine Breite von etwa 0.0025eV. Dieses Verhalten von Tetrazen und Pentazen auf der einen Seite und Anthrazen auf der anderen kommt durch die unterschiedlichen linearen Kopplungskonstanten zustande. Bei Anthrazen beträgt diese $D_0 = 0.988$ und bei Tetrazen und Pentazen 1.098. Ab dem 4-Phonon-Bereich sind die Banden in allen Kurven klar zu erkennen, wobei beim Fall $\Delta\omega_0 \neq 0$ die Peaks, welche eine Lorentzform mit einer Halbwertsbreite von 2ε besitzen, außerhalb des Mehrteilchenabsorptionsbereiches angesiedelt sind, und dieser Mehrteilchenabsorptionsbereich mit größerer Phononenanzahl sich immer mehr zusammenzieht. Ohne quadratische Kopplung sind die Mehrteilchenabsorptionsbereiche besser zu erkennen. Ab dem 5-Phonon-Bereich kristallisiert sich auch ein lorentzartiger Peak heraus, der aber im Mehrteilchenabsorptionsbereich steht. In den Abbildungen 4.21 und 4.22 auf den Seiten 128 und 129 sind die gleichen Spektren für $\varepsilon = 0.00001$eV abgebildet. Im 2-Phonon-Bereich liegt im (yy)-Spektrum für $\Delta\omega_0 = 0$ ein quasigebundener Zustand vor. Im (xx)-Spektrum ist ohne und mit quadratischer Kopplung jeweils deutlich ein Einteilchen- und ein Mehrteilchenabsorptionsbereich zu erkennen, die durch eine kleine Energielücke voneinander getrennt sind. Die Spektren für $\varepsilon = 0.00001$eV zeigen, dass die Intensität des Zweiteilchenbereiches nahe des Einteilchenpeaks so groß ist, dass für $\varepsilon = 0.001$eV der Ein- und der Zweiteilchenbereich nicht mehr als zwei getrennte Bereiche aufgelöst werden, sondern nur mehr als eine einzige Kurve erscheint. Im 3- und 4-Phonon-Bereich liegen für $\Delta\omega_0 = 0$ nur Mehrteilchenabsorptionsbereiche vor. Ab dem 5-Phonon-Bereich tritt neben dem Zweiteilchen- auch ein Einteilchenabsorptionsbereich auf. Insgesamt zeigen die (xx)- und (yy)-Spektren

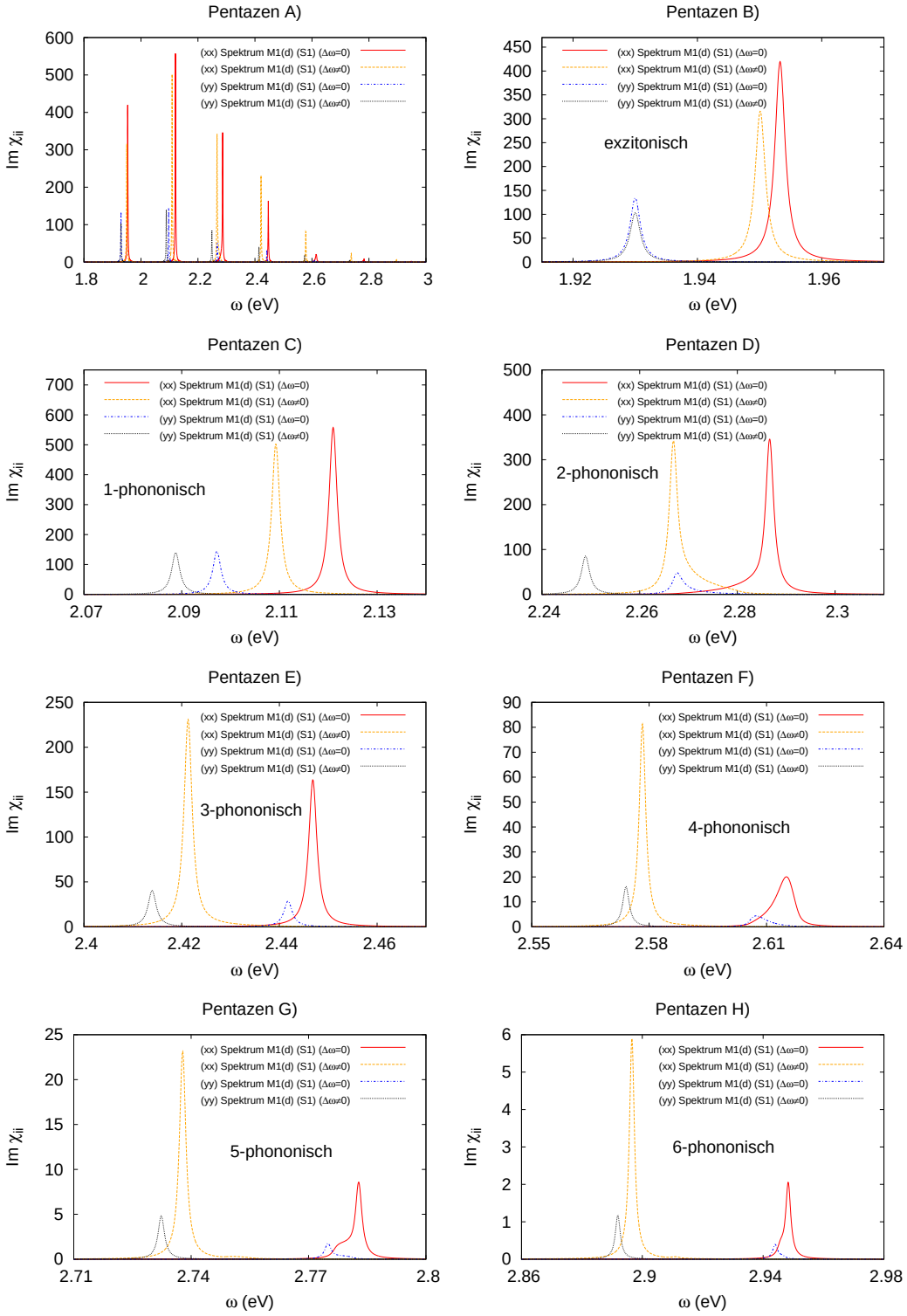


Abbildung 4.20: *Lineare Absorptionsspektren einer Pentazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED$_2$ Näherung mit dem Exzitonentransfermatrixelement $M_1 = 0.02851eV$ (Fall d)): (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

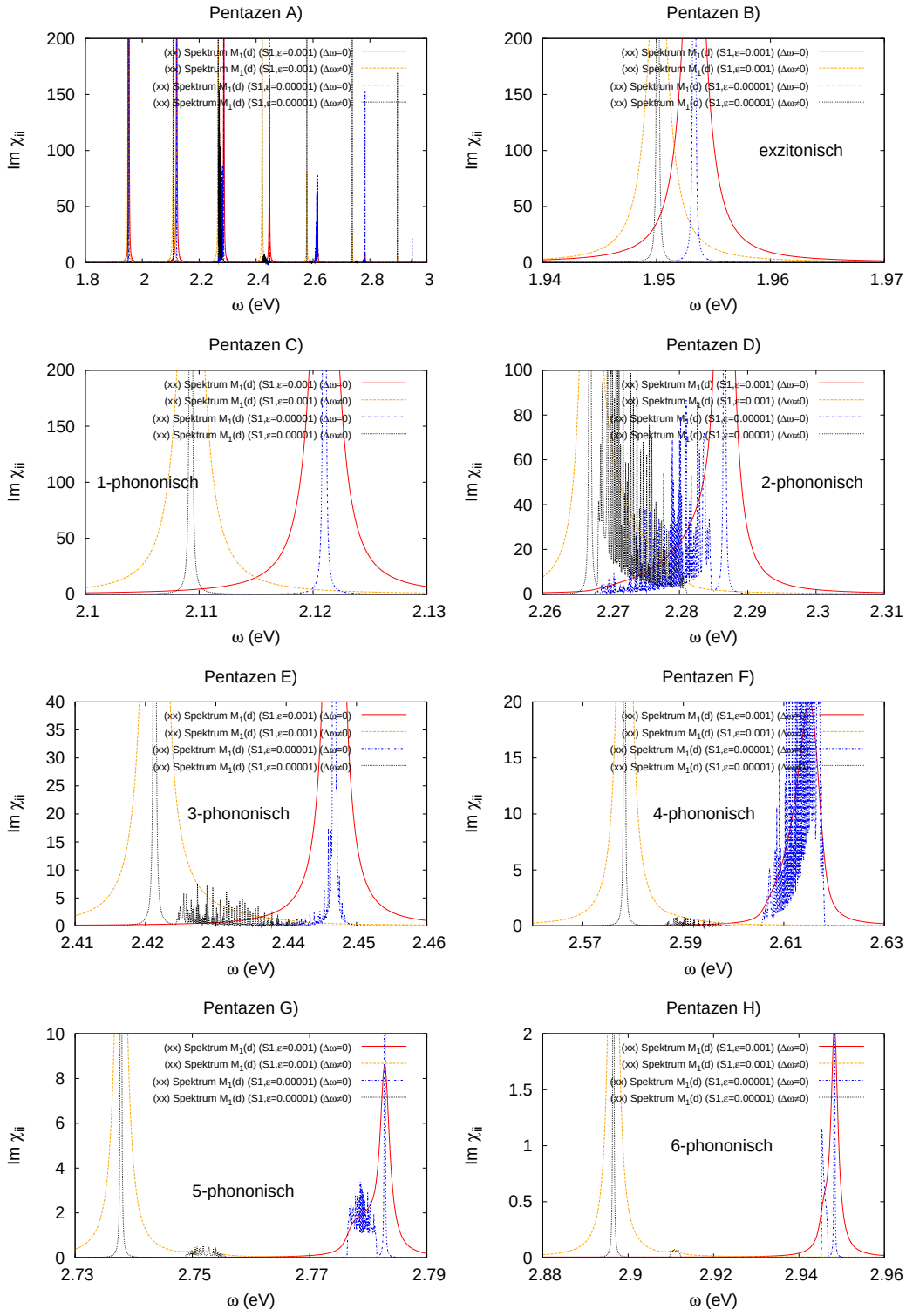


Abbildung 4.21: *MED_2 Nährung der (xx)-Absorptionsspektren einer Linearen Pentazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_1 = 0.02851eV$ (Fall d)). Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

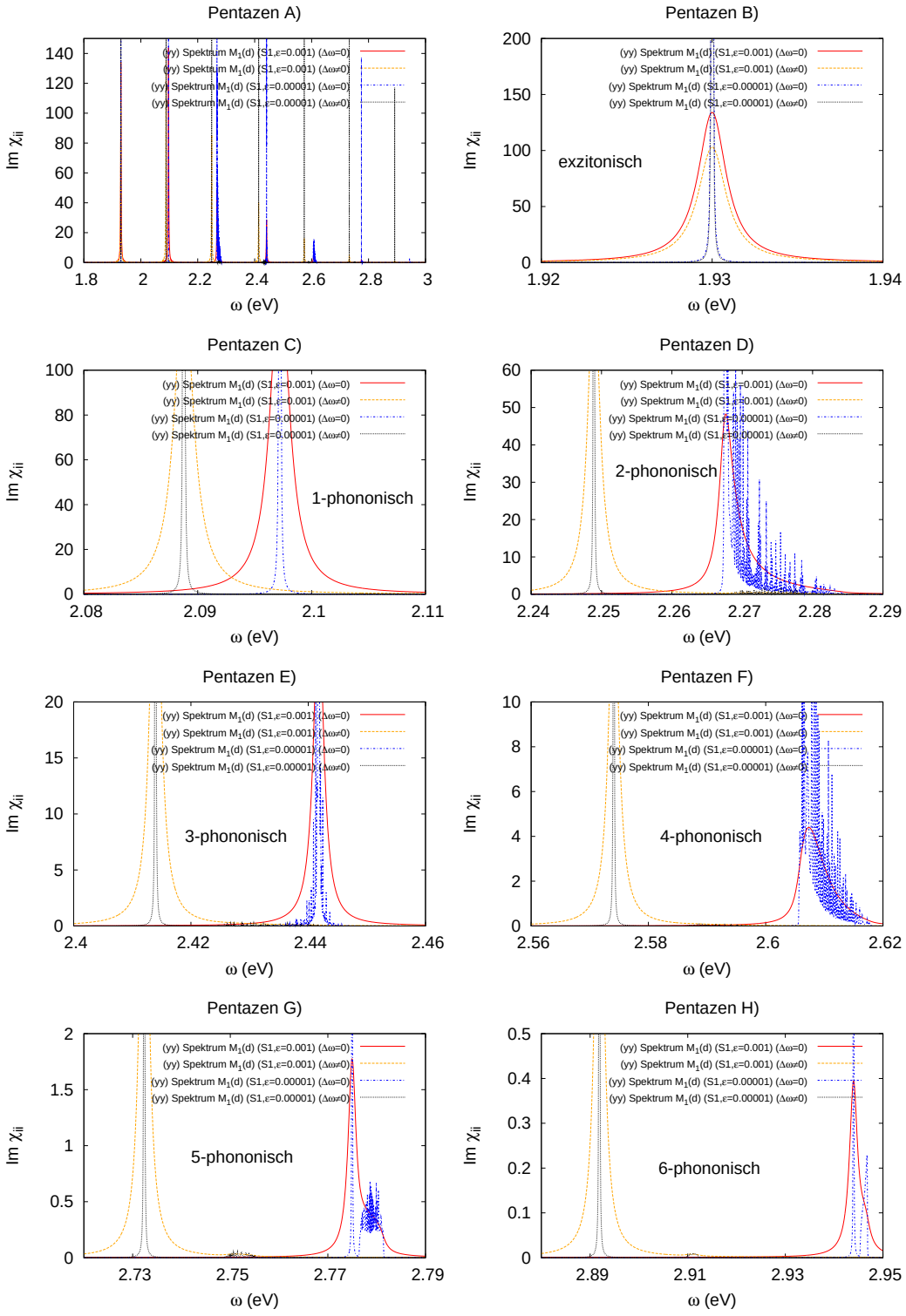


Abbildung 4.22: *MED_2 Nähung der (yy)-Absorptionsspektren einer Linearen Pentazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_1 = 0.02851eV$ (Fall d)). Zum Vergleich werden zwei verschiedene ε-Werte verwendet, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

das gleiche Grundverhalten[17]. Nur im 2-Phonon-Bereich unterscheiden sich die Spektren gänzlich. Für die Spektren mit dem etwas größeren Transfermatrixelement $M_2 = 0.03924\text{eV}$ können folgende Aussagen gemacht werden: Für das (yy)-Spektrum ergeben sich etwas breitere Mehrteilchenabsorptionsbereiche. Beim (xx)-Spektrum sieht dies anders aus. Die Änderungen betreffen den 2- und 3-Phonon-Bereich und hier auch nur die Kurven mit vorhandener quadratischer Kopplung. Im 2-Phonon-Bereich ist nur mehr ein einziger großer Mehrteilchenabsorptionsbereich zu erkennen, der ein lokales Maximum im ersten Drittel der Absorptionskurve besitzt. Ob es sich dabei um einen quasigebundenen Zustand handelt, ist mehr als fraglich. Im 3-Phonon-Bereich ist ebenfalls kein Einteilchenabsorptionsbereich mehr zu beobachten. Dafür liegt aber im Zweiteilchenbereich ein deutliches lorentzartiges Maximum vor, das auf einen quasigebundenen Zustand hinweist.

Innerhalb der MED_2 Näherung hat sich gezeigt, dass Änderungen am Transfermatrixelement, vor allem im Größenbereich der W_i-Werte, hauptsächlich die (xx)-Spektren mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung betreffen und hier am stärksten den 2- und 3-Phonon-Bereich. Natürlich ändern sich auch die anderen Spektren durch Intensitätsunterschiede und Positionsverschiebungen, jedoch nicht durch Zustandsänderungen.

4.1.3.4 Spektrum mit Exzitonen Dispersion im 1- und 2-Phonon-Bereich ($\text{MED}_{1/2}$)

In diesem Abschnitt wird sowohl in der Gleichung (1), als auch in der Gleichung (2) des Gleichungssystems (4.26) auf Seite 88 die Dispersionsrelation beibehalten. In allen anderen höheren Phonon-Bereichen wird diese dagegen wegen $\hbar\omega_0 \gg J$ vernachlässigt. Die genauen Rechnungen, sowie die benötigten Abschätzungen und die lineare Suszeptibilität mit den Spektren für Anthrazen, Tetrazen und Pentazen befinden sich in der Arbeit AusDar.

[17] Die Unterschiede betreffen die Position des Mehrteilchenabsorptionsbereiches, d.h. für $\Delta\omega_0 = 0$ sind ab dem 5-Phonon-Bereich die Mehrteilchenabsorptionsbereiche im (xx)-Spektrum links und im (yy)-Spektrum rechts des Einteilchenbereiches positioniert.

4.1.3.5 Vergleich der Näherungen

Im Folgenden werden die einzelnen Näherungen miteinander verglichen, wobei für jeden Kristall nur ein Spektrum abgebildet wird.

In der Abbildung 4.23 auf der nächsten Seite ist für eine Anthrazenkette der Vergleich für das (yy)-Absorptionsspektrum ohne quadratische Kopplung mit dem Transfermatrixelement $M = 0.0072\text{eV}$ dargestellt. Es sind in den einzelnen Bereichen kleine Verschiebungen sowie Intensitätsunterschiede bemerkbar. Insgesamt gesehen gibt es keine besonderen Auffälligkeiten.

In der Abbildung 4.24 auf Seite 133 befindet sich der Vergleich für das (xx)-Absorptionsspektrum einer Tetrazenkette ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung und dem Transfermatrixelement $M_2 = 0.00987\text{eV}$ (Fall c)). Die Berücksichtigung der Dispersionsrelation in dem 1- und 2-Phonon-Bereich führt dazu, dass die Spektren gegenüber der OED Näherung nach rechts in den Bereich der höheren Energien verschoben sind. Dies ist bei allen Spektren ohne vorhandene Exziton-Phonon-Kopplung der Fall. Ansonsten sind aber auch diese Shifts bei Tetrazen relativ klein. Auffallend ist ebenfalls, dass die Intensitäten der MED_1, MED_2 und $\text{MED}_{1/2}$ Näherung immer etwa in der gleichen Größenordnung liegen, während die Intensitäten der Peaks in der OED Näherung in manchen Bereichen kleiner und ab dem 3-Phonon-Bereich größer ist, als die Peaks in den anderen Näherungen. Aufgrund der geringen Größe des Transfermatrixelements sieht man insgesamt keine großen Unterschiede in der Linienform.

In der Abbildung 4.25 auf Seite 134 befindet sich der Vergleich für das (xx)-Absorptionsspektrum einer Pentazenkette mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung und dem Transfermatrixelement $M_2 = 0.03924\text{eV}$ (Fall d)). Es treten in den Absorptionsbereichen deutlich größere Verschiebungen zwischen den Peaks der verschiedenen Näherungen auf. Dies liegt an dem großen Transfermatrixelement. Es treten auch klar erkennbare Mehrteilchenabsorptionsbereiche auf, die bereits ausführlich in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben wurden. Auch beim Pentazen sind die Peaks der MED_1 , MED_2 und $\text{MED}_{1/2}$ Näherung gegenüber der OED Näherung in den Bereich höheren Energien verschoben. Interessant ist auch, dass ab dem 5-Phonon-Bereich die MED_1 und MED_2 Näherung im (xx)-Absorptionsspektrum nahezu die gleichen Kurven mit der gleichen Lage liefern. Im (yy)-Absorptionsspektrum trifft dies auf die MED_1 und $\text{MED}_{1/2}$ Näherung zu. Die quadratische Exziton-Phonon-Kopplung spielt dabei keine Rolle.

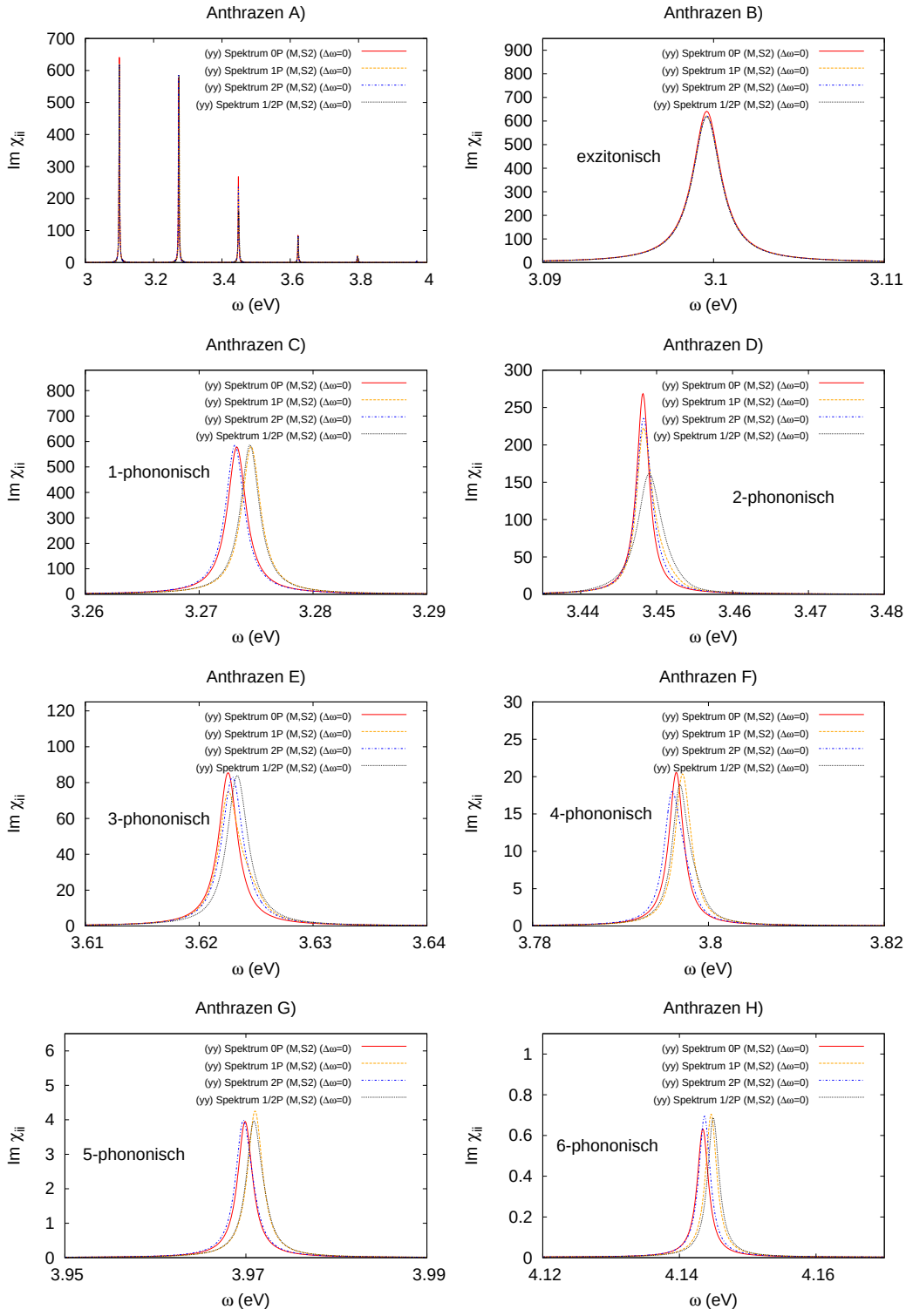


Abbildung 4.23: *Vergleich der (yy)-Absorptionsspektren für verschiedene Näherungen einer Anthrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung mit dem Exzitonentransfermatrixelement* $M = 0.0072eV$ *und ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung: 0P=OED, 1P=MED*$_1$*, 2P=MED*$_2$*, 1/2P=MED*$_{1/2}$*. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

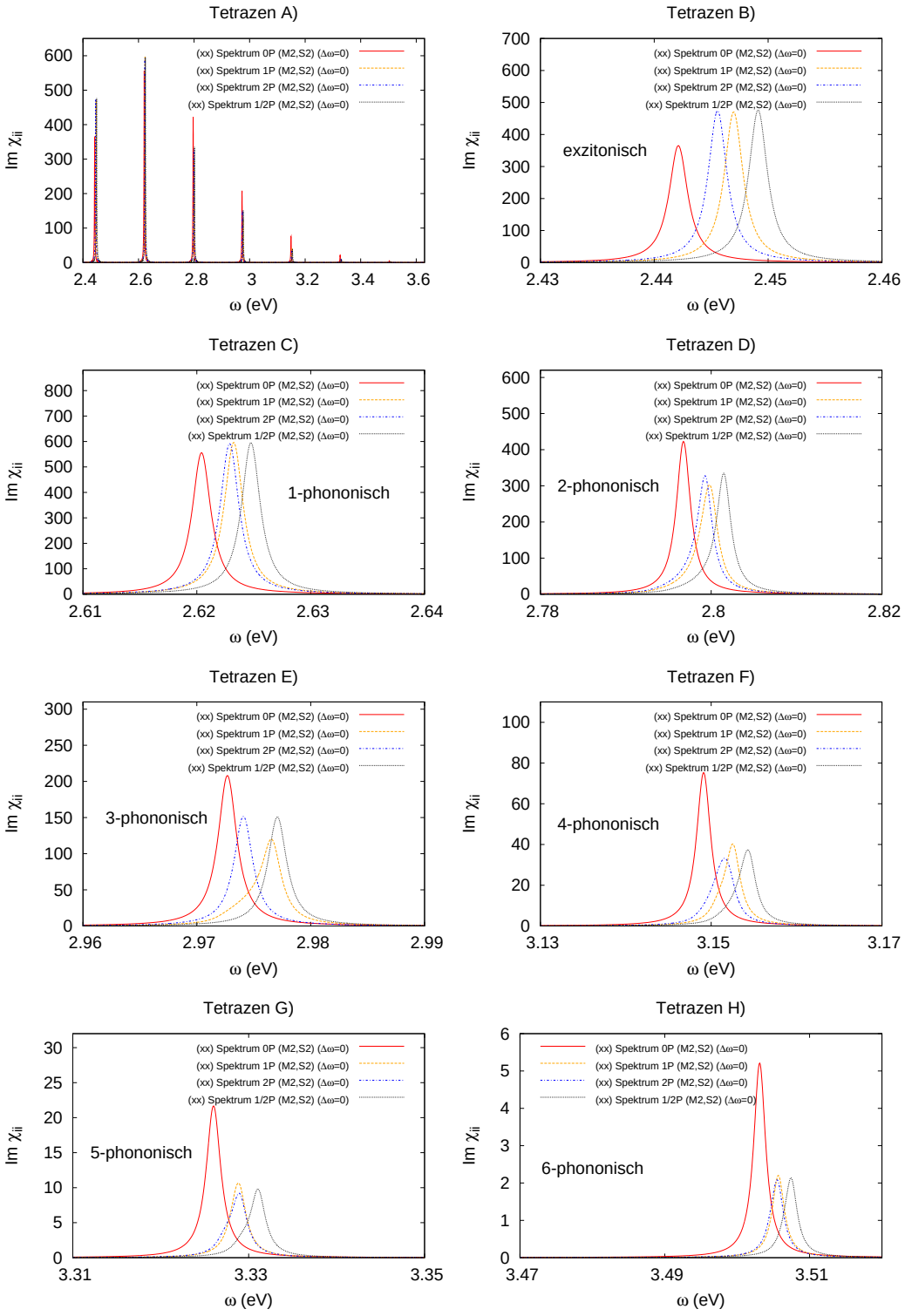


Abbildung 4.24: *Vergleich der (xx)-Absorptionsspektren für verschiedene Näherungen einer Tetrazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung mit dem Exzitonentransfermatrixelement $M_2 = 0.00987eV$ (Fall c)) und ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung: 0P=OED, 1P=MED$_1$, 2P=MED$_2$, 1/2P=MED$_{1/2}$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

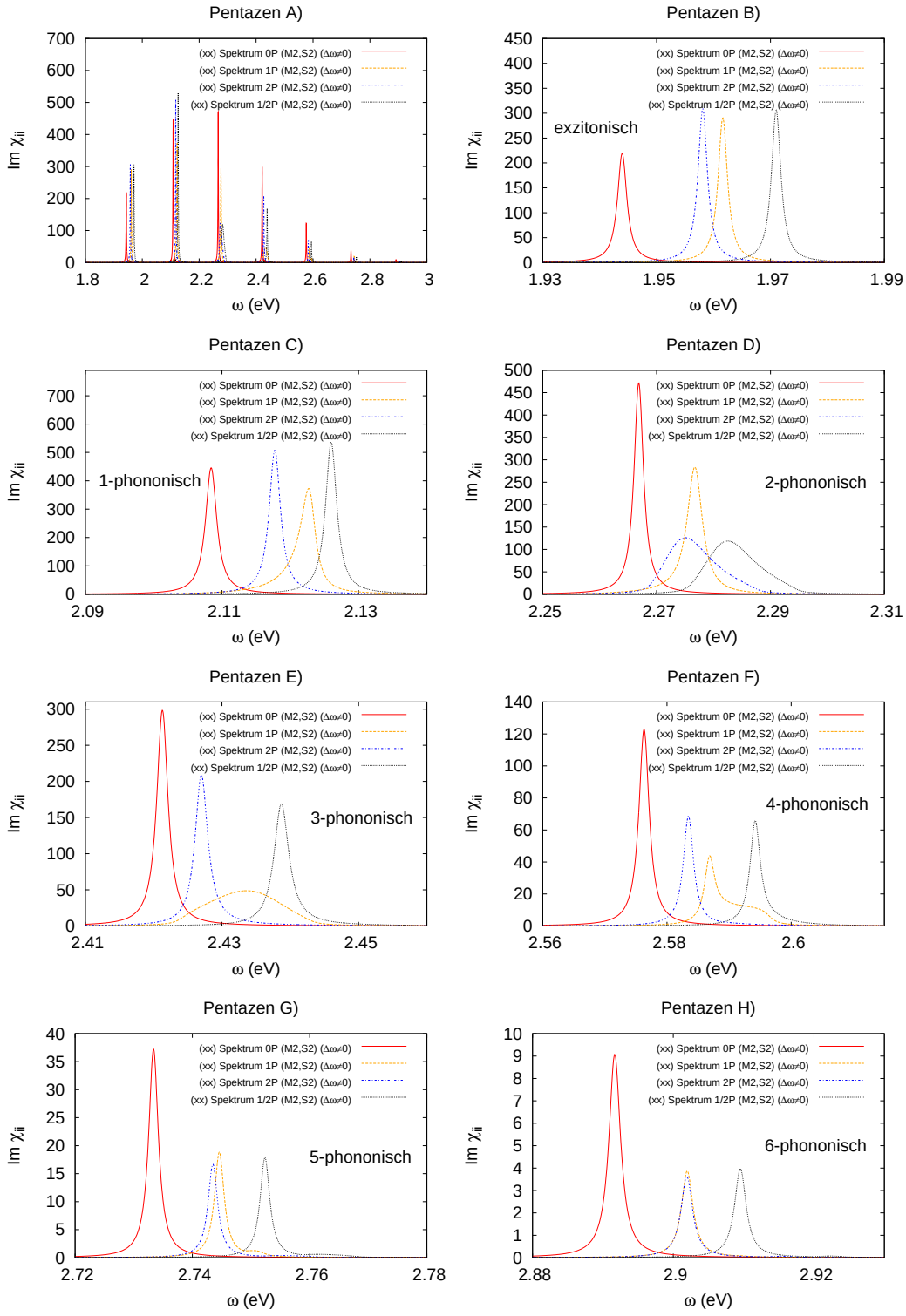


Abbildung 4.25: *Vergleich der (xx)-Absorptionsspektren für verschiedene Näherungen einer Pentazenmolekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, einer internen Phononmode (1M) in der S1 Näherung mit dem Exzitonentransfermatrixelement $M_2 = 0.03924eV$ (Fall d)) und mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung: 0P=OED, 1P=MED$_1$, 2P=MED$_2$, 1/2P=MED$_{1/2}$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

Angemerkt werden muss hier auch die Tatsache, dass für alle drei betrachteten Kristallbeispiele die beiden Davydov-Komponenten sich aufspalten und getrennt im (xx)- und (yy)-Spektrum zu sehen sind, d.h. eine Komponente ist nur im (xx)-Spektrum sichtbar, die andere nur im (yy)-Spektrum. Beim 2-dimensionalen Modell ist dies für Tetrazen und Pentazen nicht mehr der Fall.

4.1.4 Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung für Schritt S2: Verwendung der exakten Vertauschungsrelationen

Bei Schritt S2 wird nun mit den exakten Vertauschungsrelationen zwischen den phononischen und vibronischen Operatoren gerechnet. Dadurch wird das Spektrum allgemeiner und ist nicht mehr auf kleine Frequenzshifts beschränkt.

Zur Bestimmung der Bewegungsgleichungen des vibronischen und des phononischen Heisenbergvernichtungsoperators werden die Vertauschungsrelationen zwischen den vibronischen und phononischen Operator benötigt, die bereits bekannt sind (siehe (4.14) auf Seite 82). Allerdings nützen diese in der vorliegenden Form nicht viel. Deshalb werden diese Vertauschungsrelationen auf die gleiche Art und Weise umgestellt wie es schon beim Einzelmolekül aufgezeigt wurde. Damit ergeben sich dann die folgenden Relationen, die nichts anderes sind als die Vertauschungsrelationen in umgeschriebener Version:

$$\begin{aligned}
V_{\sigma,m}a_{\mu,n} &= (1+c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m})\,a_{\mu,n}V_{\sigma,m} - \left[s_0 a^\dagger_{\mu,n} - d_0\,(s_0-c_0-1)\right]\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V_{\sigma,m}\\
V_{\sigma,m}a^\dagger_{\mu,n} &= (1+c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m})\,a^\dagger_{\mu,n}V_{\sigma,m} - \left[s_0 a_{\mu,n} - d_0\,(s_0-c_0-1)\right]\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V_{\sigma,m}\\
V^\dagger_{\sigma,m}a_{\mu,n} &= (1+c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m})\,a_{\mu,n}V^\dagger_{\sigma,m} + \left[s_0 a^\dagger_{\mu,n} - \bar{d}_0\,(s_0+1+c_0)\right]\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V_{\sigma,m}\\
V^\dagger_{\sigma,m}a^\dagger_{\mu,n} &= (1+c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m})\,a^\dagger_{\mu,n}V^\dagger_{\sigma,m} + \left[s_0 a_{\mu,n} - \bar{d}_0\,(s_0+1+c_0)\right]\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V^\dagger_{\sigma,m}
\end{aligned} \tag{4.54}$$

$$\begin{aligned}
a_{\mu,n}V_{\sigma,m} &= (1+c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m})\,V_{\sigma,m}a_{\mu,n} + \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V_{\sigma,m}\left[s_0 a^\dagger_{\mu,n} + d_0\right]\\
a^\dagger_{\mu,n}V_{\sigma,m} &= (1+c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m})\,V_{\sigma,m}a^\dagger_{\mu,n} + \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V_{\sigma,m}\left[s_0 a_{\mu,n} + d_0\right]\\
a_{\mu,n}V^\dagger_{\sigma,m} &= (1+c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m})\,V^\dagger_{\sigma,m}a_{\mu,n} - \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V^\dagger_{\sigma,m}\left[s_0 a^\dagger_{\mu,n} - \bar{d}_0\right]\\
a^\dagger_{\mu,n}V^\dagger_{\sigma,m} &= (1+c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m})\,V^\dagger_{\sigma,m}a^\dagger_{\mu,n} - \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V^\dagger_{\sigma,m}\left[s_0 a_{\mu,n} - \bar{d}_0\right].
\end{aligned}$$

Die weiteren Berechnungen der Spektren in der OED, MED_1, MED_2 und

$\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung befinden sich in der Arbeit AusDar.

Im Ganzen gesehen ergeben sich ebenfalls nur leichte Intensitätsunterschiede und energetische Verschiebungen der Absorptionsbereiche für $\Delta\omega_0 \neq 0$ zwischen den S1 und S2 Spektren. Diese Unterschiede hängen aber ab vom exzitonischen Transfermatrixelement. Je größer dieses ist, umso größer sind auch die Unterschiede zwischen S1 und S2. Für die hier vorliegenden Kristallbeispiele genügt aber die S1 Näherung.

4.2 Lineare Kette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und zwei verschiedenen intramolekularen Schwingungsmoden

Im folgenden Kapitel kommt nun eine zweite Phononmode mit eigener Dispersion hinzu.

4.2.1 Hamiltonoperator und Vertauschungsrelationen

Der Hamiltonoperator (4.1) auf Seite 78 muss um diese Mode und den zusätzlichen Kopplungen mit dem Frenkel Exziton erweitert werden. Diese Zusatzterme sind gegeben durch

$$\begin{aligned} H_{ph} &= \hbar\omega_1 \sum_{\sigma}\sum_{m} \alpha^{\dagger}_{\sigma,m}\alpha_{\sigma,m} + \\ &\quad + R\sum_{m}\left\{\alpha^{\dagger}_{1,m}\left(\alpha_{2,m}+\alpha_{2,m-1}\right) + \left(\alpha^{\dagger}_{2,m}+\alpha^{\dagger}_{2,m-1}\right)\alpha_{1,m}\right\} \\ H_{ex-ph} &= D_1\hbar\omega_1 \sum_{\sigma}\sum_{m} B^{\dagger}_{\sigma,m}B_{\sigma,m}\left(\alpha^{\dagger}_{\sigma,m}+\alpha_{\sigma,m}\right) + \\ &\quad + E_1\hbar\omega_1 \sum_{\sigma}\sum_{m} B^{\dagger}_{\sigma,m}B_{\sigma,m}\left(\alpha^{\dagger}_{\sigma,m}+\alpha_{\sigma,m}\right)^2, \end{aligned} \tag{4.55}$$

wobei R das Transfermatrixelement dieser Phononmode ist.

Der Gesamthamiltonoperator wird im Anschluss kanonisch transformiert [39–41,71,72,131,175], um die Terme, die die Phononenoperatoren linear enthalten,

zu eliminieren:

$$\widetilde{H} = e^{S} H e^{-S} = e^{S_0+S_1} H e^{-S_0-S_1}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } S_0 &= \sum_{\mu}\sum_{n} \tau_0 B^{\dagger}_{\mu,n} B_{\mu,n} \left[(a_{\mu,n})^2 - (a^{\dagger}_{\mu,n})^2 + \theta_0 (a_{\mu,n} - a^{\dagger}_{\mu,n})\right] \\ \text{und } S_1 &= \sum_{\mu}\sum_{n} \tau_1 B^{\dagger}_{\mu,n} B_{\mu,n} \left[(\alpha_{\mu,n})^2 - (\alpha^{\dagger}_{\mu,n})^2 + \theta_1 (\alpha_{\mu,n} - \alpha^{\dagger}_{\mu,n})\right]. \end{aligned} \tag{4.56}$$

Die exzitonischen und phononischen Operatoren transformieren sich zu

$$\begin{aligned} V_{\sigma,m} &= e^{S} B_{\sigma,m} e^{-S} = \\ &= e^{-\tau_0\left[(a_{\sigma,m})^2 - (a^{\dagger}_{\sigma,m})^2 + \theta_0 (a_{\sigma,m} - a^{\dagger}_{\sigma,m})\right]} e^{-\tau_1\left[(\alpha_{\sigma,m})^2 - (\alpha^{\dagger}_{\sigma,m})^2 + \theta_1 (\alpha_{\sigma,m} - \alpha^{\dagger}_{\sigma,m})\right]} B_{\sigma,m} \\ V^{\dagger}_{\sigma,m} &= e^{S} B^{\dagger}_{\sigma,m} e^{-S} = \\ &= e^{\tau_0\left[(a_{\sigma,m})^2 - (a^{\dagger}_{\sigma,m})^2 + \theta_0 (a_{\sigma,m} - a^{\dagger}_{\sigma,m})\right]} e^{\tau_1\left[(\alpha_{\sigma,m})^2 - (\alpha^{\dagger}_{\sigma,m})^2 + \theta_1 (\alpha_{\sigma,m} - \alpha^{\dagger}_{\sigma,m})\right]} B^{\dagger}_{\sigma,m} \\ &\Rightarrow \quad V^{\dagger}_{\sigma,m} V_{\sigma,m} = B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{\sigma,m} &= e^{S} a_{\sigma,m} e^{-S} = e^{S_0} a_{\sigma,m} e^{-S_0} = a_{\sigma,m} + B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} \left[s_0 a^{\dagger}_{\sigma,m} + c_0 a_{\sigma,m} + d_0\right] \\ A^{\dagger}_{\sigma,m} &= e^{S} a^{\dagger}_{\sigma,m} e^{-S} = e^{S_0} a^{\dagger}_{\sigma,m} e^{-S_0} = a^{\dagger}_{\sigma,m} + B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} \left[c_0 a^{\dagger}_{\sigma,m} + s_0 a_{\sigma,m} + d_0\right] \\ \bar{A}_{\sigma,m} &= e^{-S} a_{\sigma,m} e^{S} = e^{-S_0} a_{\sigma,m} e^{S_0} = a_{\sigma,m} + B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} \left[-s_0 a^{\dagger}_{\sigma,m} + c_0 a_{\sigma,m} + \bar{d}_0\right] \\ \bar{A}^{\dagger}_{\sigma,m} &= e^{-S} a^{\dagger}_{\sigma,m} e^{S} = e^{-S_0} a^{\dagger}_{\sigma,m} e^{S_0} = a^{\dagger}_{\sigma,m} + B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} \left[c_0 a^{\dagger}_{\sigma,m} - s_0 a_{\sigma,m} + \bar{d}_0\right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\sigma,m} &= e^{S} \alpha_{\sigma,m} e^{-S} = e^{S_1} \alpha_{\sigma,m} e^{-S_1} = \alpha_{\sigma,m} + B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} \left[s_1 \alpha^{\dagger}_{\sigma,m} + c_1 \alpha_{\sigma,m} + d_1\right] \\ \mathcal{A}^{\dagger}_{\sigma,m} &= e^{S} \alpha^{\dagger}_{\sigma,m} e^{-S} = e^{S_1} \alpha^{\dagger}_{\sigma,m} e^{-S_1} = \alpha^{\dagger}_{\sigma,m} + B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} \left[c_1 \alpha^{\dagger}_{\sigma,m} + s_1 \alpha_{\sigma,m} + d_1\right] \\ \bar{\mathcal{A}}_{\sigma,m} &= e^{-S} \alpha_{\sigma,m} e^{S} = e^{-S_1} \alpha_{\sigma,m} e^{S_1} = \alpha_{\sigma,m} + B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} \left[-s_1 \alpha^{\dagger}_{\sigma,m} + c_1 \alpha_{\sigma,m} + \bar{d}_1\right] \\ \bar{\mathcal{A}}^{\dagger}_{\sigma,m} &= e^{-S} \alpha^{\dagger}_{\sigma,m} e^{S} = e^{-S_1} \alpha^{\dagger}_{\sigma,m} e^{S_1} = \alpha^{\dagger}_{\sigma,m} + B^{\dagger}_{\sigma,m} B_{\sigma,m} \left[c_1 \alpha^{\dagger}_{\sigma,m} - s_1 \alpha_{\sigma,m} + \bar{d}_1\right]. \end{aligned}$$

Die Abkürzungen s_i, c_i, d_i und $\bar{d}_i$ sind schon aus den vorhergehenden Kapiteln bekannt:

$$\begin{aligned} s_i &= \sinh(2\tau_i) & d_i &= \frac{\theta_i}{2}\left(e^{2\tau_i} - 1\right) \\ c_i &= \cosh(2\tau_i) - 1 & \bar{d}_i &= \frac{\theta_i}{2}\left(e^{-2\tau_i} - 1\right) \end{aligned} \quad \text{für} \quad i = 0, 1. \tag{4.57}$$

Aus dieser Transformation ergeben sich wieder die vier Bedingungen

$$e^{-4\tau_i} = \sqrt{1+4E_i} \quad \Leftrightarrow \quad \tau_i = -\frac{1}{2}\ln\sqrt[4]{1+4E_i}$$

für $i = 0, 1$

$$\theta_i = \frac{-2D_i}{(e^{2\tau_i}-1)(1+4E_i)} \;\Leftrightarrow\; \theta_i = \frac{-2D_i}{1+4E_i}\cdot\frac{\sqrt[4]{1+4E_i}}{1-\sqrt[4]{1+4E_i}}.$$

Mit diesen Bedingungen, sowie den eingeführten relativen Frequenzshifts

$$\Omega_0 = \frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} = \sqrt{1+4E_0} - 1 \qquad \Omega_1 = \frac{\Delta\omega_1}{\omega_1} = \sqrt{1+4E_1} - 1$$

erhält man schließlich den transformierten Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}
\widetilde{H} = {} & \tilde{\tilde{E}}_F \sum_\sigma \sum_m V^\dagger_{\sigma,m} V_{\sigma,m} + J \sum_m V^\dagger_{1,m}\left(V_{2,m} + V_{2,m-1}\right) + \\
& + J \sum_m \left(V^\dagger_{2,m} + V^\dagger_{2,m-1}\right) V_{1,m} + \hbar\omega_0 \sum_\sigma \sum_m a^\dagger_{\sigma,m} a_{\sigma,m} + \hbar\omega_1 \sum_\sigma \sum_m \alpha^\dagger_{\sigma,m}\alpha_{\sigma,m} + \\
& + R \sum_m \alpha^\dagger_{1,m}\left(\alpha_{2,m} + \alpha_{2,m-1}\right) + R \sum_m \left(\alpha^\dagger_{2,m} + \alpha^\dagger_{2,m-1}\right)\alpha_{1,m} + \\
& + \hbar\Delta\omega_0 \sum_\sigma \sum_m V^\dagger_{\sigma,m} V_{\sigma,m} a^\dagger_{\sigma,m} a_{\sigma,m} + \hbar\Delta\omega_1 \sum_\sigma \sum_m V^\dagger_{\sigma,m} V_{\sigma,m} \alpha^\dagger_{\sigma,m}\alpha_{\sigma,m} + \\
& + R \sum_m V^\dagger_{1,m} V_{1,m} \left[\left\{c_1\alpha^\dagger_{1,m} + s_1\alpha_{1,m} + d_1\right\}\left(\alpha_{2,m} + \alpha_{2,m-1}\right) + h.c.\right] + \\
& + R \sum_m V^\dagger_{2,m} V_{2,m} \left[\left\{c_1\alpha^\dagger_{2,m} + s_1\alpha_{2,m} + d_1\right\}\alpha_{1,m} + h.c.\right] + \\
& + R \sum_m V^\dagger_{2,m-1} V_{2,m-1} \left[\left\{c_1\alpha^\dagger_{2,m-1} + s_1\alpha_{2,m-1} + d_1\right\}\alpha_{1,m} + h.c.\right]
\end{aligned} \tag{4.58}$$

mit

$$\tilde{\tilde{E}}_F = E_F + \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2} + \frac{\hbar\Delta\omega_1}{2} - \frac{D_0^2}{(1+\Omega_0)^2}\hbar\omega_0 - \frac{D_1^2}{(1+\Omega_1)^2}\hbar\omega_1. \tag{4.59}$$

Für die Berechnung der Greensfunktionen werden noch die Vertauschungsrelationen benötigt, die gegeben sind durch

$$\begin{aligned}
\left[a_{\sigma,n}, V_{\mu,m}\right] &= \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} V_{\sigma,n}\left[c_0 a_{\sigma,n} + s_0 a^\dagger_{\sigma,n} + d_0\right] \\
\left[a^\dagger_{\sigma,n}, V_{\mu,m}\right] &= \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} V_{\sigma,n}\left[s_0 a_{\sigma,n} + c_0 a^\dagger_{\sigma,n} + d_0\right] \\
\left[a_{\sigma,n}, V^\dagger_{\mu,m}\right] &= \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} V^\dagger_{\sigma,n}\left[c_0 a_{\sigma,n} - s_0 a^\dagger_{\sigma,n} + \bar{d}_0\right]
\end{aligned}$$

$$\left[a^\dagger_{\sigma,n}, V^\dagger_{\mu,m}\right] = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V^\dagger_{\sigma,n}\left[-s_0 a_{\sigma,n} + c_0 a^\dagger_{\sigma,n} + \bar{d}_0\right]$$

$$\begin{aligned}
[\alpha_{\sigma,n}, V_{\mu,m}] &= \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V_{\sigma,n}\left[c_1\alpha_{\sigma,n} + s_1\alpha^\dagger_{\sigma,n} + d_1\right] \\
\left[\alpha^\dagger_{\sigma,n}, V_{\mu,m}\right] &= \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V_{\sigma,n}\left[s_1\alpha_{\sigma,n} + c_1\alpha^\dagger_{\sigma,n} + d_1\right] \\
\left[\alpha_{\sigma,n}, V^\dagger_{\mu,m}\right] &= \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V^\dagger_{\sigma,n}\left[c_1\alpha_{\sigma,n} - s_1\alpha^\dagger_{\sigma,n} + \bar{d}_1\right] \\
\left[\alpha^\dagger_{\sigma,n}, V^\dagger_{\mu,m}\right] &= \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}V^\dagger_{\sigma,n}\left[-s_1\alpha_{\sigma,n} + c_1\alpha^\dagger_{\sigma,n} + \bar{d}_1\right]
\end{aligned} \tag{4.60}$$

$$\begin{aligned}
\left[a_{\sigma,n}, V^\dagger_{\mu,m}V_{\mu,m}\right] &= \left[a^\dagger_{\sigma,n}, V^\dagger_{\mu,m}V_{\mu,m}\right] = 0 \\
\left[\alpha_{\sigma,n}, V^\dagger_{\mu,m}V_{\mu,m}\right] &= \left[\alpha^\dagger_{\sigma,n}, V^\dagger_{\mu,m}V_{\mu,m}\right] = 0
\end{aligned}$$

$$\left[V_{\sigma,n}, V^\dagger_{\mu,m}\right] = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} \quad \left[a_{\sigma,n}, a^\dagger_{\mu,m}\right] = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m} \quad \left[\alpha_{\sigma,n}, \alpha^\dagger_{\mu,m}\right] = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{n,m}.$$

4.2.2 Lineare dielektrische Suszeptibilität

Auf die gleiche Weise wie im Abschnitt 4.1 ab Seite 77 werden zwei grundsätzliche Fälle behandelt. In einem ersten Schritt wird angenommen, dass in der Greensfunktion die zeitabhängigen phononischen Operatoren und der zeitabhängige vibronische Vernichtungsoperator den gleichen Untergitterindex besitzen. Dies kann, vorausgesetzt die Kopplung zwischen dem Exziton und den Phononen ist recht stark, als Vereinfachung angenommen werden. Diese Annahme wäre aber auch gerechtfertigt, wenn das Trasfermatrixelement, das den Exzitonentransport beschreibt, sehr klein wäre. Unter diesen Bedingungen müssten die Greensfunktionen

$$\begin{aligned}
G^{(\sigma_1,\ldots\sigma_u)(\tilde{\sigma}_1,\ldots,\tilde{\sigma}_w)}_{\underline{\sigma},\mu}(t) &= \langle 0|\hat{\alpha}_{\sigma_1}\ldots\hat{\alpha}_{\sigma_u}\hat{a}_{\tilde{\sigma}_1}\ldots\hat{a}_{\tilde{\sigma}_w}\hat{V}_{\underline{\sigma}}X^\dagger_\mu|0\rangle = \\
&= \langle 0|\hat{\alpha}_{\sigma,s_1}\ldots\hat{\alpha}_{\sigma,s_u}\hat{a}_{\sigma,r_1}\ldots\hat{a}_{\sigma,r_w}\hat{V}_{\sigma,m}\sum_n V^\dagger_{\mu,n}|0\rangle = \\
&= G^{(s_1,\ldots,s_u)(r_1,\ldots,r_w)}_{\underline{\sigma},\mu}(t).
\end{aligned} \tag{4.61}$$

berechnet werden. Die daraus erhaltenen Spektren werden in dieser Arbeit einfach σ-Spektren oder Modell σ bezeichnet.

Bei der Betrachtung des allgemeinen Falls wird zugelassen, dass auch die Phononenoperatoren in der Greensfunktion sich auf ein anderes Untergitter als

$\hat{V}_{\sigma,m}$ beziehen können. Dies führt dann auf die Greensfunktionen

$$\begin{aligned} G_{\underline{\sigma},\mu}^{(\underline{\sigma}_1,\ldots,\underline{\sigma}_u)(\underline{\mu}_1,\ldots,\underline{\mu}_w)}(t) &= \langle 0|\hat{\alpha}_{\underline{\sigma}_1}\ldots\hat{\alpha}_{\underline{\sigma}_u}\hat{a}_{\underline{\mu}_1}\ldots\hat{a}_{\underline{\mu}_w}\hat{V}_{\underline{\sigma}}X_{\mu}^{\dagger}|0\rangle = \\ &= \langle 0|\hat{\alpha}_{\sigma_1,s_1}\ldots\hat{\alpha}_{\sigma_u,s_u}\hat{a}_{\mu_1,r_1}\ldots\hat{a}_{\mu_w,r_w}\hat{V}_{\sigma,m}\sum_n V_{\mu,n}^{\dagger}|0\rangle = \\ &= G_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_u)(\mu_1,\ldots,\mu_w)\underline{\sigma},\mu}^{(s_1,\ldots,s_u)(r_1,\ldots,r_w)}(t). \end{aligned} \tag{4.62}$$

Die erhaltenen Spektren werden als σ_i-Spektren oder als Modell σ_i bezeichnet. Diese werden in der Arbeit AusDar ausführlich dargestellt. In der hier vorliegenden Arbeit wird nur das Modell σ untersucht.

Für die lineare Suszeptibilität ergibt sich

$$\begin{aligned} \chi_{xx}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar}\frac{Ap_F^2}{l}\cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\Big\{G_{1,1}^{(0)(0)}(\tilde{\omega};k=0)+G_{1,2}^{(0)(0)}(\tilde{\omega};k=0)+ \\ &\quad + G_{2,1}^{(0)(0)}(\tilde{\omega};k=0)+G_{2,2}^{(0)(0)}(\tilde{\omega};k=0)\Big\} \\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{\omega>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar}\frac{Ap_F^2}{l}\sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\Big\{G_{1,1}^{(0)(0)}(\tilde{\omega};k=0)-G_{1,2}^{(0)(0)}(\tilde{\omega};k=0)+ \\ &\quad - G_{2,1}^{(0)(0)}(\tilde{\omega};k=0)+G_{2,2}^{(0)(0)}(\tilde{\omega};k=0)\Big\}, \end{aligned} \tag{4.63}$$

wobei A eine Konstante und l das Volumen bezeichnet, das ein Molekül innerhalb einer Elementarzelle einnehmen kann.

4.2.3 σ-Spektrum in S1 Näherung (Modell σ)

In der S1 Näherung werden die Größen s_i und c_i gegenüber d_i und $\bar{d}_i$[18] vernachlässigt, da bei den betrachteten Polyazenkristallen diese Größen sehr klein sind. Dadurch vereinfachen sich die Vertauschungsrelationen zwischen den phononischen und vibronischen Operatoren. Diese Vertauschungsrelationen werden benötigt bei der zeitlichen Ableitung der phononischen Heisenbergoperatoren, sowie des zeitabhängigen vibronischen Operators. Diese Bewegungsgleichungen werden bei der zeitlichen Ableitung der Greensfunktionen verwendet, indem die zeitlichen Ableitungen der Operatoren eingesetzt werden. Die Laplacetransformation mit $\tilde{\omega} = \omega + i\varepsilon$ führt in den Frequenzraum. Die anschließende Multi-

[18] Siehe Gleichungen (4.57) auf Seite 137.

plikation mit $i\hbar$ und Fouriertransformation in den reziproken Raum ermöglicht die Anwendung der $\vec{k}$-Auswahlregel in periodischen Strukturen [116, 184–186]. Der Koeffizientenvergleich liefert dann eine Gleichung für die Greensfunktion eines bestimmten Phonon-Bereiches, die allerdings von den Greensfunktionen des vorhergehenden und nachfolgenden Phonon-Bereiches abhängt[19]. Dadurch erhält man insgesamt ein unendlich langes Gleichungssystem für die Greensfunktionen[20]:

$$\begin{aligned}(0.0) \rightarrow \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'}\right] G_{\sigma,\mu}^{(0)(0)}(\tilde{\omega}; k=0) &= i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + J(0)\delta_{\sigma,1}G_{2,\mu}^{(0)(0)}(\tilde{\omega}; k=0) + \\ &+ J^*(0)\delta_{\sigma,2}G_{1,\mu}^{(0)(0)}(\tilde{\omega}; k=0) + E_2^{'}S_{\sigma,\mu}^{(0)(1)} + e_2^{'}S_{\sigma,\mu}^{(1)(0)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(1.1) \rightarrow \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_1\right] G_{\sigma,\mu}^{(1)(0)}(q_1) &= \delta_{\sigma,1}\left\{R^*(q_1) + J(q_1)\right\} G_{2,\mu}^{(1)(0)}(q_1) + \\ &+ \delta_{\sigma,2}\left\{R(q_1) + J^*(q_1)\right\} G_{1,\mu}^{(1)(0)}(q_1) + E_2^{'}g_{\sigma,\mu}^{(1)(1)}(q_1) + e_2^{'}g_{\sigma,\mu}^{(2)(0)}(q_1) + \\ &+ e_2^{'}G_{\sigma,\mu}^{(0)(0)} + \hbar\Delta\omega_1 S_{\sigma,\mu}^{(1)(0)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(1.2) \rightarrow \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0\right] G_{\sigma,\mu}^{(0)(1)}(k_1) &= \delta_{\sigma,1}J(k_1)G_{2,\mu}^{(0)(1)}(k_1) + E_2^{'}g_{\sigma,\mu}^{(0)(2)}(k_1) + \\ &+ \delta_{\sigma,2}J^*(k_1)G_{1,\mu}^{(0)(1)}(k_1) + E_2^{'}G_{\sigma,\mu}^{(0)(0)} + e_2^{'}g_{\sigma,\mu}^{(1)(1)}(k_1) + \hbar\Delta\omega_0 S_{\sigma,\mu}^{(0)(1)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2.1) \rightarrow \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 2\hbar\omega_1\right] G_{\sigma,\mu}^{(2)(0)}(q_1,q_2) &= e_2^{'}g_{\sigma,\mu}^{(3)(0)}(q_1,q_2) + E_2^{'}g_{\sigma,\mu}^{(2)(1)}(q_1,q_2) + \\ &+ \delta_{\sigma,1}\left\{R^*(q_1) + R^*(q_2) + J(q_1+q_2)\right\} G_{2,\mu}^{(2)(0)}(q_1,q_2) + \\ &+ \delta_{\sigma,2}\left\{R(q_1) + R(q_2) + J^*(q_1+q_2)\right\} G_{1,\mu}^{(2)(0)}(q_1,q_2) + \\ &+ e_2^{'}\left[G_{\sigma,\mu}^{(1)(0)}(q_1) + G_{\sigma,\mu}^{(1)(0)}(q_2)\right] + \hbar\Delta\omega_1\left[g_{\sigma,\mu}^{(2)(0)}(q_1) + g_{\sigma,\mu}^{(2)(0)}(q_2)\right]\end{aligned}$$

$$(2.2) \rightarrow \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_0\right] G_{\sigma,\mu}^{(1)(1)}(q_1,k_1) = e_2^{'}G_{\sigma,\mu}^{(0)(1)}(k_1) +$$

[19] Bei zwei verschiedenen intramolekularen Schwingungsmoden gibt es nicht nur eine Greensfunktion, die den n-Phonon-Bereich beschreibt, sondern $n+1$ Greensfunktionen.

[20] k ist die Wellenzahl des Frenkel Exzitons, q_i bezeichnet die Wellenzahlen der Phononen mit der Frequenz ω_1 und k_i die Wellenzahlen der Phononen mit der Frequenz ω_0. Bei der Herleitung des Gleichungssystems wird die exzitonische Wellenzahl durch die phononischen Wellenzahlen ausgedrückt, wodurch die exzitonische Wellenzahl nicht mehr auftaucht.

$$
\begin{aligned}
&= \delta_{\sigma,1}\left\{R^*(q_1) + J(q_1+k_1)\right\} G^{(1)(1)}_{2,\mu}(q_1,k_1) + e_2^{'} g^{(2)(1)}_{\sigma,\mu}(q_1,k_1) + \\
&+ \delta_{\sigma,2}\left\{R(q_1) + J^*(q_1+k_1)\right\} G^{(1)(1)}_{1,\mu}(q_1,k_1) + E_2^{'} g^{(1)(2)}_{\sigma,\mu}(q_1,k_1) + \\
&+ E_2^{'} G^{(1)(0)}_{\sigma,\mu}(q_1) + \hbar\Delta\omega_0 g^{(1)(1)}_{\sigma,\mu}(q_1) + \hbar\Delta\omega_1 g^{(1)(1)}_{\sigma,\mu}(k_1)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(2.3) \;\rightarrow\; &\left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 2\hbar\omega_0\right] G^{(0)(2)}_{\sigma,\mu}(k_1,k_2) = e_2^{'} g^{(1)(2)}_{\sigma,\mu}(k_1,k_2) + \\
&+ \delta_{\sigma,1} J(k_1+k_2) G^{(0)(2)}_{2,\mu}(k_1,k_2) + \delta_{\sigma,2} J^*(q_1+q_2) G^{(0)(2)}_{1,\mu}(k_1,k_2) + \\
&+ E_2^{'}\left[G^{(0)(1)}_{\sigma,\mu}(k_1) + G^{(0)(1)}_{\sigma,\mu}(k_2)\right] + \hbar\Delta\omega_0\left[g^{(0)(2)}_{\sigma,\mu}(k_1) + g^{(0)(2)}_{\sigma,\mu}(k_2)\right] + \\
&+ E_2^{'} g^{(0)(3)}_{\sigma,\mu}(k_1,k_2)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(3.1) \;\rightarrow\; &\left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 3\hbar\omega_1\right] G^{(3)(0)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2,q_3) = E_2^{'} g^{(3)(1)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2,q_3) + \\
&+ \delta_{\sigma,1}\left\{R^*(q_1) + R^*(q_2) + R^*(q_3) + J(q_1+q_2+q_3)\right\} \cdot \\
&\cdot G^{(3)(0)}_{2,\mu}(q_1,q_2,q_3) + e_2^{'} g^{(4)(0)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2,q_3) + \\
&+ \delta_{\sigma,2}\left\{R(q_1) + R(q_2) + R(q_3) + J^*(q_1+q_2+q_3)\right\} \cdot \\
&\cdot G^{(3)(0)}_{1,\mu}(q_1,q_2,q_3) + e_2^{'}\left\{G^{(2)(0)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2) + G^{(2)(0)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_3) + \right. \\
&\left. + G^{(2)(0)}_{\sigma,\mu}(q_2,q_3)\right\} + \hbar\Delta\omega_1\left\{g^{(3)(0)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2) + g^{(3)(0)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_3) + \right. \\
&\left. + g^{(3)(0)}_{\sigma,\mu}(q_2,q_3)\right\}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(3.2) \;\rightarrow\; &\left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 2\hbar\omega_1 - \hbar\omega_0\right] G^{(2)(1)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2,k_1) = E_2^{'} g^{(2)(2)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2,k_1) + \\
&+ \delta_{\sigma,1}\left\{R^*(q_1) + R^*(q_2) + J(q_1+q_2+k_1)\right\} G^{(2)(1)}_{2,\mu}(q_1,q_2,k_1) + \\
&+ \delta_{\sigma,2}\left\{R(q_1) + R(q_2) + J^*(q_1+q_2+k_1)\right\} G^{(2)(1)}_{1,\mu}(q_1,q_2,k_1) + \\
&+ E_2^{'} G^{(2)(0)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2) + \hbar\Delta\omega_0 g^{(2)(1)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2) + e_2^{'} g^{(3)(1)}_{\sigma,\mu}(q_1,q_2,k_1) + \\
&+ e_2^{'}\left\{G^{(1)(1)}_{\sigma,\mu}(q_1,k_1) + G^{(1)(1)}_{\sigma,\mu}(q_2,k_1)\right\} + \hbar\Delta\omega_1\left\{g^{(2)(1)}_{\sigma,\mu}(q_1,k_1) + \right. \\
&\left. + g^{(2)(1)}_{\sigma,\mu}(q_2,k_1)\right\}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(3.3) \;\rightarrow\; &\left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_1 - 2\hbar\omega_0\right] G^{(1)(2)}_{\sigma,\mu}(q_1,k_1,k_2) = E_2^{'} g^{(1)(3)}_{\sigma,\mu}(q_1,k_1,k_2) + \\
&+ \delta_{\sigma,1}\left\{R^*(q_1) + J(q_1+k_1+k_2)\right\} G^{(1)(2)}_{2,\mu}(q_1,k_1,k_2) + \\
&+ \delta_{\sigma,2}\left\{R(q_1) + J^*(q_1+k_1+k_2)\right\} G^{(1)(2)}_{1,\mu}(q_1,k_1,k_2) + \\
&+ e_2^{'} G^{(0)(2)}_{\sigma,\mu}(k_1,k_2) + e_2^{'} g^{(2)(2)}_{\sigma,\mu}(q_1,k_1,k_2) + \hbar\Delta\omega_1 g^{(1)(2)}_{\sigma,\mu}(k_1,k_2) +
\end{aligned}
$$

$$+ E_2^{'}\left\{G_{\sigma,\mu}^{(1)(1)}(q_1,k_1) + G_{\sigma,\mu}^{(1)(1)}(q_1,k_2)\right\} + \hbar\Delta\omega_0\left\{g_{\sigma,\mu}^{(1)(2)}(q_1,k_1)+ \right.$$
$$\left. + g_{\sigma,\mu}^{(1)(2)}(q_1,k_2)\right\}$$

$$(3.4) \rightarrow \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 3\hbar\omega_0\right] G_{\sigma,\mu}^{(0)(3)}(k_1,k_2,k_3) = e_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(1)(3)}(k_1,k_2,k_3)+$$
$$+ \delta_{\sigma,1} J(k_1+k_2+k_3) G_{2,\mu}^{(0)(3)}(k_1,k_2,+k_3) + E_2^{'} g_{\sigma,\mu}^{(0)(4)}(k_1,k_2,k_3)+$$
$$+ \delta_{\sigma,2} J^*(q_1+q_2+q_3) G_{1,\mu}^{(0)(3)}(k_1,k_2,k_3) + E_2^{'}\left\{G_{\sigma,\mu}^{(0)(2)}(k_1,k_2)+ \right.$$
$$\left. + G_{\sigma,\mu}^{(0)(2)}(k_1,k_3) + G_{\sigma,\mu}^{(0)(2)}(k_2,k_3)\right\} + \hbar\Delta\omega_1\left\{g_{\sigma,\mu}^{(0)(3)}(k_1,k_2)+ \right.$$
$$\left. + g_{\sigma,\mu}^{(0)(3)}(k_1,k_3) + g_{\sigma,\mu}^{(0)(3)}(k_2,k_3)\right\}$$

$$\vdots \qquad (4.64)$$

Wie an diesem Gleichungssystem zu sehen ist, sind die Wellenvektoren der Phononen q_i und k_i implizit in den Greensfunktionen, aber auch explizit in den Dispersionsrelationen des Frenkel Exzitons und der zweiten internen Schwingungsmode der Frequenz ω_1 vorhanden. Somit ist eine analytische Lösung unmöglich, und es müssen wieder Näherungen gemacht werden. Dabei wird ausgenutzt, dass bei den betrachteten Polyazenkristallen die Relation $\hbar\omega_0, \hbar\omega_1 \gg |J|, |R|$ gilt. Das Transfermatrixelement $|R|$ des Phonons muss bei den hier betrachteten Kristallen ebenfalls als sehr klein betrachtet werden [48], in früheren Arbeiten wurde es sogar komplett außer Acht gelassen [37]. In der hier vorliegenden Arbeit wird aber bewusst eine solche dispersive Phononmode verwendet, wobei auch der Einfluss der Größe des Transfermatrixelements R durch verschiedene Werte untersucht wird.

4.2.3.1 Spektrum ohne Dispersion (OD)

In dieser Näherung werden aufgrund der Kleinheit von $|J|$ und $|R|$ gegenüber $\hbar\omega_0$ und $\hbar\omega_1$ alle Dispersionsrelationen vernachlässigt, außer in (0.0) des Gleichungssystems (4.64), da in dieser Gleichung keine Phononenfrequenz auftaucht. Die Exzitonendispersionsrelation für $k = 0$ bewirkt nur eine Energieverschiebung. Ab dem 1-Phonon-Bereich treten die Phononenwellenvektoren nur mehr implizit in den Greensfunktionen auf. Somit kann jede Gleichung mit $\frac{1}{N^l}$ multipliziert werden, wobei l die Anzahl der verschiedenen Wellenvektoren in der entsprechenden Gleichung ist, die anschließend über alle auftretenden Wellenvektoren summiert werden. Jeder Phonon-Bereich n besteht aus

insgesamt $n+1$ Gleichungen, die in eine Matrizengleichung umgeformt und zusammengefasst werden können. Man erhält ein unendlich langes Matrizengleichungssystem

$$\begin{aligned}
&(0) \to A^{'}_{0,0} G^{(0)(0)}_{\sigma,\mu} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + J(0)\delta_{\sigma,1} G^{(0)(0)}_{2,\mu} + J^{*}(0)\delta_{\sigma,2} G^{(0)(0)}_{1,\mu} + \left({}^{0}F^{'}\right)_{1,2} \left({}^{1}b\right)_{2,1} \\
&(n) \to \left({}^{n}B^{'}\right)_{n+1,n+1} \left({}^{n}b\right)_{n+1,1} = \left({}^{n}D^{'}\right)_{n+1,n} \left({}^{n-1}b\right)_{n,1} + \\
&\qquad + \left({}^{n}F^{'}\right)_{n+1,n+2} \left({}^{n+1}b\right)_{n+2,1} \qquad \forall n \geq 1.
\end{aligned} \tag{4.65}$$

mit den Matrizen und Bezeichnungen, die schon vom Einzelmolekül bekannt sind (siehe (3.99) auf Seite 65), allerdings wird

$$\left({}^{n}a\right)_{n+1,1} \quad \text{durch} \quad \left({}^{n}b\right)_{n+1,1} = \begin{pmatrix} S^{(n)(0)}_{\sigma,\mu} \\ S^{(n-1)(1)}_{\sigma,\mu} \\ \vdots \\ S^{(1)(n-1)}_{\sigma,\mu} \\ S^{(0)(n)}_{\sigma,\mu} \end{pmatrix}$$

ersetzt[21]. Gelöst wird dieses Matrizengleichungssystem auf die gleiche Art wie beim Einzelmolekül. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass in der Gleichung (0.0) des Gleichungssystems (4.65) die Werte $\sigma, \mu = 1, 2$ einzusetzen sind und diese Gleichung im Prinzip vier Gleichungen darstellt, von denen jeweils zwei miteinander gekoppelt sind. Daraus lassen sich die Greensfunktionen berechnen und somit auch die lineare Suszeptibilität, die gegeben ist durch

$$\boxed{\begin{aligned}
\chi_{xx}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{l} \cos\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \left\{ \frac{2}{\left({}^{0}Z^{'}\right)_{1,1} - 2J} \right\} \\
\chi_{yy}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{l} \sin\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \left\{ \frac{2}{\left({}^{0}Z^{'}\right)_{1,1} + 2J} \right\}
\end{aligned}} \tag{4.66}$$

[21] Die Nomenklatur ist dieselbe wie beim Einzelmolekül mit zwei internen Phononmoden: Der obere Index n in der Klammer gibt den Phononenbereich an ($n = l + m$). Das Apostrophzeichen deutet an, dass es sich hierbei um die Näherung S1 handelt. Die beiden Indizes außerhalb der Klammer geben die Anzahl der Zeilen (erster Index) und Spalten (zweiter Index) an. Die Größe $A_{l,m}$ ist gegeben durch $A^{'}_{l,m} = \hbar\tilde{\omega} - E^{'}_{F} - l\hbar\omega_3 - m\hbar\omega_2$.

mit

$$\left({}^{n}Z'\right)_{n+1,n+1} = \left({}^{n}B'\right)_{n+1,n+1} - \left({}^{n}F'\right)_{n+1,n+2}\left({}^{n+1}M'\right)_{n+2,n+1}$$
$$\left({}^{n}M'\right)_{n+1,n} = \left[\left({}^{n}Z'\right)_{n+1,n+1}\right]^{-1}\left({}^{n}D'\right)_{n+1,n} \qquad \forall\, n \geq 1.$$

Bei der numerischen Berechnung der Spektren wurde der Faktor $\frac{Ap_F^2}{l}$, sowie $\hbar$ als 1 gesetzt. Die Kettenbrüche bzw. die Größe der Matrizen wurde auf $n = 20$ begrenzt. Dies war für die Beobachtung bis zum 6-Phonon-Bereich vollkommen ausreichend, da sich für $n = 20$ keine Änderungen in diesem Bereich der Spektren ergaben. Dargestellt werden aber nur der exzitonische bis zum 4-Phonon-Bereich, da ab dem 5-Phonon-Bereich die einzelnen Kurven der höheren Phonon-Bereiche sich immer mehr ineinanderschieben, so dass nicht mehr klar unterschieden werden kann, zu welchem Bereich eine einzelne Kurve gehört. Für ε wurde der Wert $\varepsilon = 0.001\text{eV}$ gewählt. Zudem wurden die Spektren so verschoben, dass im exzitonischen Bereich die Lorentzkurve im (yy)-Spektrum auf der lokalen Anregungsenergie E_F zum Liegen kommt. Hierfür wurde E_F als freier Parameter benutzt. In den Abbildungen 4.26 und 4.27 auf den Seiten 146 und 147 sind die linearen Absorptionsspektren von Anthrazen- und Pentazenketten dargestellt. Die Spektren von Tetrazen sehen wegen der vergleichbaren Werte ähnlich aus wie jene für Pentazen. Erwartungsgemäß handelt es sich um reine Lorentzpeaks mit einer Halbwertsbreite von 2ε. Wegen der negativen Frequenzänderungen, vermittelt durch die quadratische Exziton-Phonon-Kopplung, sind die Spektren mit $\Delta\omega_i \neq 0$ mit $i = 0, 1$ gegenüber den Spektren mit $\Delta\omega_i = 0$ nach links, also in dem Bereich mit niederen Energien, verschoben.

4.2.3.2 Spektrum mit Dispersion im 1-Phonon-Bereich ($\mathbf{MD_1}$)

Die nächste Näherung behält nun im 1-Phonon-Bereich, d.h. in den Gleichungen (1.1) und (1.2) des Gleichungssystems (4.64) auf Seite 143, sowohl die exzitonische, wie auch die phononische Dispersionsrelation bei. In allen übrigen höheren Phonon-Bereichen werden beide Dispersionen aufgrund der Relation $\hbar\omega_0, \hbar\omega_1 \gg |J|, |R|$ gegenüber $\hbar\omega_0$ und $\hbar\omega_1$ vernachlässigt. Für die Bestimmung der Spektren und somit der Greensfunktionen $G^{(0)(0)}_{\sigma,\mu}$ sind drei Gleichungssysteme notwendig. Das erste ist schon aus der OD Näherung bekannt und liefert den Zusammenhang zwischen den $S^{(l)(m)}_{\sigma,\mu}$, das zweite Gleichungssystem ergibt die Zusammenhänge zwischen den teilweise aufsummierten Greensfunk-

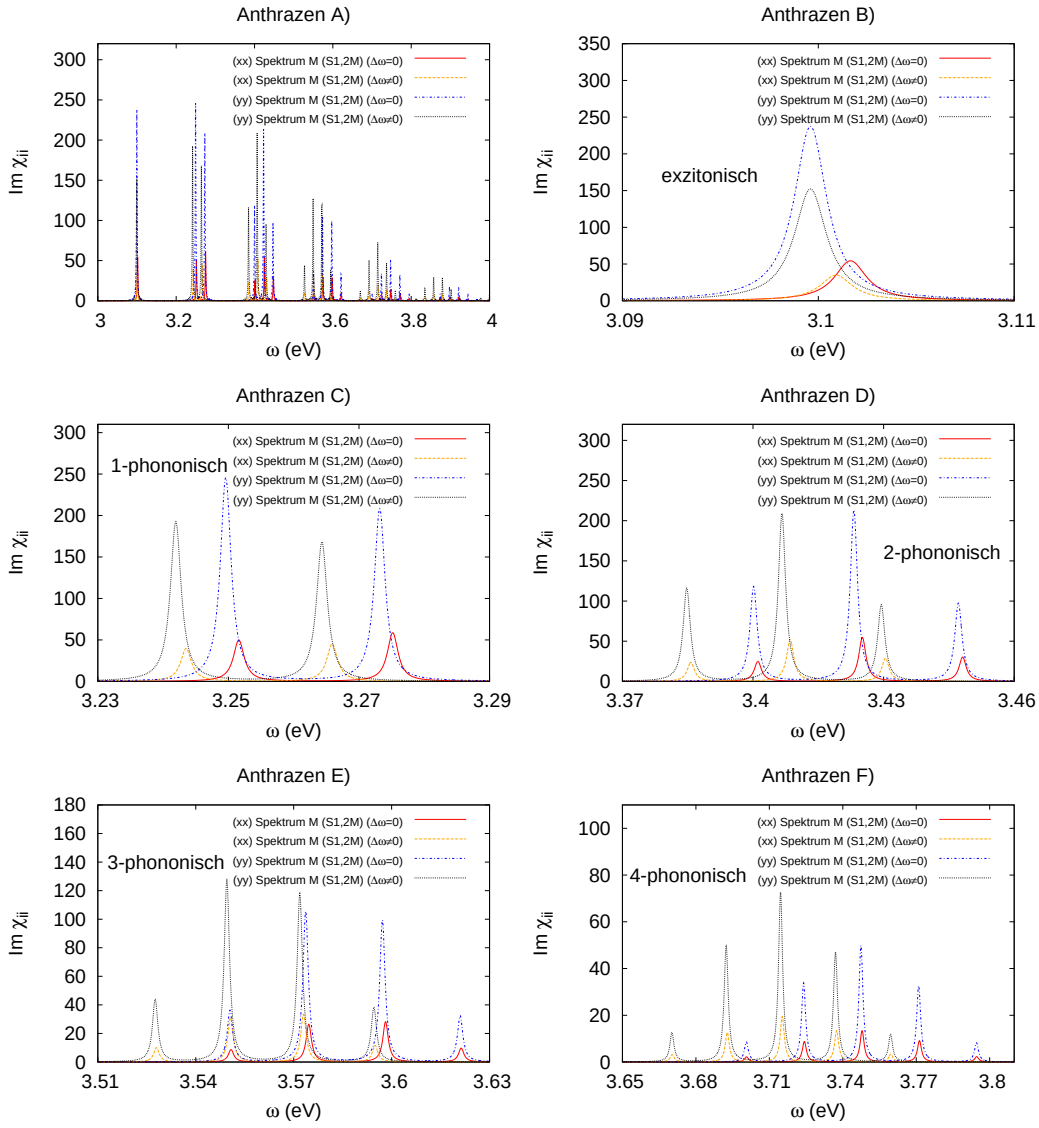


Abbildung 4.26: *Lineare Absorptionsspektren einer Anthrazenmolekülkette (S1,2M) in der OD Näherung: (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für $(\Delta\omega_0 = \Delta\omega_1 = 0)$ und $(\Delta\omega_0, \Delta\omega_1 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

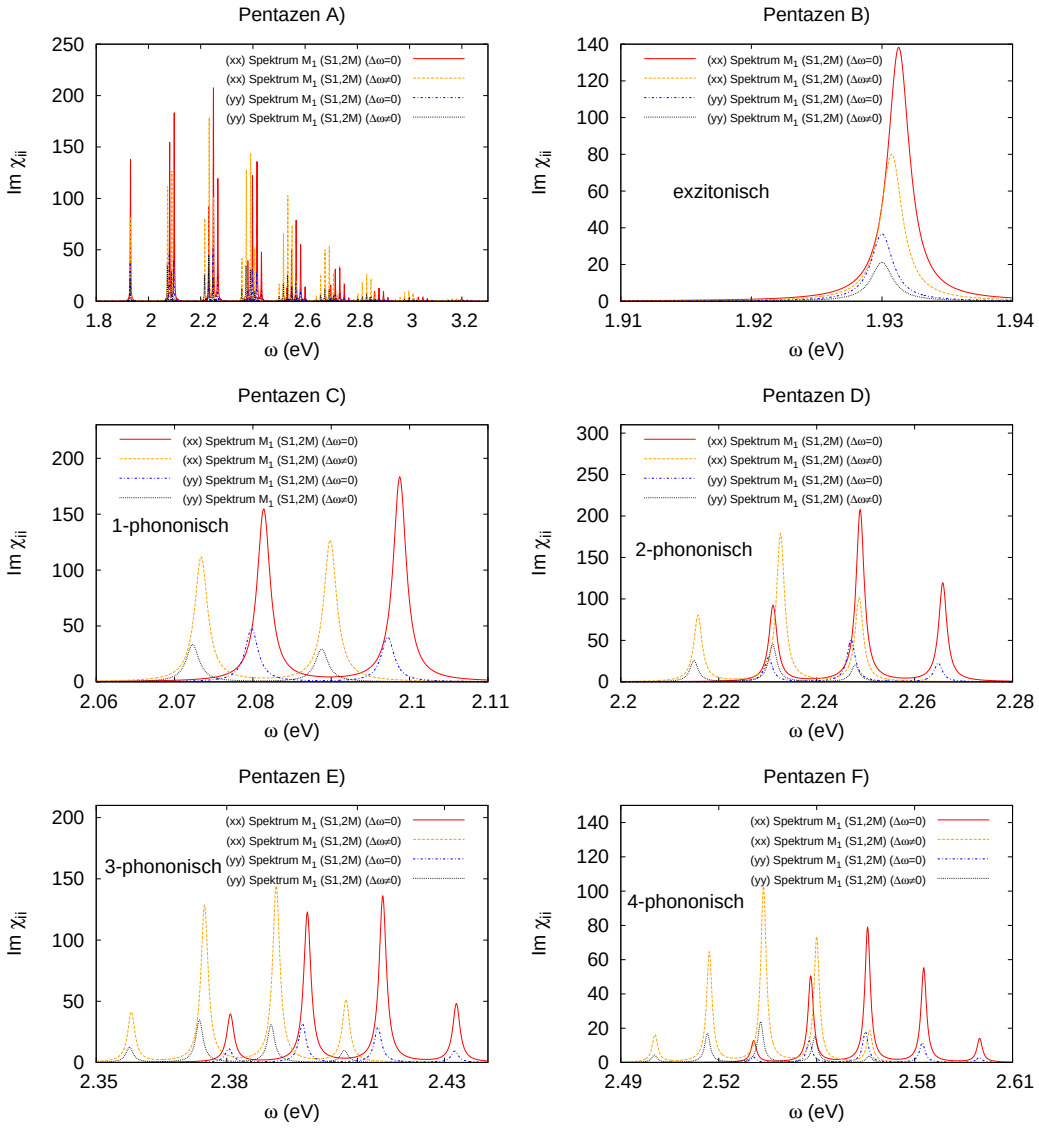


Abbildung 4.27: *Lineare Absorptionsspektren einer Pentazenmolekülkette mit dem Exzitonentransfermatrixelement* $M_1 = 0.00713eV$ *(c) (S1,2M) in der OD Näherung:* (xx)*- und* (yy)*-Spektren jeweils für* $(\Delta\omega_0 = \Delta\omega_1 = 0)$ *und* $(\Delta\omega_0, \Delta\omega_1 \neq 0)$*. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

tionen $g^{(l)(m)}_{\sigma,\mu}(q_1)$ und das dritte zwischen $g^{(l)(m)}_{\sigma,\mu}(k_1)$. Das Gleichungssystem für $g^{(l)(m)}_{\sigma,\mu}(q_1)$ bekommt man, indem man ab dem 2-Phonon-Bereich (ab Gleichung (2.1)) des Gleichungssystems (4.64) auf Seite 143 in allen Gleichungen über alle in den jeweiligen Gleichungen vorhandenen Phononenwellenzahlen, außer über q_1 summiert. Das Gleichungssystem zur Bestimmung von $g^{(l)(m)}_{\sigma,\mu}(k_1)$ erhält man auf ähnliche Weise, nur wird dabei nicht über k_1 summiert. Durch diese beiden Gleichungssystemen ergeben sich dann die erforderlichen Beziehungen um den 1-Phonon-Bereich mit der exzitonischen Dispersionsrelation auswerten zu können. Nach längerer Rechnung ergeben sich die Greensfunktionen und somit auch die dielektrische Suszeptibilität

$$\boxed{\begin{aligned}\chi_{xx}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{l}\cos\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{\zeta_2{}' + \zeta_4^{'}}{\zeta_1^{'}\zeta_2^{'} - \zeta_3^{'}\zeta_4^{'}} + \frac{\xi_1{}' + \xi_3^{'}}{\xi_1^{'}\xi_2^{'} - \xi_3^{'}\xi_4^{'}}\right\} \\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{l}\sin\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{\zeta_2{}' - \zeta_4^{'}}{\zeta_1^{'}\zeta_2^{'} - \zeta_3^{'}\zeta_4^{'}} + \frac{\xi_1{}' - \xi_3^{'}}{\xi_1^{'}\xi_2^{'} - \xi_3^{'}\xi_4^{'}}\right\},\end{aligned}} \tag{4.67}$$

mit

$$\begin{aligned}\zeta_1^{'} &= \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - E_2^{'}o_{3,1}^{'} - e_2^{'}o_{1,1}^{'} & \zeta_3^{'} &= J(0) + E_2^{'}o_{3,2}^{'} + e_2^{'}o_{1,2}^{'} \\ \zeta_2^{'} &= \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - E_2^{'}o_{4,2}^{'} - e_2^{'}o_{2,2}^{'} & \zeta_4^{'} &= J^*(0) + E_2^{'}o_{4,1}^{'} + e_2^{'}o_{2,1}^{'}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\xi_1^{'} &= \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - E_2^{'}p_{3,1}^{'} - e_2^{'}p_{1,1}^{'} & \xi_3^{'} &= J(0) + E_2^{'}p_{3,2}^{'} + e_2^{'}p_{1,2}^{'} \\ \xi_2^{'} &= \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - E_2^{'}p_{4,2}^{'} - e_2^{'}p_{2,2}^{'} & \xi_4^{'} &= J^*(0) + E_2^{'}p_{4,1}^{'} + e_2^{'}p_{2,1}^{'}\end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} o_{1,1}^{'} & o_{1,2}^{'} \\ o_{2,1}^{'} & o_{2,2}^{'} \\ o_{3,1}^{'} & o_{3,2}^{'} \\ o_{4,1}^{'} & o_{4,2}^{'}\end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} 1-\gamma_{1,1}^{'}T_3^{'} & -\gamma_{1,1}^{'}T_2^{'} & -\gamma_{1,2}^{'}T_3^{'} & -\gamma_{1,2}^{'}T_2^{'} \\ -\gamma_{1,1}^{'}T_1^{'} & 1-\gamma_{1,1}^{'}T_3^{'} & -\gamma_{1,2}^{'}T_1^{'} & -\gamma_{1,2}^{'}T_3^{'} \\ -\Gamma_{1,1}I_3^{'} & -\Gamma_{1,1}^{'}I_1^{'} & 1-\Gamma_{1,2}^{'}I_3^{'} & -\Gamma_{1,2}^{'}I_1^{'} \\ -\Gamma_{1,1}^{'}I_2^{'} & -\Gamma_{1,1}I_3^{'} & -\Gamma_{1,2}^{'}I_2^{'} & 1-\Gamma_{1,2}^{'}I_3^{'}\end{pmatrix}\right]^{-1} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} e_2^{'}T_3^{'} & e_2^{'}T_2^{'} \\ e_2^{'}T_1^{'} & e_2^{'}T_3^{'} \\ E_2^{'}I_3^{'} & E_2^{'}I_1^{'} \\ E_2^{'}I_2^{'} & E_2^{'}I_3^{'}\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} p'_{1,1} & p'_{1,2} \\ p'_{2,1} & p'_{2,2} \\ p'_{3,1} & p'_{3,2} \\ p'_{4,1} & p'_{4,2} \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} -\gamma'_{1,1}T'_1 & 1-\gamma'_{1,1}T'_3 & -\gamma'_{1,2}T'_1 & -\gamma'_{1,2}T'_3 \\ 1-\gamma'_{1,1}T'_3 & -\gamma'_{1,1}T'_2 & -\gamma'_{1,2}T'_3 & -\gamma'_{1,2}T'_2 \\ -\Gamma'_{1,1}I'_2 & -\Gamma_{1,1}I'_3 & -\Gamma'_{1,2}I'_2 & 1-\Gamma'_{1,2}I'_3 \\ -\Gamma_{1,1}I'_3 & -\Gamma'_{1,1}I'_1 & 1-\Gamma'_{1,2}I'_3 & -\Gamma'_{1,2}I'_1 \end{pmatrix} \right]^{-1} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} e'_2T'_1 & e'_2T'_3 \\ e'_2T'_3 & e'_2T'_2 \\ E'_2I'_2 & E'_2I'_3 \\ E'_2I'_3 & E'_2I'_1 \end{pmatrix}$$

$$I'_1 = \frac{1}{N}\sum_{k_1} \frac{J(k_1)}{(\underline{A}')^2 - |J(k_1)|^2} \qquad I'_2 = \frac{1}{N}\sum_{k_1} \frac{J^*(k_1)}{(\underline{A}')^2 - |J(k_1)|^2}$$
$$I'_3 = \frac{1}{N}\sum_{k_1} \frac{\underline{A}'}{(\underline{A}')^2 - |J(k_1)|^2}$$

$$T'_1 = \frac{1}{N}\sum_{q_1} \frac{R(q_1) + J^*(q_1)}{(\bar{A}')^2 - |R(q_1)|^2 - |J(q_1)|^2 - J(q_1)R(q_1) - J^*(q_1)R^*(q_1)}$$
$$T'_2 = \frac{1}{N}\sum_{q_1} \frac{R^*(q_1) + J(q_1)}{(\bar{A}')^2 - |R(q_1)|^2 - |J(q_1)|^2 - J(q_1)R(q_1) - J^*(q_1)R^*(q_1)}$$
$$T'_3 = \frac{1}{N}\sum_{q_1} \frac{\bar{A}'}{(\bar{A}')^2 - |R(q_1)|^2 - |J(q_1)|^2 - J(q_1)R(q_1) - J^*(q_1)R^*(q_1)}$$

$$\bar{A}' = \hbar\tilde{\omega} - E'_F - \hbar\omega_1 - \left({}^1\bar{F}'\right)_{1,2}\left({}^2\bar{\kappa}'\right)_{2,1}$$
$$\left({}^1\bar{W}'\right)_{1,2} + \left({}^1\bar{F}'\right)_{1,2}\left({}^2\bar{\upsilon}'\right)_{2,2} = \begin{pmatrix} \gamma'_{1,1} & \gamma'_{1,2} \end{pmatrix}$$

$$\underline{A}' = \hbar\tilde{\omega} - E'_F - \hbar\omega_0 - \left({}^1\underline{F}'\right)_{1,2}\left({}^2\underline{\kappa}'\right)_{2,1}$$
$$\left({}^1\underline{W}'\right)_{1,2} + \left({}^1\underline{F}'\right)_{1,2}\left({}^2\underline{\upsilon}'\right)_{2,2} = \begin{pmatrix} \Gamma'_{1,2} & \Gamma'_{1,2} \end{pmatrix}$$

$$E'_1 = d_0^2\hbar\omega_2 \qquad E'_2 = -d_0\hbar\omega_2 \qquad \omega_2 = \omega_0 + \Delta\omega_0$$
$$e'_1 = d_1^2\hbar\omega_3 \qquad e'_2 = -d_1\hbar\omega_3 \qquad \omega_3 = \omega_1 + \Delta\omega_1$$

$$E'_F = \tilde{\tilde{E}}_F + E'_1 + e'_1. \tag{4.68}$$

Die auftretenden Matrizen sind gegeben durch

$$\left({}^{n}\bar{B}'\right)_{n,n} = \begin{pmatrix} \bar{A}'_{n,0} & & & 0 \\ & \bar{A}'_{n-1,1} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & A'_{1,n-1} \end{pmatrix} \qquad ({}^{n}\bar{a})_{n,1} = \begin{pmatrix} g^{(n)(0)}_{\sigma,\mu}(q_1) \\ g^{(n-1)(1)}_{\sigma,\mu}(q_1) \\ \vdots \\ g^{(1)(n-1)}_{\sigma,\mu}(q_1) \end{pmatrix}$$

$$\left({}^{n}\bar{F}'\right)_{n,n+1} = \begin{pmatrix} e'_2 & E'_2 & & & 0 \\ & \ddots & \ddots & & \\ & & & & \\ 0 & & & e'_2 & E'_2 \end{pmatrix} \qquad \left({}^{n}\bar{V}'\right)_{n,n} = \begin{pmatrix} e'_2 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & e'_2 \end{pmatrix}$$

$$\left({}^{n}\bar{D}'\right)_{n,n-1} = \begin{pmatrix} (n-1)e'_2 & 0 & & \cdots \\ E'_2 & (n-2)e'_2 & 0 & \cdots \\ & \ddots & \ddots & \\ & & (n-2)E'_2 & e'_2 \\ & & & (n-1)E'_2 \end{pmatrix}$$

$$\left({}^{n}\bar{W}'\right)_{n,n+1} = \begin{pmatrix} \hbar\Delta\omega_1 & & & 0 & 0 \\ & \hbar\Delta\omega_1 & & & \vdots \\ & & \ddots & & \vdots \\ & & & \hbar\Delta\omega_1 & 0 & 0 \\ 0 & & & 0 & \hbar\Delta\omega_1 & 0 \end{pmatrix}$$

und den Rekursionsformeln

$$\left.\begin{aligned} \left({}^{n}\bar{\kappa}'\right)_{n,n-1} &= \left({}^{n}\bar{Z}'\right)^{-1}_{n,n}\left({}^{n}\bar{D}'\right)_{n,n-1} \\ \left({}^{n}\bar{v}'\right)_{n,n} &= \left({}^{n}\bar{Z}'\right)^{-1}_{n,n}\left({}^{n}\bar{I}'\right)^{-1}_{n,n} \end{aligned}\right\} \forall n \text{ mit } n \geq 2,$$

$$\left({}^{n}\bar{Z}'\right)_{n,n} = \left({}^{n}\bar{B}'\right)_{n,n} - \left({}^{n}\bar{F}'\right)_{n,n+1}\left({}^{n+1}\bar{\kappa}'\right)_{n+1,n}$$

$$\left({}^{n}\bar{I}'\right)_{n,n} = \left({}^{n}\bar{V}'\right)_{n,n} + \left\{\left({}^{n}\bar{F}'\right)_{n,n+1}\left({}^{n+1}\bar{v}'\right)_{n+1,n+1} + \left({}^{n}\bar{W}'\right)_{n,n+1}\right\}\left({}^{n}M'\right)_{n+1,n}$$

$$\bar{A}'_{l,m} = \hbar\tilde{\omega} - E'_F - \hbar\omega_1 - (l-1)\,\hbar\omega_3 - m\hbar\omega_2$$

sowie

$$\left({}^{n}\underline{B}'\right)_{n,n} = \begin{pmatrix} \underline{A}'_{n-1,1} & & & 0 \\ & \underline{A}'_{n-2,2} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \underline{A}'_{0,n} \end{pmatrix} \qquad \left({}^{n}\underline{a}\right)_{n,1} = \begin{pmatrix} g_{\sigma,\mu}^{(n-1)(1)}(k_1) \\ g_{\sigma,\mu}^{(n-2)(2)}(k_1) \\ \vdots \\ g_{\sigma,\mu}^{(0)(n)}(k_1) \end{pmatrix}$$

$$\left({}^{n}\underline{W}'\right)_{n,n+1} = \begin{pmatrix} 0 & \hbar\Delta\omega_0 & & & & 0 \\ \vdots & & \hbar\Delta\omega_0 & & & \\ \vdots & & & \ddots & & \\ & & & & \hbar\Delta\omega_0 & 0 \\ 0 & & & & 0 & \hbar\Delta\omega_0 \end{pmatrix}$$

$$\left({}^{n}\underline{V}'\right)_{n,n} = \begin{pmatrix} E'_2 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & E'_2 \end{pmatrix} \qquad \begin{aligned} \left({}^{n}\underline{D}'\right)_{n,n-1} &= \left({}^{n}\bar{D}'\right)_{n,n-1} \\ \left({}^{n}\underline{F}'\right)_{n,n+1} &= \left({}^{n}\bar{F}'\right)_{n,n+1} \end{aligned}$$

und den Rekursionsformeln

$$\left.\begin{aligned} \left({}^{n}\underline{\kappa}'\right)_{n,n-1} &= \left({}^{n}\underline{Z}'\right)^{-1}_{n,n} \left({}^{n}\underline{D}'\right)_{n,n-1} \\ \left({}^{n}\underline{\upsilon}'\right)_{n,n} &= \left({}^{n}\underline{Z}'\right)^{-1}_{n,n} \left({}^{n}\underline{I}'\right)^{-1}_{n,n} \end{aligned}\right\} \forall n \text{ mit } n \geq 2.$$

$$\left({}^{n}\underline{Z}'\right)_{n,n} = \left({}^{n}\underline{B}'\right)_{n,n} - \left({}^{n}\underline{F}'\right)_{n,n+1} \left({}^{n+1}\underline{\kappa}'\right)_{n+1,n}$$
$$\left({}^{n}\underline{I}'\right)_{n,n} = \left({}^{n}\underline{V}'\right)_{n,n} + \left\{\left({}^{n}\underline{F}'\right)_{n,n+1} \left({}^{n+1}\underline{\upsilon}'\right)_{n+1,n+1} + \left({}^{n}\underline{W}'\right)_{n,n+1}\right\} \left({}^{n}M'\right)_{n+1,n}.$$

$$\underline{A}'_{l,m} = \hbar\tilde{\omega} - E'_F - l\hbar\omega_3 - \hbar\omega_0 - (m-1)\,\hbar\omega_2$$

Außerdem gilt[22]:

$$L(k) = e^{\frac{i}{2}kg} 2L \cos\left(\frac{kg}{2}\right) \qquad \text{und} \qquad L^*(k) = e^{-\frac{i}{2}kg} 2L \cos\left(\frac{kg}{2}\right).$$

[22] L steht für die beiden Transfermatrixelemente J und R und die Wellenzahl k für q_i und k_j. k hat hier nichts mit der exzitonischen Wellenzahl zu tun.

Bei der numerischen Auswertung der Formeln (4.67) wurde der Faktor $\frac{Ap_F^2}{l}$ und $\hbar$ als 1 gesetzt, die Matrizengröße betrug, wie bei der OD Näherung, $n = 20$ und für ε wurde 0.001eV verwendet. Die Gittersummen $T_i^{'}$ und $I_i^{'}$ wurden im thermodynamischen Limes durch Integrale ersetzt und mit Hilfe der Trapezregel ausgewertet, indem die Strecke 2π in 150 gleich große Teilstücke eingeteilt wurde. Dies ist ausreichend um glatte Kurven im Spektrum zu erhalten. Die Spektren wurden wiederum so verschoben, dass die energetisch kleinste Lorentzkurve, welche zum Frenkel Exziton gehört, bei der lokalen Anregungsenergie E_F zum Liegen kommt. In [37,44] wird gezeigt, dass beim Absorptionsspektrum von Anthrazen die exzitonische Linie des (yy)-Spektrums energetisch kleiner ist als die exzitonische Linie im (xx)-Spektrum. Je nach Größe der exzitonischen und phononischen Transfermatrixelemente kann die exzitonische Kurve im (xx)-Spektrum auch vor der exzitonischen Linie des (yy)-Spektrums liegen. Auch bei Tetrazen und Pentazen tritt diese Eigenschaft auf, die vom Verhältnis zwischen den beiden Transfermatrixelementen abhängt[23].

In der Abbildung 4.28 auf der nächsten Seite ist exemplarisch das (xx)- und (yy)-Spektrum einer Anthrazenkette dargestellt, in der man die Davydov-Aufspaltung sehen kann. In den Abbildungen 4.29 und 4.30 auf den Seiten 154 und 155 ist für $\Delta\omega_i = 0$ und $\Delta\omega_i \neq 0$ mit $i = 0, 1$ der Spektrenvergleich für verschiedene Phononentransfermatrixelemente R abgebildet. Für den Fall III liegt der exzitonische Peak im (xx)-Spektrum vor jenem im (yy)-Spektrum, in allen anderen drei Fällen ist es umgekehrt der Fall. Ebenfalls deutlich wird, dass für ein sehr kleines R dieses Transfermatrixelement vernachlässigt werden kann. Erst wenn R mit J vergleichbar ist bzw. größer ist, treten deutliche Mehrteilchenabsorptionsbereiche auf an jenen Stellen, bei denen die Anzahl der ω_1-Phononen größer oder gleich der Anzahl der ω_0-Phononen ist. Diese können eindeutig auf die Größe von R zurückgeführt werden. Die quadratische Exziton-Phonon-Kopplung verstärkt die Bindung zwischen dem Frenkel Exziton und den Phononen.

In der Abbildung 4.31 auf Seite 156 ist für den Fall III das (xx)- und (yy)-Spektrum einer Pentazenkette mit und ohne quadratische Exziton-Phonon-

[23] Eine grobe Auswertung an Hand der hier verwendeten Werte ergab, dass für $\frac{R}{J} > -1.3$ die exzitonische Linie im (yy)-Spektrum vor jener im (xx)-Spektrum liegt, für $\frac{R}{J} < -5.1$ ist es umgekehrt der Fall. Der tatsächliche Wert für die Umkehr liegt irgendwo dazwischen. Es müsste auch untersucht werden, ob die Umkehr unabhängig vom Material ist oder nicht. Doch dies wurde nicht weiter betrachtet und ausgewertet.

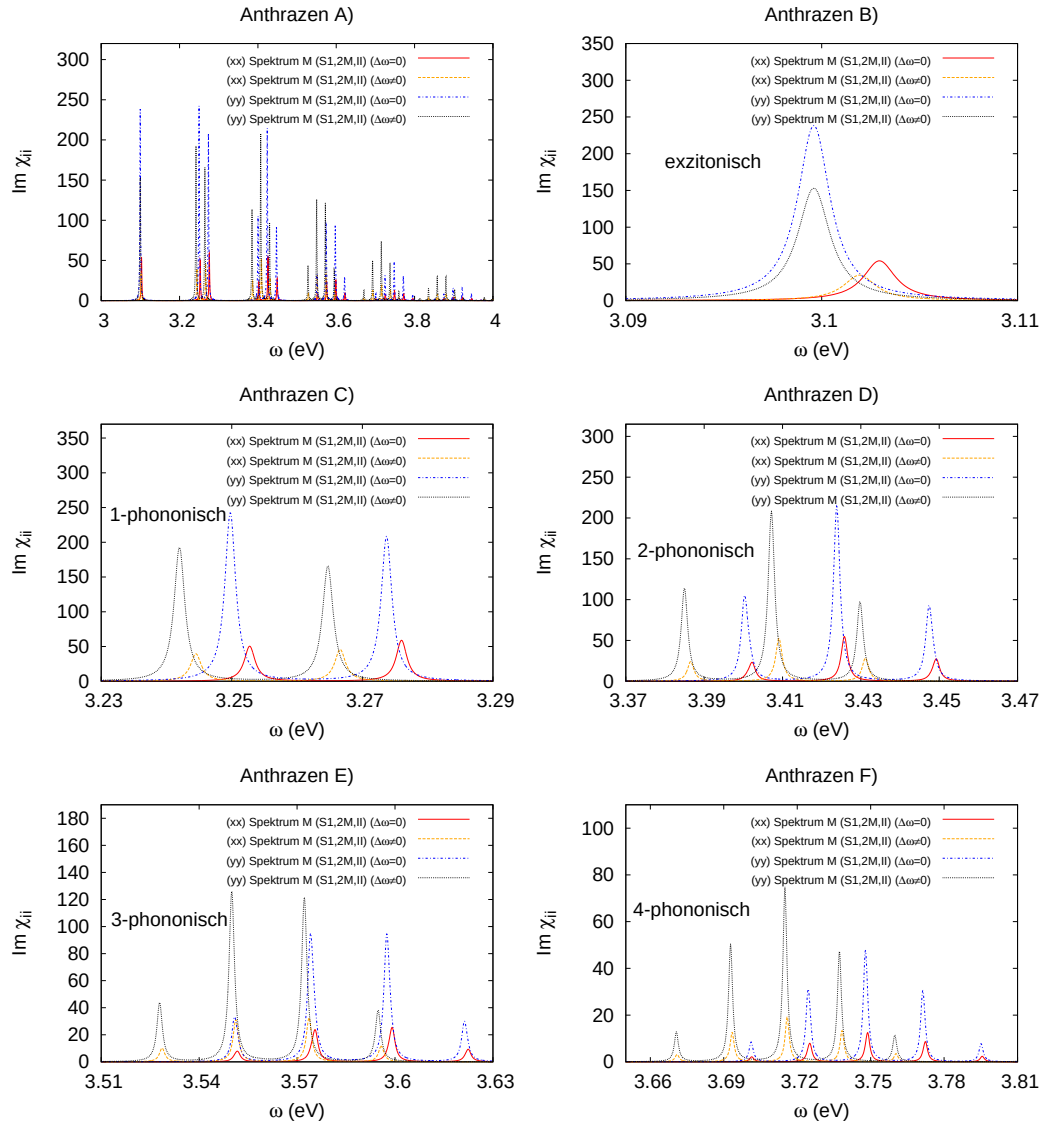


Abbildung 4.28: *Absorptionsspektren einer Anthrazenkette in der S1, MD_1 Näherung mit 2 Molekülen pro Elementarzelle und zwei verschiedenen internen Phononmoden, wobei eine dispersiv ist. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M = 0.0072eV$, das des Phonons $R = -0.005eV$ (II). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

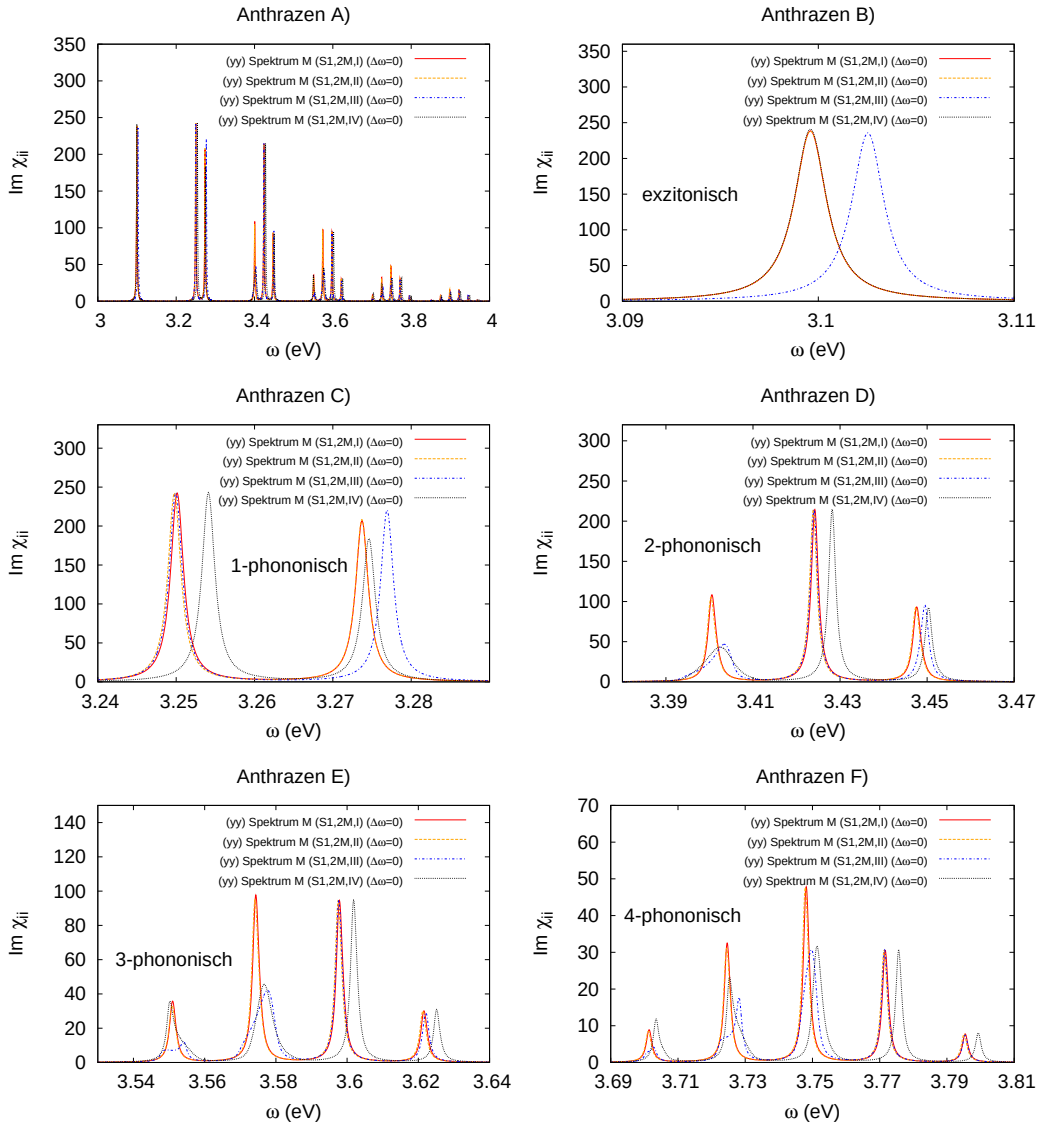


Abbildung 4.29: *(yy)-Absorptionsspektrenvergleich einer Anthrazenkette in der S1, MD_1 Näherung mit 2 Molekülen pro Elementarzelle und zwei verschiedenen internen Phononmoden, wobei eine dispersiv ist. Es wird nur die lineare Exziton-Phonon-Kopplung berücksichtigt. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M = 0.0072eV$, das des Phonons nimmt die Werte I: $0.000eV$, II: $-0.005eV$, III: $-0.05eV$ und IV: $0.05eV$ an. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

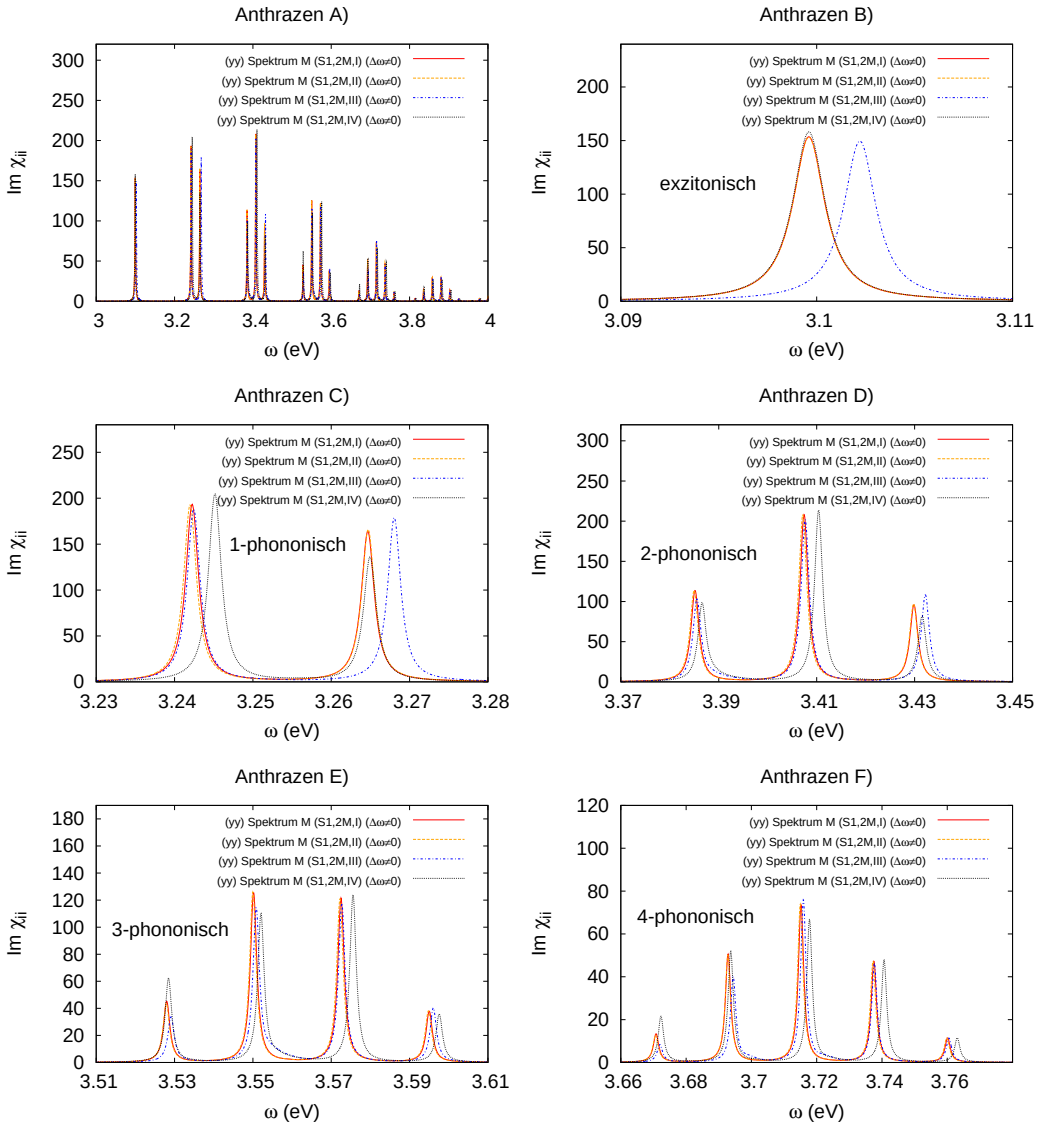


Abbildung 4.30: *(yy)-Absorptionsspektrenvergleich einer Anthrazenkette in der S1, MD_1 Näherung mit 2 Molekülen pro Elementarzelle und zwei verschiedenen internen Phononmoden, wobei eine dispersiv ist. Es wird die lineare und quadratische Exziton-Phonon-Kopplung berücksichtigt. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M = 0.0072eV$, das des Phonons nimmt die Werte I: $0.000eV$, II: $-0.005eV$, III: $-0.05eV$ und IV: $0.05eV$ an. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

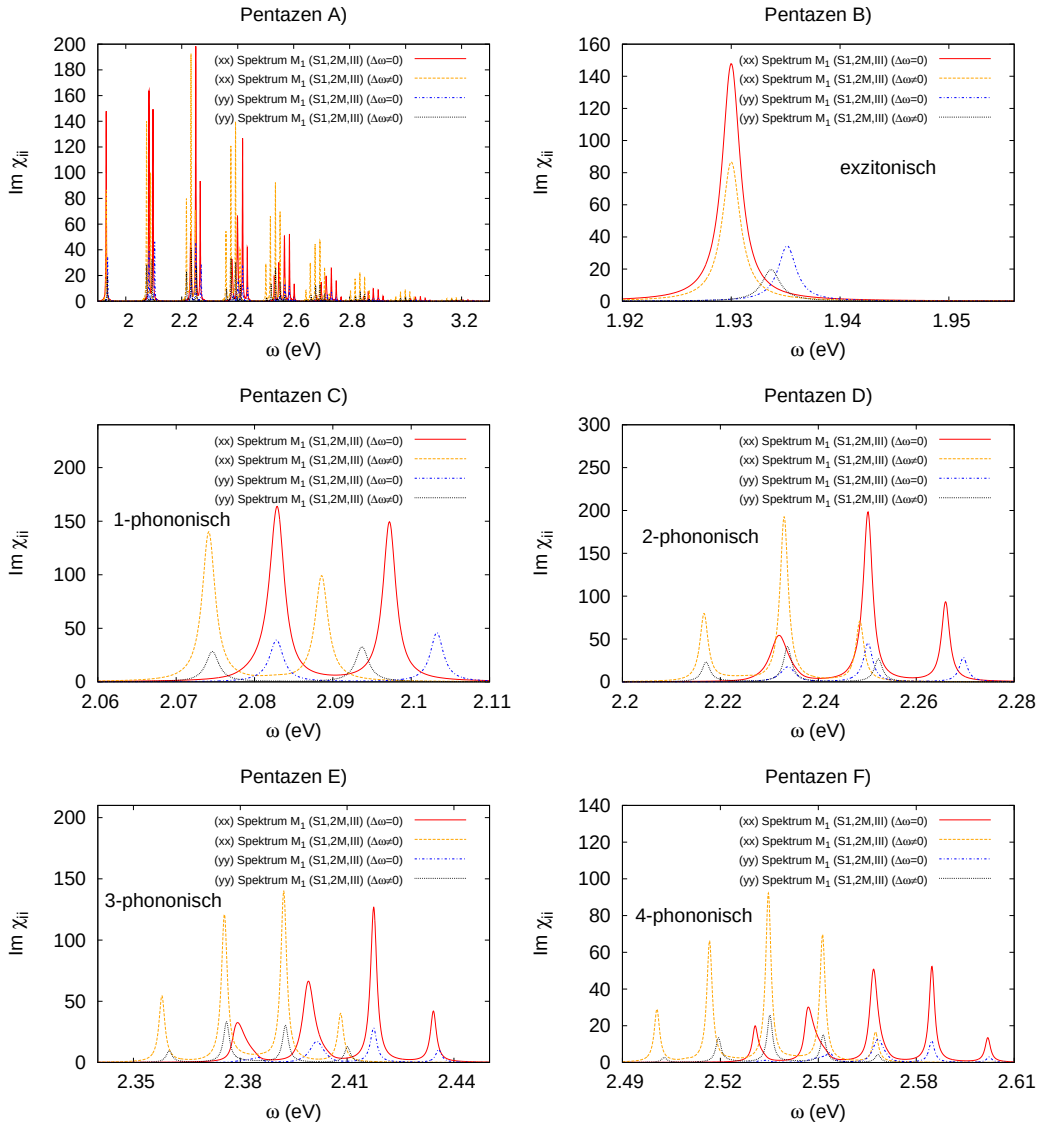


Abbildung 4.31: *Absorptionsspektren einer Pentazenkette in der S1, MD_1 Näherung mit 2 Molekülen pro Elementarzelle und zwei verschiedenen internen Phononmoden, wobei eine dispersiv ist. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_1 = 0.00079eV$ (b), das des Phonons $R = -0.05eV$ (III). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

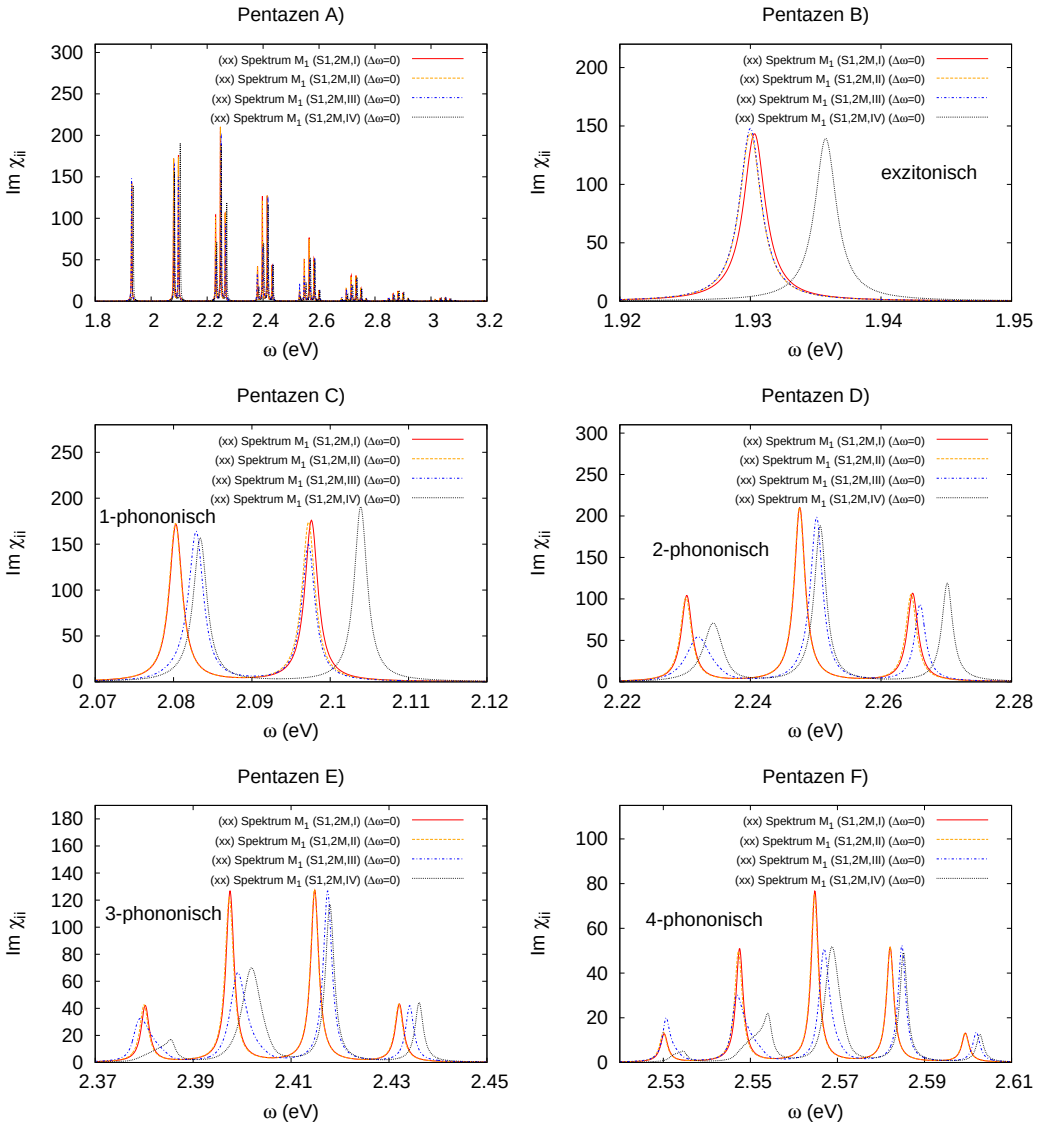


Abbildung 4.32: *(xx)-Absorptionsspektrenvergleich einer Pentazenkette in der S1, MD_1 Näherung mit 2 Molekülen pro Elementarzelle und zwei verschiedenen internen Phononmoden, wobei eine dispersiv ist. Es wird nur die lineare Exziton-Phonon-Kopplung berücksichtigt. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_1 = 0.00079eV$ (b), das des Phonons nimmt die Werte I: $0.000eV$, II: $-0.005eV$, III: $-0.05eV$ und IV: $0.05eV$ an. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

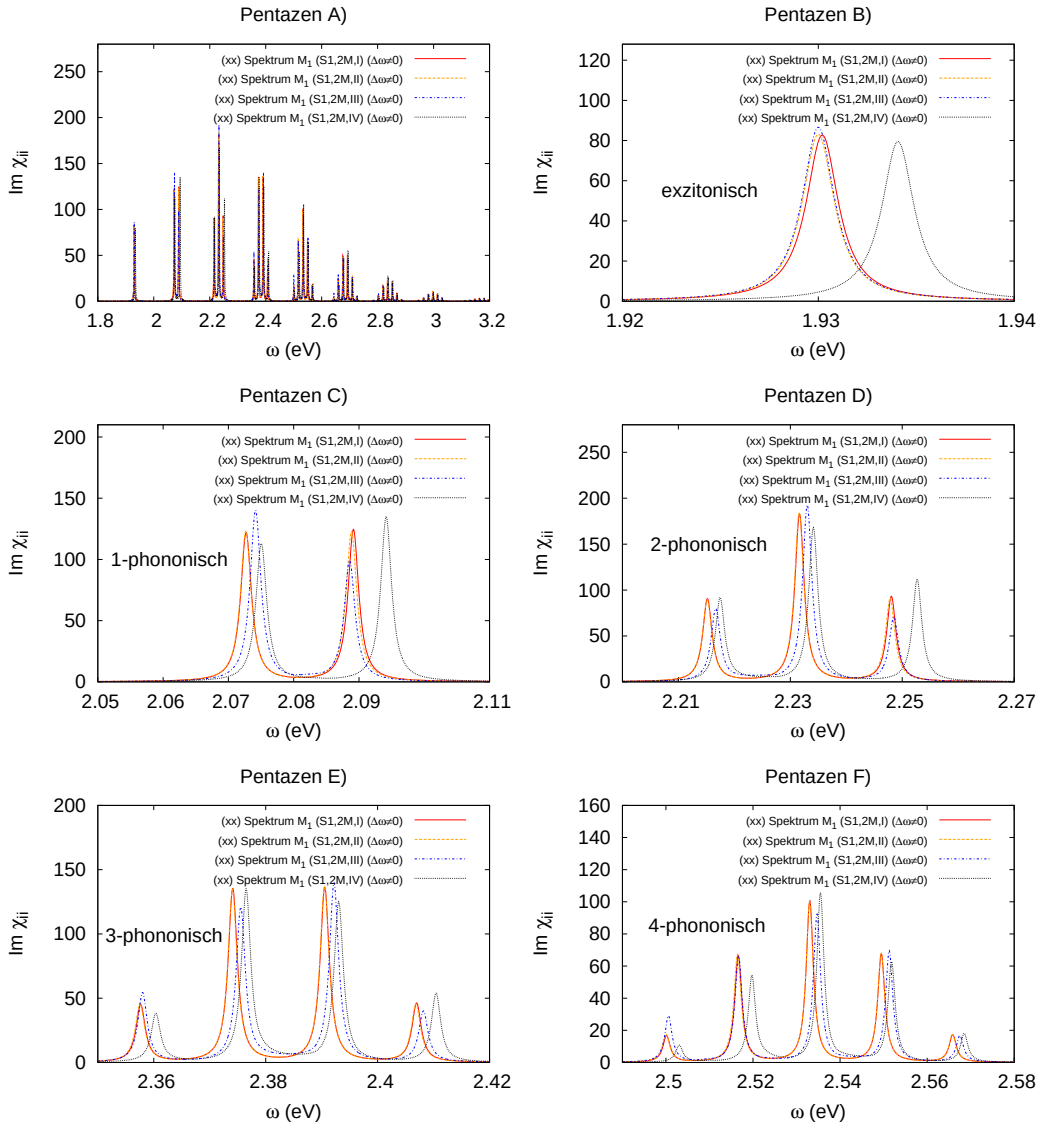


Abbildung 4.33: *(xx)-Absorptionsspektrenvergleich einer Pentazenkette in der S1, MD_1 Näherung mit 2 Molekülen pro Elementarzelle und zwei verschiedenen internen Phononmoden, wobei eine dispersiv ist. Neben der linearen wird auch die quadratische Exziton-Phonon-Kopplung berücksichtigt. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_1 = 0.00079eV$ (b), das des Phonons nimmt die Werte I: $0.000eV$, II: $-0.005eV$, III: $-0.05eV$ und IV: $0.05eV$ an. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

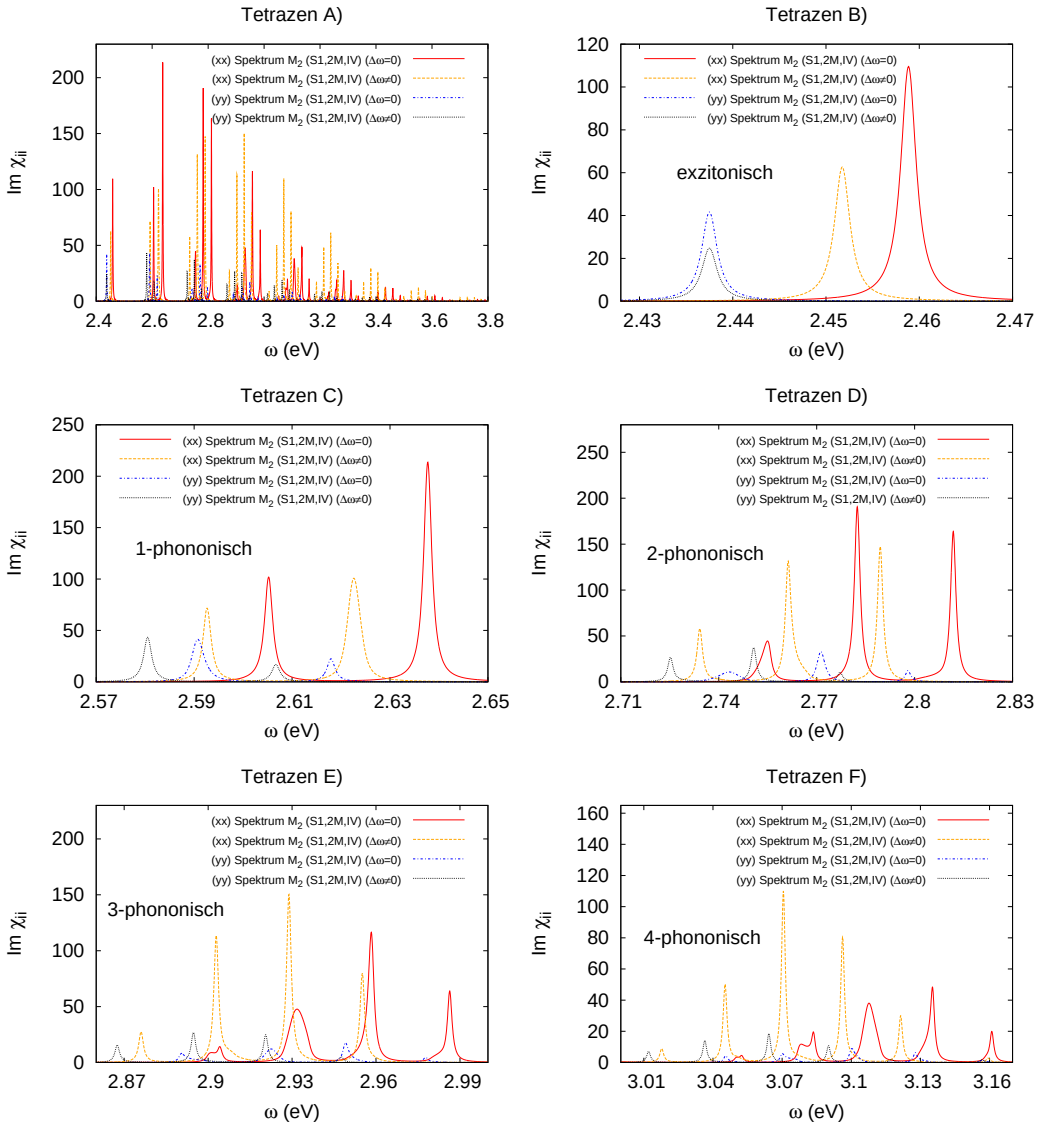


Abbildung 4.34: *Absorptionsspektren einer Tetrazenkette in der S1, MD_1 Näherung mit 2 Molekülen pro Elementarzelle und zwei verschiedenen internen Phononmoden, wobei eine dispersiv ist. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_2 = 0.03946eV$ (d), das des Phonons $R = 0.05eV$ (IV). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

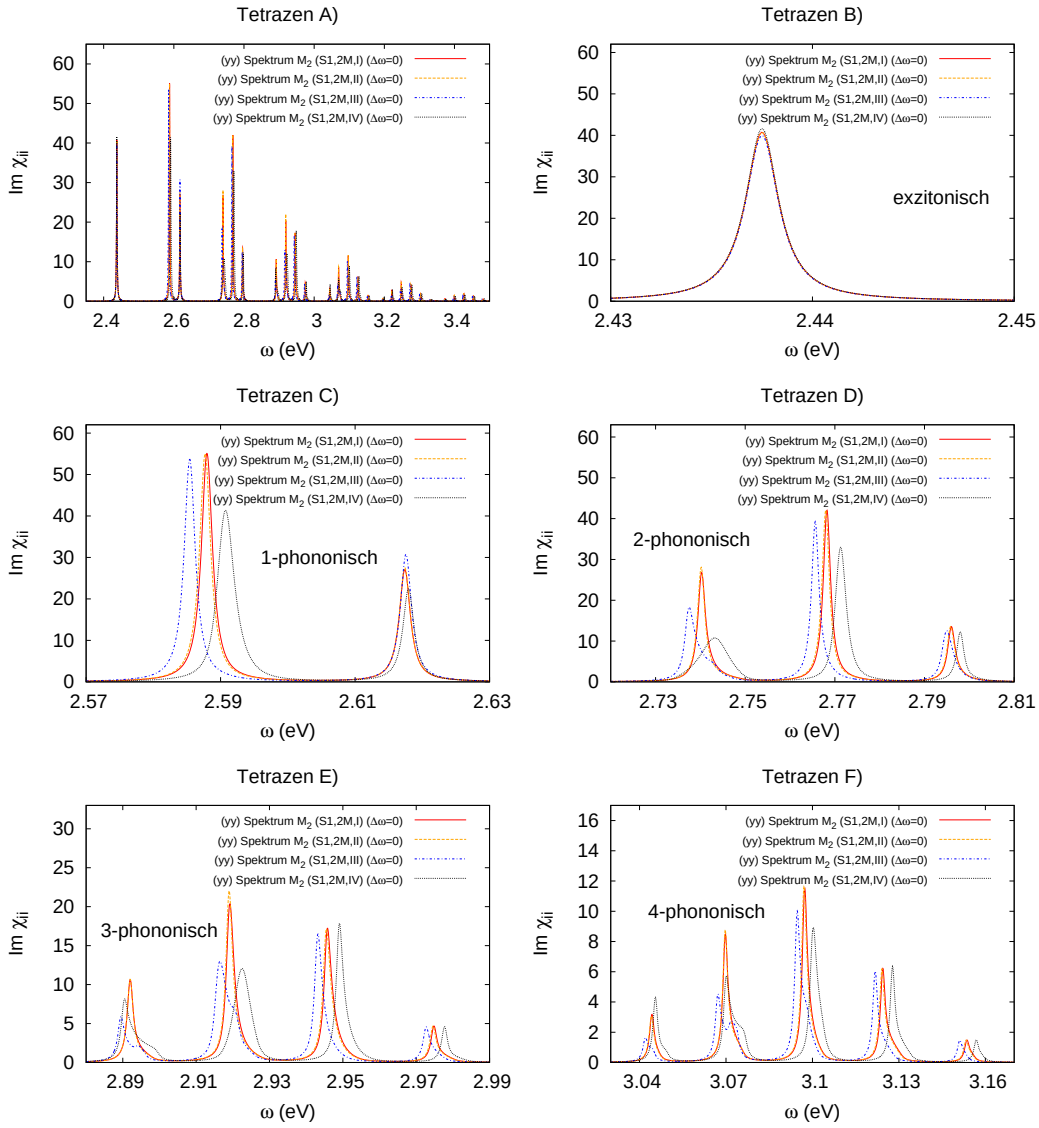


Abbildung 4.35: *(yy)-Absorptionsspektrenvergleich einer Tetrazenkette in der S1, MD_1 Näherung mit 2 Molekülen pro Elementarzelle und zwei verschiedenen internen Phononmoden, wobei eine dispersiv ist. Es wird nur die lineare Exziton-Phonon-Kopplung berücksichtigt. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_2 = 0.03946eV$ (d), das des Phonons nimmt die Werte I: $0.000eV$, II: $-0.005eV$, III: $-0.05eV$ und IV: $0.05eV$ an. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

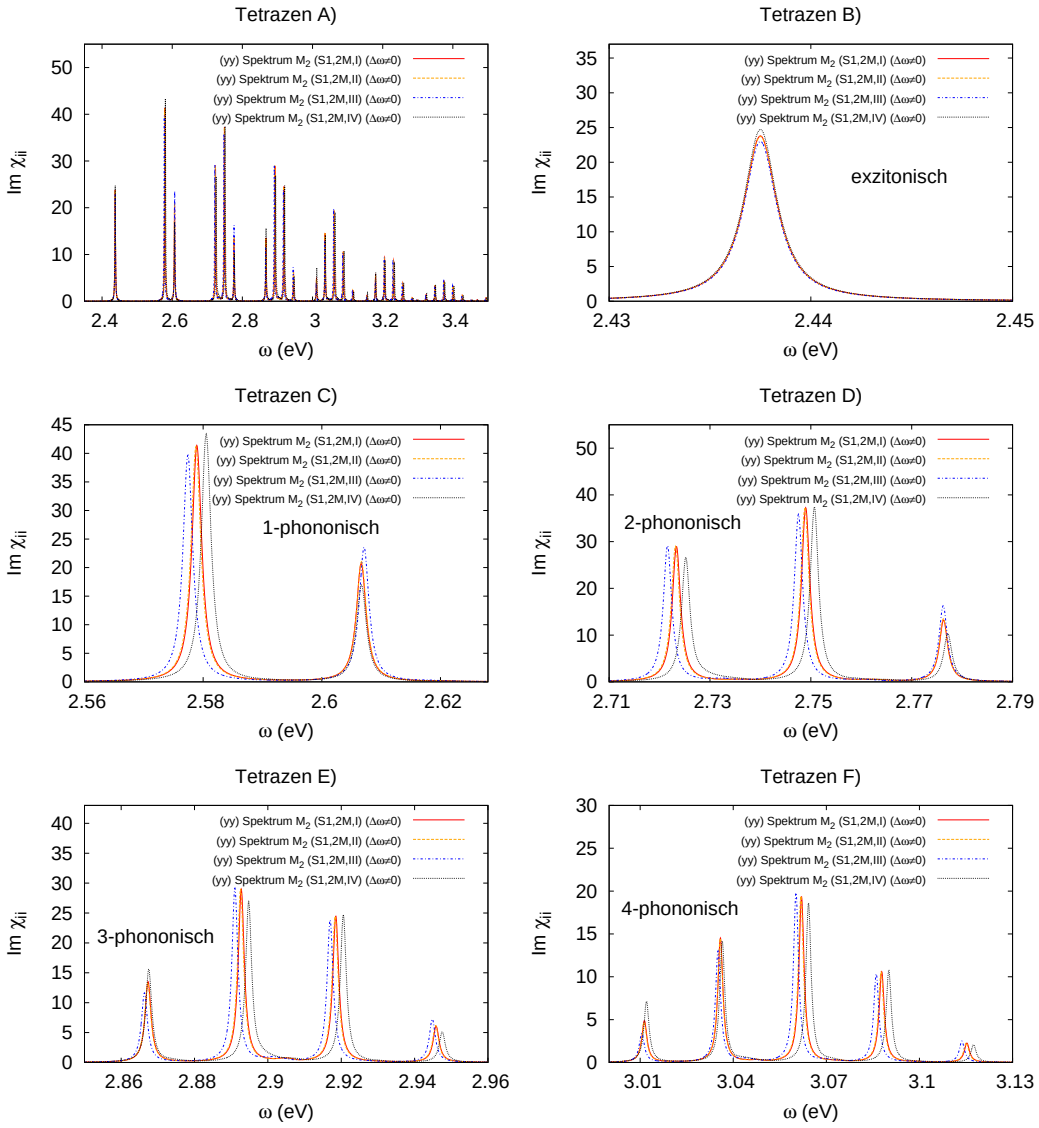


Abbildung 4.36: *(yy)-Absorptionsspektrenvergleich einer Tetrazenkette in der S1, MD_1 Näherung mit 2 Molekülen pro Elementarzelle und zwei verschiedenen internen Phononmoden, wobei eine dispersiv ist. Neben der linearen wird auch die quadratische Exziton-Phonon-Kopplung berücksichtigt. Das Exzitonentransfermatrixelement beträgt $M_2 = 0.03946eV$ (d), das des Phonons nimmt die Werte I: $0.000eV$, II: $-0.005eV$, III: $-0.05eV$ und IV: $0.05eV$ an. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis F) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 4-phononischer Frequenzbereich.*

Kopplung dargestellt. Insgesamt wurden hier bei der Auswertung für Pentazen recht kleine Exzitonentransfermatrixelemente $M_1 = 0.00079$eV (b) und $M_2 = 0.00981$eV (c) verwendet. Dies führt auch dazu, dass die Spektren von I und II nahezu identisch sind wie der Vergleich in den Abbildungen 4.32 und 4.33 auf den Seiten 157 und 158 zeigt. Auch hier treten mit immer größer werdendem Transfermatrixelement R in Bereichen bei denen die Anzahl der ω_1-Phononen größer oder gleich der ω_0-Phononen ist Mehrteilchenabsorptionsbereiche auf. In jenen Bereichen bei denen die Anzahl der ω_0-Phononen immer größer wird und dadurch die Anzahl der ω_1-Phononen in einem gegebenen n-Phonon-Bereich immer kleiner wird, sind aufgrund des kleinen Exzitonentransfermatrixelements nur quasigebundene Zustände, oder sogar nur gebundene Zustände vorhanden. Bei den Spektren mit M_1: II, III sowie M_2: III liegt die exzitonische Linie im (xx)-Spektrum vor jener im (yy)-Spektrum; in allen anderen Fällen tritt der umgekehrte Fall ein. Die quadratische Kopplung verstärkt auch hier die Bindung, so dass vorwiegend gebundene und quasigebundene Zustände vorliegen.

Für die Tetrazenkette werden die exzitonischen Transfermatrixelemente $M_1 = 0.006$eV (a) und $M_2 = 0.03946$eV (d) gewählt. In der Abbildung 4.34 auf Seite 159 ist das (xx)- und (yy)-Spektrum für M_2 und den Fall IV dargestellt. Die beiden Trasfermatrixelemente sind so groß, dass selbst im 1-Phonon-Bereich neben gebundenen auch quasigebundene Zustände auftreten. Das große exzitonische Transfermatrixelement sorgt dafür, dass ab dem 2-Phonon-Bereich nun auch in Bereichen, bei denen die Anzahl der ω_0-Phononen gößer ist als die Anzahl der ω_1-Phononen, Mehrteilchenabsorptionsbereich sichtbar auftreten. Die Abbildungen 4.35 und 4.36 auf den Seiten 160 und 161, in denen der Vergleich der (yy)-Spektren für die Fälle I bis IV mit und ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung dargestellt ist, bestätigen diese Aussagen.

4.2.4 σ-Spektrum (Modell σ) mit exakten Vertauschungsrelationen: Schritt S2

Die gesamten Rechnungen und die einzelnen Spektren zeigen, dass erst merkliche Unterschiede zwischen den S1 und S2 Spektren für die Kurven mit quadratischer Kopplung auftreten, wenn die exzitonischen und phononischen Transfermatrixelemente groß sind. Bei den hier betrachteten Kristallbeispielen ist dies jedoch nicht der Fall, so dass einerseits das phononische Transfermatrixelement vernachlässigt werden kann und anderseits es vollkommen ausreicht,

für diese Kristalle die Näherung S1 mit den vereinfachten Vertauschungsrelationen zu betrachten.

4.3 Weitere Berechnungen

In der Arbeit AusDar wurden zusätzlich zu den vorliegenden Ausführungen weitere Berechnungen, Herleitungen und Simulationen durchgeführt. An dieser Stelle wird nur ein Überblick darüber gegeben:

① Molekülkette mit einem Molekül pro Elementarzelle und einer Schwingungsmode
- Spektrum ohne Exziton-Phonon-Kopplung
- S1: Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung
  - Übergang zur Linearen Kette: $n = 11$ und $n = 31$ Vergleich und Folgerungen
  - OED bis $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung + Vergleich für die drei Kristallbeispiele
- S2: Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung
  - OED bis $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung + Vergleich für die drei Kristallbeispiele
- Übergang zur Linearen Kette: Behandlung von Dimer, Trimer, Tetramer
- OED bis $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung + Vergleich für die drei Kristallbeispiele

② Molekülkette mit einem Molekül pro Elementarzelle und zwei Schwingungsmoden
- S1: OD und MD_1 Näherung
- S2: OD und MD_1 Näherung
- Lineare Anthrazenkette: Reale Werte und Vergleich zwischen Theorie und Experiment

③ Molekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und einer Schwingungsmode
- S2, Modell σ: Spektren von OED bis $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung + Spektren + Spektrenvergleiche
- Modell σ_i
  - S1: OED und MED_1 Spektren

    - ∗ S2: OED und MED_1 Spektren
  - Vergleich zwischen σ und σ_i Spektren

④ Molekülkette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und zwei Schwingungsmoden
  - S2, Modell σ: OD und MD_1 Näherung
  - Lineare Anthrazenkette: Reale Werte
  - S1, Modell σ_i: OD und MD_1 Näherung
  - S2, Modell σ_i: OD und MD_1 Näherung
  - Spektrenvergleich zwischen Modell σ und σ_i für S2, MD_1 Näherung

Kapitel 5

Lineares Absorptionsspektrum des 2-dimensionalen Kristallmodells

In diesem Abschnitt wird das 2-dimensionale Modell behandelt. Auch hier kann nur ein Teilaspekt dargestellt und der Rest zusammengefasst werden. Das ausführliche Kapitel befindet sich wieder in der Arbeit AusDar.

5.1 2-dimensionales Kristallmodell mit einer intramolekularen Schwingungsmode

Verwendet wird nun ein 2-dimensionales Modell, das die (ab)-Ebene eines realen 3-dimensionalen Kristalls modelliert. In der Abbildung 2.2 auf Seite 15 ist diese (ab)-Ebene für einen triklinen 3-dimensionalen Kristall, wie Tetrazen und Pentazen, dargestellt. Bei Anthrazen dagegen liegt im 3-dimensionalen Kristall eine monokline Kristallstruktur vor, wodurch die Basisvektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ senkrecht aufeinander stehen. Bei allen drei Kristallbeispielen kann diese (ab)-Ebene nur durch Elementarzellen aufgebaut werden, die zwei Moleküle in der Elementarzelle besitzen, wobei diese Moleküle unterschiedliche Orientierung zueinander aufweisen (siehe dazu Abbildung 2.1 auf Seite 13 für einen Anthrazenkristall). Als elektronische Anregung werden nur Frenkel Exzitonen betrachtet, an die sowohl linear, als auch quadratisch eine intramolekulare Schwingungsmode der Frequenz ω_0 koppelt.

5.1.1 Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator besteht somit aus drei Anteilen:

$$H = H_F + H_{ph} + H_{ex-ph}. \tag{5.1}$$

Der erste Teil (H_F) beschreibt die Frenkel Exzitonen in der sogenannten nächsten Nachbar-Approximation [35, 53, 55, 163], d.h. es wird angenommen, dass sich eine elektronische Anregung nur zu den direkten nächsten Nachbarn fortpflanzen kann[1]:

$$\begin{aligned} H_F = &\sum_{l,m}\sum_{\sigma=1,2} E_F B^\dagger_{\sigma,l,m} B_{\sigma,l,m} + \sum_{l,m}\sum_{\sigma=1,2} \frac{W_\sigma}{2} B^\dagger_{\sigma,l,m} \left(B_{\sigma,l,m+1} + B_{\sigma,l,m-1}\right) + \\ &+ \sum_{l,m} \Bigg\{ B^\dagger_{1,l,m} \Bigg[\frac{M_1}{2} \left(B_{2,l,m} + B_{2,l-1,m-1}\right) + \\ &\qquad + \frac{M_2}{2} \left(B_{2,l-1,m} + B_{2,l,m-1}\right) \Bigg] + h.c. \Bigg\}. \end{aligned} \tag{5.2}$$

Der Operator $B^\dagger_{\sigma,l,m}$ ($B_{\sigma,l,m}$) erzeugt (vernichtet) eine elektronische Anregung der Energie E_F am Molekül (l, m) im Untergitter $\sigma = 1, 2$, die dann mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkung sofort zu den Nachbarmolekülen weitertransportiert wird[2]. Dabei kann der Transport innerhalb des gleichen Untergitters σ erfolgen, ausgedrückt durch die Transfermatrixelemente $\frac{W_\sigma}{2}$, oder zwischen den Untergittern mit den Matrixelementen $\frac{M_\sigma}{2}$ (siehe Abbildung 2.3 auf Seite 16). Im triklinen System gilt $W_1 \neq W_2$ und $M_1 \neq M_2$, im monoklinen System dagegen $W_1 = W_2 = W$ und $M_1 = M_2 = M$. Da Anthrazen, Tetrazen und

[1] Siehe dazu Abbildung 2.3 auf Seite 16.

[2] Wie bereits im Kapitel 2 erwähnt müsste man beim 2-dimensionalen Modell im Grunde genommen auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Coulombterm) zwischen den übernächsten, den überübernächsten usw. Nachbarn betrachten. Zum einen hat Merrifield gezeigt, dass der Hauptbeitrag zum Transport der elektronischen Anregung von den nächsten Nachbarn herrührt [163] und andererseits ist die Wechselwirkungsenergie proportional zu $\frac{1}{|x|^3}$ (x ist der Abstand zwischen den betrachteten Molekülen) [104, 113], wodurch das entsprechende Transfermatrixelement mit wachsendem Abstand immer kleiner wird und eine sinnvolle Erweiterung nur die Hinzunahme der Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn wäre. Die zweite Transportmöglichkeit für die Exzitonen, welche man als Austauschwechselwirkung bezeichnet [99, 107] benötigt einen großen Überlapp der Wellenfunktionen, wodurch der Beitrag zum Transport in den hier betrachteten Kristallbeispielen eher gering ist. Dennoch stellt er für Triplett Exzitonen die einzige Möglichkeit der Bewegung dar [99, 108, 110, 112, 195].

Pentazen jeweils zu Punktgruppen gehören, die über ein Inversionszentrum verfügen[3], können diese als reell angenommen werden. Wie bereits erwähnt tritt im 2-dimensionalen Modell wegen der zwei gleichen, aber unterschiedlich zueinander orientierten Moleküle [48, 54, 130, 146, 147] in der Elementarzelle die sogenannte Davydov-Aufspaltung [39, 48, 148–150] auf. Diese ist nichts anderes als die Energiedifferenz der beiden auftretenden Exzitonenbänder bei $\vec{k} = 0$ [39, 144]. Die Größe, die diese Aufspaltung beschreibt, erhält man durch Fouriertransformation von H_F und Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung $H_F|\psi\rangle = E|\psi\rangle$. Dabei ist die Transformation in den reziproken Raum (k_a, k_b) gegeben[4] durch [53]

$$\begin{aligned} B_{\sigma,k_a,k_b} &= \frac{1}{\sqrt{N_a N_b}} \sum_{l,m} e^{i(k_a l + k_b m)} B_{\sigma,l,m} \\ B_{\sigma,l,m} &= \frac{1}{\sqrt{N_a N_b}} \sum_{k_a,k_b} e^{-i(k_a l + k_b m)} B_{\sigma,k_a,k_b}, \end{aligned} \tag{5.3}$$

wobei N_a und N_b die Anzahl der Gitterpunkte im Ortsraum in den Richtungen $\vec{a}$ und $\vec{b}$ und somit $N = N_a N_b$ die Gesamtanzahl der Elementarzellen in der (ab)-Ebene angeben. $\vec{k}$ ist der Wellenvektor mit den Komponenten k_a und k_b, der aufgrund der angenommenen periodischen Randbedingungen diskret ist [165]. Durch die Ausführung dieser Transformation hat H_F folgende Gestalt[5]:

$$\begin{aligned} H_F = &\sum_{\sigma=1,2} \sum_{\vec{k}} \left[E_F + W_\sigma \cos\left(k_b b\right)\right] B^\dagger_{\sigma,\vec{k}} B_{\sigma,\vec{k}} + \\ &+ \sum_{\vec{k}} \left\{ M(\vec{k}) B^\dagger_{1,\vec{k}} B_{2,\vec{k}} + M^*(\vec{k}) B^\dagger_{2,\vec{k}} B_{1,\vec{k}} \right\}. \end{aligned} \tag{5.4}$$

Die Größe $M(\vec{k})$ ist im triklinen Fall[6] durch

$$M(\vec{k}) = e^{i\left(\frac{k_a a + k_b b}{2}\right)} \left(M_1 \cos \frac{k_a a + k_b b}{2} + M_2 \cos \frac{k_a a - k_b b}{2} \right) \tag{5.5}$$

[3] Anthrazen: $\frac{2}{m}$ [38, 130, 164, 165]
Tetrazen, Pentazen: $\bar{1}$ [38, 130, 164]

[4] Genau wie bei den Linearen Ketten werden bei diesem 2-dimensionalen Modell periodische Randbedingungen angenommen. Desweiteren soll in diesem Modell ebenfalls nur ein Frenkel Exziton vorhanden sein.

[5] Es werden die folgenden abkürzenden Schreibweisen benutzt:
$B_{\sigma,k_a,k_b} = B_{\sigma,\vec{k}}$ und $\sum_{k_a,k_b} = \sum_{\vec{k}}$.

[6] $M^*(\vec{k}) = e^{-i\left(\frac{k_a a + k_b b}{2}\right)} \left(M_1 \cos \frac{k_a a + k_b b}{2} + M_2 \cos \frac{k_a a - k_b b}{2}\right)$.

und im monoklinen Fall durch

$$M(\vec{k}) = e^{i\left(\frac{k_a a + k_b b}{2}\right)} 2M \cos\frac{k_a a}{2} \cos\frac{k_b b}{2} \tag{5.6}$$

gegeben. Die Davydov-Aufspaltung[7] erhält man, indem man die zeitunabhängige Schrödingergleichung des Hamiltonoperators H_F löst und die Differenz der beiden Energiebänder betrachtet. Im triklinen Fall beträgt die Aufspaltung

$$\Delta E\Big|_{\vec{k}=0} = \sqrt{(W_1 - W_2)^2 + 4\,(M_1 + M_2)^2}$$

und im monoklinen Fall $\Delta E\Big|_{\vec{k}=0} = 4M$.

Der zweite Teil des Hamiltonian (H_{ph}) beschreibt eine intramolekulare Schwingungsmode der Frequenz ω_0. Der Operator $a^\dagger_{\sigma,l,m}$ ($a_{\sigma,l,m}$) erzeugt (vernichtet) hierbei ein Schwingungsquant am Molekül (σ, l, m):

$$H_{ph} = \sum_{l,m} \sum_{\sigma=1,2} \hbar\omega_0 a^\dagger_{\sigma,l,m} a_{\sigma,l,m}. \tag{5.7}$$

Ein zusätzlicher Phononentransport findet in diesem Modell keine Berücksichtigung. Somit können die internen Phononen nur durch den dritten Anteil im Hamiltonoperator mobil werden.

Der dritte Teil des Hamiltonian (H_{ex-ph}) stellt die Kopplung zwischen Frenkel Exziton und intramolekularer Schwingungsmode dar, wobei sowohl die lineare als auch die quadratische Kopplung [35, 37, 40–44, 55, 131, 171, 172] betrachtet wird[8]:

$$H_{ex-ph} = \sum_{l,m} \sum_{\sigma=1,2} \hbar\omega_0 B^\dagger_{\sigma,l,m} B_{\sigma,l,m} \left(D_0 x_{\sigma,l,m} + E_0 x^2_{\sigma,l,m}\right). \tag{5.8}$$

Der Operator $x_{\sigma,l,m}$ ist dabei gegeben durch $x_{\sigma,l,m} = a^\dagger_{\sigma,l,m} + a_{\sigma,l,m}$[9], während die dimensionslosen Größen D_0 und E_0 zum einen die Verschiebung der Gleich-

[7] Bei $\vec{k} = 0$, siehe [39, 144].

[8] Es werden in dieser Arbeit nur Kopplungen zwischen elektronischen Anregungen und intramolekularen Schwingungen am gleichen Molekül betrachtet.

[9] $x_{\sigma,l,m}$ wird als dimensionslose Phononen-Normalkoordinate bezeichnet [35, 173].

gewichtsposition und zum anderen die Stauchung bzw. Streckung des Parabelpotenzials in einem elektronisch angeregten Molekül beschreiben [35] (siehe Abbildung 3.1 auf Seite 32). Da hier nur Kristalle mit zwei identischen Molekülen in der Elementarzelle betrachtet werden, ist dieser Ansatz gerechtfertigt. Wären zwei verschiedene Moleküle in der Elementarzelle so müssten diese dimensionslosen Kopplungsgrößen vom Untergitter abhängen. Durch Einsetzen und Benutzen der Bosevertauschungsrelation

$$\left[a_{\mu,s,r}, a^{\dagger}_{\sigma,l,m}\right]_{-} = a_{\mu,s,r}a^{\dagger}_{\sigma,l,m} - a^{\dagger}_{\sigma,l,m}a_{\mu,s,r} = \delta_{\mu,\sigma}\delta_{s,l}\delta_{r,m} \tag{5.9}$$

erhält man

$$\begin{aligned} H_{ex-ph} = &\sum_{l,m}\sum_{\sigma=1,2} E_0\hbar\omega_0 B^{\dagger}_{\sigma,l,m}B_{\sigma,l,m} + \\ &+ \sum_{l,m}\sum_{\sigma=1,2} E_0\hbar\omega_0 B^{\dagger}_{\sigma,l,m}B_{\sigma,l,m}\left(\left(a^{\dagger}_{\sigma,l,m}\right)^2 + a^2_{\sigma,l,m}\right) + \\ &+ \sum_{l,m}\sum_{\sigma=1,2} D_0\hbar\omega_0 B^{\dagger}_{\sigma,l,m}B_{\sigma,l,m}\left(a^{\dagger}_{\sigma,l,m} + a_{\sigma,l,m}\right) + \\ &+ \sum_{l,m}\sum_{\sigma=1,2} 2E_0\hbar\omega_0 B^{\dagger}_{\sigma,l,m}B_{\sigma,l,m}a^{\dagger}_{\sigma,l,m}a_{\sigma,l,m}. \end{aligned} \tag{5.10}$$

Mit Hilfe der kanonischen Transformation [39–41, 71, 72, 175]

$$\widetilde{H} = e^{S_0}He^{-S_0} \tag{5.11}$$

$$\begin{aligned} S_0 &= \sum_{s,r}\sum_{\mu=1,2} \underbrace{\tau_0 B^{\dagger}_{\mu,s,r}B_{\mu,s,r}}_{T^{(0)}_{\sigma,l,m}} \underbrace{\left[(a_{\mu,s,r})^2 - \left(a^{\dagger}_{\mu,s,r}\right)^2 + \theta_0\left(a_{\mu,s,r} - a^{\dagger}_{\mu,s,r}\right)\right]}_{P^{(0)}_{\sigma,l,m}} = \\ &= \sum_{s,r}\sum_{\mu=1,2} T^{(0)}_{\mu,r,s}P^{(0)}_{\mu,r,s} \end{aligned}$$

werden die linearen Kopplungsterme eliminiert. Dazu werden die noch frei wählbaren Transformationsparameter τ_0 und θ_0 so gewählt, dass diese Anteile verschwinden. Wie beim Einzelmolekül und bei den Linearen Ketten werden die Frenkel Exzitonen- und Phononenoperatoren einzeln transformiert und dann in den Hamiltonian eingesetzt. Die Ergebnisse der Linearen Ketten mit zwei Molekülen pro Elementarzelle können für das 2-dimensionale Modell übernommen werden, es kommt nur ein weiterer Index dazu, wodurch sich grundsätzlich jedoch keine Neuerungen ergeben.

Die vibronischen Operatoren erhält man aus der Transformation der exzitonischen Operatoren

$$\begin{aligned} V_{\sigma,l,m} &= e^{S_0} B_{\sigma,l,m} e^{-S_0} = e^{-\tau_0\left[(a_{\sigma,l,m})^2-(a^\dagger_{\sigma,l,m})^2+\theta_0(a_{\sigma,l,m}-a^\dagger_{\sigma,l,m})\right]} B_{\sigma,l,m} \\ V^\dagger_{\sigma,l,m} &= e^{S_0} B^\dagger_{\sigma,l,m} e^{-S_0} = e^{\tau_0\left[(a_{\sigma,l,m})^2-(a^\dagger_{\sigma,l,m})^2+\theta_0(a_{\sigma,l,m}-a^\dagger_{\sigma,l,m})\right]} B^\dagger_{\sigma,l,m}, \end{aligned} \tag{5.12}$$

die transformierten phononischen Operatoren aus

$$\begin{aligned} A_{\sigma,l,m} &= e^{S_0} a_{\sigma,l,m} e^{-S_0} = a_{\sigma,l,m} + V^\dagger_{\sigma,l,m} V_{\sigma,l,m} \left[c_0 a_{\sigma,l,m} + s_0 a^\dagger_{\sigma,l,m} + d_0\right] \\ A^\dagger_{\sigma,l,m} &= e^{S_0} a^\dagger_{\sigma,l,m} e^{-S_0} = a^\dagger_{\sigma,l,m} + V^\dagger_{\sigma,l,m} V_{\sigma,l,m} \left[s_0 a_{\sigma,l,m} + c_0 a^\dagger_{\sigma,l,m} + d_0\right] \\ \bar{A}_{\sigma,l,m} &= e^{-S_0} a_{\sigma,m} e^{S_0} = a_{\sigma,l,m} + V^\dagger_{\sigma,l,m} V_{\sigma,l,m} \left[c_0 a_{\sigma,l,m} - s_0 a^\dagger_{\sigma,l,m} + \bar{d}_0\right] \\ \bar{A}^\dagger_{\sigma,l,m} &= e^{-S_0} a^\dagger_{\sigma,l,m} e^{S_0} = a^\dagger_{\sigma,l,m} + V^\dagger_{\sigma,l,m} V_{\sigma,l,m} \left[c_0 a^\dagger_{\sigma,l,m} - s_0 a_{\sigma,l,m} + \bar{d}_0\right] \end{aligned} \tag{5.13}$$

mit den bereits bekannten Abkürzungen

$$\begin{aligned} c_0 &= \cosh(2\tau_0) - 1 = \frac{2+\Omega_0}{2\sqrt{1+\Omega_0}} - 1 \\ s_0 &= \sinh(2\tau_0) = \frac{-\Omega_0}{2\sqrt{1+\Omega_0}} \\ d_0 &= \frac{\theta_0}{2}\left(e^{2\tau_0} - 1\right) = \frac{-D_0}{(1+\Omega_0)^2} \\ \bar{d}_0 &= \frac{\theta_0}{2}\left(e^{-2\tau_0} - 1\right) = D_0 \frac{\sqrt{1+\Omega_0}}{(1+\Omega_0)^2}. \end{aligned} \tag{5.14}$$

Die frei wählbaren Transformationsparameter müssen die Bedingungen

$$\begin{aligned} \tau_0 &= -\frac{1}{2} \ln \sqrt[4]{1+4E_0} \\ \theta_0 &= \frac{-2D_0}{1+4E_0} \frac{\sqrt[4]{1+4E_0}}{1-\sqrt[4]{1+4E_0}} \end{aligned} \tag{5.15}$$

erfüllen, um den linearen Kopplungsterm zu eliminieren. Auch die Definition der relativen Frequenzänderung bleibt die gleiche:

$$\frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} = \sqrt{1+4E_0} - 1 = \Omega_0. \tag{5.16}$$

Damit nimmt der transformierte Hamiltonoperator die Gestalt

$$\begin{aligned}\widetilde{H} = \tilde{\tilde{E}}_F \sum_{l,m} \sum_{\sigma=1,2} V^\dagger_{\sigma,l,m} V_{\sigma,l,m} + \sum_{l,m} \sum_{\sigma=1,2} \frac{W_\sigma}{2} V^\dagger_{\sigma,l,m} \left(V_{\sigma,l,m+1} + V_{\sigma,l,m-1}\right) + \\ + \sum_{l,m} \left\{ V^\dagger_{1,l,m} \left[\frac{M_1}{2} \left(V_{2,l,m} + V_{2,l-1,m-1}\right) + \frac{M_2}{2} \left(V_{2,l-1,m} + V_{2,l,m-1}\right) \right] + h.c. \right\} + \\ + \hbar\omega_0 \sum_{l,m} \sum_{\sigma=1,2} a^\dagger_{\sigma,l,m} a_{\sigma,m} + \hbar\Delta\omega_0 \sum_{l,m} \sum_{\sigma=1,2} V^\dagger_{\sigma,l,m} V_{\sigma,l,m} a^\dagger_{\sigma,l,m} a_{\sigma,l,m} \qquad (5.17) \\ \text{mit} \quad \tilde{\tilde{E}}_F = E_F + \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2} - \frac{D_0^2}{(1+\Omega_0)^2}\hbar\omega_0\end{aligned}$$

an. Dieser transformierte Hamiltonoperator ist nun der Ausgangspunkt für die Berechnung des linearen Absorptionsspektrums. Für die Berechnung von diesem werden noch die Vertauschungsrelationen zwischen den vibronischen, den phononischen und zwischen den vibronischen und phononischen Operatoren benötigt. Auch diese sind bereits von den Linearen Ketten mit zwei Molekülen pro Elementarzelle bekannt. Wiederum kommt nur noch ein weiterer Index dazu:

$$\begin{aligned}[V_{\mu,r,s}, V^\dagger_{\sigma,l,m}] &= V_{\mu,r,s} V^\dagger_{\sigma,l,m} - V^\dagger_{\sigma,l,m} V_{\mu,r,s} = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s} \\ [a_{\mu,r,s}, a^\dagger_{\sigma,l,m}] &= a_{\mu,r,s} a^\dagger_{\sigma,l,m} - a^\dagger_{\sigma,l,m} a_{\mu,r,s} = \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s} \\ [a_{\mu,r,s}, V^\dagger_{\sigma,l,m} V_{\sigma,l,m}] &= [a^\dagger_{\mu,r,s}, V^\dagger_{\sigma,l,m} V_{\sigma,l,m}] = 0 \qquad (5.18)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[a_{\mu,r,s}, V_{\sigma,l,m}] &= a_{\mu,r,s} V_{\sigma,l,m} - V_{\sigma,l,m} a_{\mu,r,s} = \\ &= \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s} V_{\sigma,l,m} \left[c_0 a_{\sigma,l,m} + s_0 a^\dagger_{\sigma,l,m} + d_0 \right] \\ [a^\dagger_{\mu,r,s}, V_{\sigma,l,m}] &= a^\dagger_{\mu,r,s} V_{\sigma,l,m} - V_{\sigma,l,m} a^\dagger_{\mu,r,s} = \\ &= \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s} V_{\sigma,l,m} \left[s_0 a_{\sigma,l,m} + c_0 a^\dagger_{\sigma,l,m} + d_0 \right] \\ [a_{\mu,r,s}, V^\dagger_{\sigma,l,m}] &= a_{\mu,r,s} V^\dagger_{\sigma,l,m} - V^\dagger_{\sigma,l,m} a_{\mu,r,s} = \\ &= \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s} V^\dagger_{\sigma,l,m} \left[c_0 a_{\sigma,l,m} - s_0 a^\dagger_{\sigma,l,m} + \bar{d}_0 \right] \\ [a^\dagger_{\mu,r,s}, V^\dagger_{\sigma,l,m}] &= a^\dagger_{\mu,r,s} V^\dagger_{\sigma,l,m} - V^\dagger_{\sigma,l,m} a^\dagger_{\mu,r,s} = \\ &= \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s} V^\dagger_{\sigma,l,m} \left[c_0 a^\dagger_{\sigma,l,m} - s_0 a_{\sigma,l,m} + \bar{d}_0 \right]. \qquad (5.19)\end{aligned}$$

Für die betrachteten Polyazenkristalle gilt, dass die relative Frequenzänderung sehr klein bzw. bei Anthrazen, Tetrazen und Pentazen praktisch überhaupt

nicht vorhanden ist [35, 37, 50, 133, 135], womit für diese Kristalle eine kleine hypothetische Änderung angenommen wird. Auf jeden Fall ist Ω_0 recht klein, wodurch die Größen s_0 und c_0 ebenfalls minimal sind gegenüber d_0 (Größenordnung $-D_0$) und $\bar{d}_0$ (Größenordnung D_0) und somit vernachlässigt werden können. In Näherung S1 vereinfachen sich folglich die Vertauschungsrelationen (5.19) zu

$$\begin{aligned}
[a_{\mu,r,s}, V_{\sigma,l,m}] &= a_{\mu,r,s}V_{\sigma,l,m} - V_{\sigma,l,m}a_{\mu,r,s} \approx \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}d_0 V_{\sigma,l,m} \\
[a^\dagger_{\mu,r,s}, V_{\sigma,l,m}] &= a^\dagger_{\mu,r,s}V_{\sigma,l,m} - V_{\sigma,l,m}a^\dagger_{\mu,r,s} \approx \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}d_0 V_{\sigma,l,m} \\
[a_{\mu,r,s}, V^\dagger_{\sigma,l,m}] &= a_{\mu,r,s}V^\dagger_{\sigma,l,m} - V^\dagger_{\sigma,l,m}a_{\mu,r,s} \approx \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\bar{d}_0 V^\dagger_{\sigma,l,m} \\
[a^\dagger_{\mu,r,s}, V^\dagger_{\sigma,l,m}] &= a^\dagger_{\mu,r,s}V^\dagger_{\sigma,l,m} - V^\dagger_{\sigma,l,m}a^\dagger_{\mu,r,s} \approx \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\bar{d}_0 V^\dagger_{\sigma,l,m}.
\end{aligned} \tag{5.20}$$

Bei Schritt S2 werden die exakten Vertauschungsrelationen (5.19) verwendet, allerdings werden diese so umgeformt, wie es beim Einzelmolekül und bei den Linearen Ketten gezeigt wurde. Damit ergeben sich die folgenden acht Gleichungen die vollkommen äquivalent sind zu den Vertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned}
a_{\sigma,l,m}V_{\mu,r,s} &= \left[1 + c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\right] V_{\mu,r,s}a_{\sigma,l,m} + \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}V_{\mu,r,s}\left[s_0 a^\dagger_{\sigma,l,m} + d_0\right] \\
a^\dagger_{\sigma,l,m}V_{\mu,r,s} &= \left[1 + c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\right] V_{\mu,r,s}a^\dagger_{\sigma,l,m} + \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}V_{\mu,r,s}\left[s_0 a_{\sigma,l,m} + d_0\right] \\
a_{\sigma,l,m}V^\dagger_{\mu,r,s} &= \left[1 + c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\right] V^\dagger_{\mu,r,s}a_{\sigma,l,m} + \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}V^\dagger_{\mu,r,s}\left[\bar{d}_0 - s_0 a^\dagger_{\sigma,l,m}\right] \\
a^\dagger_{\sigma,l,m}V^\dagger_{\mu,r,s} &= \left[1 + c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\right] V^\dagger_{\mu,r,s}a^\dagger_{\sigma,l,m} + \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}V^\dagger_{\mu,r,s}\left[\bar{d}_0 - s_0 a_{\sigma,l,m}\right]
\end{aligned} \tag{5.21}$$

$$\begin{aligned}
V_{\mu,r,s}a_{\sigma,l,m} &= \left[1 + c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\right] a_{\sigma,l,m}V_{\mu,r,s} + \\
&\quad + \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\left[d_0\left(s_0 - c_0 - 1\right) - s_0 a^\dagger_{\sigma,l,m}\right] V_{\mu,r,s} \\
V_{\mu,r,s}a^\dagger_{\sigma,l,m} &= \left[1 + c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\right] a^\dagger_{\sigma,l,m}V_{\mu,r,s} + \\
&\quad + \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\left[d_0\left(s_0 - c_0 - 1\right) - s_0 a_{\sigma,l,m}\right] V_{\mu,r,s} \\
V^\dagger_{\mu,r,s}a_{\sigma,l,m} &= \left[1 + c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\right] a_{\sigma,l,m}V^\dagger_{\mu,r,s} + \\
&\quad + \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\left[s_0 a^\dagger_{\sigma,l,m} - \bar{d}_0\left(s_0 + c_0 + 1\right)\right] V^\dagger_{\mu,r,s} \\
V^\dagger_{\mu,r,s}a^\dagger_{\sigma,l,m} &= \left[1 + c_0\delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\right] a^\dagger_{\sigma,l,m}V^\dagger_{\mu,r,s} + \\
&\quad + \delta_{\sigma,\mu}\delta_{l,r}\delta_{m,s}\left[s_0 a_{\sigma,l,m} - \bar{d}_0\left(s_0 + c_0 + 1\right)\right] V^\dagger_{\mu,r,s}.
\end{aligned}$$

5.1.2 Lineare dielektrische Suszeptibilität

Im Rahmen der Linearen Antworttheorie [136–143] ist die dielektrische Suszeptibilität gegeben durch [182, 183]

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{i}{\hbar F} \left\{ \phi_{\alpha\beta}\left(\omega + i\varepsilon\right) - \phi^*_{\alpha\beta}\left(-\omega + i\varepsilon\right) \right\}$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad & \phi_{\alpha\beta}(\tilde{\omega}) = \int_0^\infty \phi_{\alpha\beta}(t) e^{i\tilde{\omega}t} dt \quad \text{mit} \;\; \tilde{\omega} = \omega + i\varepsilon \\ \text{und} \quad & \phi_{\alpha\beta}(t) = \langle P^\alpha(t) P^\beta \rangle_0 = \langle \hat{P}^\alpha P^\beta \rangle_0 . \end{aligned} \tag{5.22}$$

F bezeichnet hierbei die Gesamtfläche des realen Kristalls in der (ab)-Ebene für den periodische Randbedingungen angenommen werden. Die anderen Größen traten bereits in früheren Abschnitten auf. Das Übergangsdipolmoment des Frenkel Exzitons, für das angenommen wird, das gleiche zu sein wie beim Einzelmolekül und das in Richtung der kurzen M-Achse liegen möge, wird geschrieben als

$$\hat{\vec{P}}_F = \sum_{l,m} \sum_{\sigma=1,2} \vec{p}_\sigma \left(\hat{Z}^\dagger_{\sigma,l,m} + \hat{Z}_{\sigma,l,m} \right) \quad \text{mit} \;\; Z_{\sigma,l,m} = \begin{cases} B_{\sigma,l,m} \\ V_{\sigma,l,m} \end{cases} . \tag{5.23}$$

Im definierten Koordinatensystem (xy) (siehe Abschnitt 2.2 ab Seite 17) sind die Übergangsmomente in der Elementarzelle durch

$$\vec{p}_1 = p_F \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ \sin\varphi \end{pmatrix} = p_F \, \vec{e}_1 \quad \text{und} \quad \vec{p}_2 = p_F \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ -\sin\varphi \end{pmatrix} = p_F \, \vec{e}_2 \tag{5.24}$$

gegeben. Einsetzen von (5.23) und (5.24) in die retardierte Anwortfunktion liefert für diese

$$\phi_{\alpha\beta}(t) = \langle \hat{P}^\alpha P^\beta \rangle_0 = \sum_{\sigma,\mu} p^\alpha_\sigma p^\beta_\mu \sum_{l,m} \underbrace{\langle 0 | \hat{Z}_{\sigma,l,m} \overbrace{\sum_{r,s} Z^\dagger_{\mu,r,s}}^{=X^\dagger_\mu} | 0 \rangle}_{=G^{(0)}_{\underline{\sigma},\mu}(t)} . \tag{5.25}$$

Von diesem Punkt ausgehend werden wiederum zwei Modelle untersucht: Modell σ und Modell σ_i. Für das Modell σ wird angenommen, dass das Exzitonentransfermatrixelement so klein ist, dass in den Greensfunktionen die phononischen und der vibronische Vernichtungsoperator stets den gleichen Unter-

gitterindex tragen[10]. Dabei werden Greensfunktionen der Form

$$G^{(\sigma_1,\ldots,\sigma_u)}_{\underline{\sigma},\mu}(t) = \langle 0|\hat{a}_{\sigma,l_1,m_1}\ldots\hat{a}_{\sigma,l_u,m_u}\hat{V}_{\sigma,l,m}X^\dagger_\mu|0\rangle \tag{5.26}$$

untersucht[11]. An dieser Stelle wird nur das Modell σ_i untersucht, das keine Näherung wie das Modell σ darstellt. Dabei tragen die phononischen Vernichtungsoperatoren eigene Untergitterindizes. Somit müssen die folgenden Greensfunktionen ausgewertet werden:

$$G^{(\underline{\sigma}_1,\ldots,\underline{\sigma}_u)}_{\underline{\sigma},\mu}(t) = \langle 0|\hat{a}_{\sigma_1,l_1,m_1}\ldots\hat{a}_{\sigma_u,l_u,m_u}\hat{V}_{\sigma,l,m}X^\dagger_\mu|0\rangle. \tag{5.27}$$

Beide Greensfunktionen werden dabei als Mittelungen nur über den Grundzustand ($E_F, \hbar\omega_0 \gg kT$) berechnet.

Die Spektraldarstellung der retardierten Antwortfunktion ergibt sich durch Laplacetransformation mit $\tilde{\omega} = \omega + i\varepsilon$ von (5.23)

$$\phi_{\alpha\beta}(\tilde{\omega}) = \int_0^\infty \sum_{\sigma,\mu}\sum_{l,m} p^\alpha_\sigma\, p^\beta_\mu G^{(0)}_{\underline{\sigma},\mu}(t)e^{i\tilde{\omega}t}\,dt = p^2_F \sum_{\sigma,\mu}(\vec{e}_\sigma)^\alpha\,(\vec{e}_\mu)^\beta \sum_{l,m} G^{(0)}_{\underline{\sigma},\mu}(\tilde{\omega}).$$

Diese kann mit Hilfe der Fouriertransformation

$$\begin{aligned}
G^{(\underline{\sigma}_1,\ldots,\underline{\sigma}_u)}_{\underline{\sigma},\mu}(\tilde{\omega}) &= \frac{1}{N^{u+1}}\sum_{\vec{k}}\sum_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_u} G^{(u)}_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_u)\sigma,\mu}(\tilde{\omega};\vec{k},\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_u)e^{i\vec{k}\vec{L}}e^{i\vec{k}_1\vec{L}_1}\cdots e^{i\vec{k}_u\vec{L}_u}\\
G^{(u)}_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_u)\sigma,\mu}(\tilde{\omega};\vec{k},\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_u) &= \sum_{\vec{L}}\sum_{\vec{L}_1,\ldots,\vec{L}_u} G^{(\underline{\sigma}_1,\ldots,\underline{\sigma}_u)}_{\underline{\sigma},\mu}(\tilde{\omega})e^{-i\vec{k}\vec{L}}e^{-i\vec{k}_1\vec{L}_1}\cdots e^{-i\vec{k}_u\vec{L}_u}
\end{aligned} \tag{5.28}$$

$$\vec{k} = \begin{pmatrix}k_a\\k_b\end{pmatrix} \quad \vec{L} = \begin{pmatrix}l\\m\end{pmatrix} \quad \vec{k}_i = \begin{pmatrix}(k_a)_i\\(k_b)_i\end{pmatrix} \quad \vec{L}_i = \begin{pmatrix}l_i\\m_i\end{pmatrix}$$

$$\underline{\sigma} = (\sigma, l, m) \quad \underline{\sigma}_i = (\sigma_i, l_i, m_i)$$

[10] Auch eine starke Kopplung zwischen Exziton und Phonon führt dazu, dass die Phononen den gleichen Untergitterindex tragen wie das Exziton.

[11] Die Auswertung dieser Greensfunktionen sowie die damit erhaltenen Spektren und Interpretationen befinden sich in der Arbeit AusDar.

umgeschrieben werden zu

$$\phi_{\alpha\beta}(\tilde{\omega}) = p_F^2 \sum_{\sigma,\mu} (\vec{e}_\sigma)^\alpha \, (\vec{e}_\mu)^\beta \sum_{l,m} G^{(0)}_{\underline{\sigma},\mu}(\tilde{\omega}) e^{-i\vec{k}\vec{L}} \Big|_{\vec{k}=0} = \\ = p_F^2 \sum_{\sigma,\mu} (\vec{e}_\sigma)^\alpha \, (\vec{e}_\mu)^\beta \, G^{(0)}_{(0)\sigma,\mu}(\tilde{\omega}; \vec{k}=0).$$

Auch hier werden im folgenden nur die Fälle $\alpha = \beta = x$ und $\alpha = \beta = y$ betrachtet. Somit ergibt sich für die dielektrische Suszeptibilität der Ausdruck

$$\chi_{xx}(\omega) \overset{w>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar} \frac{A p_F^2}{f} \cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \Big[G^{(0)}_{(0)1,1}(\tilde{\omega}; k=0) + G^{(0)}_{(0)1,2}(\tilde{\omega}; k=0) + \\ + G^{(0)}_{(0)2,1}(\tilde{\omega}; k=0) + G^{(0)}_{(0)2,2}(\tilde{\omega}; k=0) \Big] \tag{5.29}$$

$$\chi_{yy}(\omega) \overset{w>0}{=\!=} \frac{i}{\hbar} \frac{A p_F^2}{f} \sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0} \Big[G^{(0)}_{(0)1,1}(\tilde{\omega}; k=0) - G^{(0)}_{(0)1,2}(\tilde{\omega}; k=0) + \\ - G^{(0)}_{(0)2,1}(\tilde{\omega}; k=0) + G^{(0)}_{(0)2,2}(\tilde{\omega}; k=0) \Big].$$

f ist dabei die Fläche, die ein Molekül innerhalb der Elementarzelle einnimmt, und A eine Konstante, die von den Einheiten abhängt.

5.1.3 Berechnung der Spektren mit Exziton-Phonon-Kopplung in der S1 Näherung

Der transformierte Hamiltonoperator (5.17) auf Seite 171 stellt den Ausgangspunkt für die weiteren Berechnungen dar.

Auch hier wird in einem ersten Schritt S1 die Eigenschaft der Polyazenkristalle ausgenutzt, dass die beiden Größen c_0 und s_0 gegenüber d_0 und $\bar{d}_0$ (siehe (5.14) auf Seite 170) vernachlässigt werden können, was dann wiederum auf die vereinfachten Vertauschungsrelationen (5.20) auf Seite 172 führt. Diese werden benötigt, um die zeitlichen Ableitungen des vibronischen und phononischen Heisenbergvernichtungsoperator zu bestimmen. Diese sind gegeben durch

$$\dot{\hat{V}}_{\sigma,l,m} = -\frac{i}{\hbar} \Big[E_F' \hat{V}_{\sigma,l,m} + \hbar\Delta\omega_0 \hat{a}^\dagger_{\sigma,l,m} \hat{a}_{\sigma,l,m} \hat{V}_{\sigma,l,m} + E_2' \left(\hat{a}^\dagger_{\sigma,l,m} + \hat{a}_{\sigma,l,m} \right) \hat{V}_{\sigma,l,m} + \\ + \frac{M_1}{2} \delta_{\sigma,1} \left(\hat{V}_{2,l,m} + \hat{V}_{2,l-1,m-1} \right) + \frac{M_1^*}{2} \delta_{\sigma,2} \left(\hat{V}_{1,l,m} + \hat{V}_{1,l+1,m+1} \right) +$$

$$+\frac{M_2}{2}\delta_{\sigma,1}\left(\hat{V}_{2,l-1,m}+\hat{V}_{2,l,m-1}\right)+\frac{M_2^*}{2}\delta_{\sigma,2}\left(\hat{V}_{1,l+1,m}+\hat{V}_{1,l,m+1}\right)+$$
$$+\frac{W_\sigma}{2}\left(\hat{V}_{\sigma,l,m+1}+\hat{V}_{\sigma,l,m-1}\right)\Big] \tag{5.30}$$

$$\dot{\hat{a}}_{\sigma,l,m}=-\frac{i}{\hbar}\left[\hbar\omega_0\hat{a}_{\sigma,l,m}+\hat{V}^\dagger\hat{V}\hat{g}\right]$$

mit

$$\begin{aligned}\omega_2&=\omega_0+\Delta\omega_0\\ E_1^{'}&=d_0^2\hbar\omega_2 \qquad E_2^{'}=-d_0\hbar\omega_2\\ E_F^{'}&=\tilde{\tilde{E}}_F+E_1^{'}.\end{aligned} \tag{5.31}$$

Die zeitliche Ableitung des phononischen Vernichtungsoperators wurde bereits in der Kurzform angegeben, da der Anteil mit der Operatorfunktion $\hat{g}$, die von den phononischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren abhängt, bei der Anwendung auf $\langle 0|$ aufgrund von $\hat{V}^\dagger$ sowieso keinen Beitrag liefert.

Die Greensfunktionen selber werden auf die gleiche Art und Weise berechnet wie bisher. Dadurch erhält man das nun folgende unendlich lange Gleichungssystem für die Greensfunktionen:

$$\begin{aligned}(0)\ \rightarrow\ &\left[\hbar\tilde{\omega}-E_F^{'}-W_\sigma\right]G^{(0)}_{\sigma,\mu}=i\hbar\delta_{\sigma,\mu}+\delta_{\sigma,1}M(0)G^{(0)}_{2,\mu}+\delta_{\sigma,2}M^*(0)G^{(0)}_{1,\mu}+\\ &+E_2^{'}S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(1)\ \rightarrow\ &\left[\hbar\tilde{\omega}-E_F^{'}-\hbar\omega_0-W_\sigma\cos\left((k_b)b\right)\right]G^{(1)}_{(\sigma_1)\sigma,\mu}(\vec{k}_1)=E_2^{'}\delta_{\sigma,\sigma_1}G^{(0)}_{\sigma,\mu}+\\ &+\delta_{\sigma,1}M(\vec{k}_1)G^{(1)}_{(\sigma_1)2,\mu}(\vec{k}_1)+\delta_{\sigma,2}M^*(\vec{k}_1)G^{(1)}_{(\sigma_1)1,\mu}(\vec{k}_1)+\\ &+E_2^{'}g^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1)+\hbar\Delta\omega_0\delta_{\sigma,\sigma_1}S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2)\ \rightarrow\ &\left[\hbar\tilde{\omega}-E_F^{'}-2\hbar\omega_0-W_\sigma\cos\left(\{(k_b)_1+(k_b)_2\}\,b\right)\right]G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)=\\ &=\delta_{\sigma,1}M(\vec{k}_1+\vec{k}_2)G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)2,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)+E_2^{'}g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)+\\ &+\delta_{\sigma,2}M^*(\vec{k}_1+\vec{k}_2)G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)1,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)+E_2^{'}\Big\{\delta_{\sigma,\sigma_2}G^{(1)}_{(\sigma_1)\sigma,\mu}(\vec{k}_1)+\\ &+\delta_{\sigma,\sigma_1}G^{(1)}_{(\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\Big\}+\hbar\Delta\omega_0\Big\{\delta_{\sigma,\sigma_2}g^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1)+\\ &+\delta_{\sigma,\sigma_1}G^{(2)}_{(\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\Big\}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
(3) \;\rightarrow\; &\Big[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 3\hbar\omega_0 - W_\sigma \cos\left(\{(k_b)_1 + (k_b)_2 + (k_b)_3\}\, b\right)\Big] \cdot \\
&\cdot G^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3) = E_2^{'} g^{(4)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3) + \\
&+ \delta_{\sigma,1} M(\vec{k}_1+\vec{k}_2+\vec{k}_3) G^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)2,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3) + \\
&+ \delta_{\sigma,2} M^*(\vec{k}_1+\vec{k}_2+\vec{k}_3) G^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)1,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3) + \\
&+ E_2^{'}\Big\{\delta_{\sigma,\sigma_3} G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) + \delta_{\sigma,\sigma_2} G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_3) + \\
&+ \delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(2)}_{(\sigma_2,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_2,\vec{k}_3)\Big\} + \hbar\Delta\omega_0\Big\{\delta_{\sigma,\sigma_3} g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) + \\
&+ \delta_{\sigma,\sigma_2} g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_3) + \delta_{\sigma,\sigma_1} g^{(3)}_{(\sigma_2,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2,\vec{k}_3)\Big\}
\end{aligned}
$$

$$
\vdots \qquad (5.32)
$$

Die einzelnen Größen haben dabei die folgenden Bedeutungen:

$$
\begin{aligned}
&G^{(0)}_{\sigma,\mu} = G^{(0)}_{\sigma,\mu}(\tilde{\omega};\vec{k}=0) \\
&G^{(n)}_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_n)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\ldots\vec{k}_n) = G^{(n)}_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_n)\sigma,\mu}(\tilde{\omega};-\vec{k}_1-\ldots-\vec{k}_n,\vec{k}_1,\ldots\vec{k}_n) \\
&S^{(n)}_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_n)\sigma,\mu} = \frac{1}{N^n}\sum_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_n} G^{(n)}_{(\sigma_1,\ldots,\sigma_n)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\ldots\vec{k}_n).
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
M(\vec{k}) &= e^{i\frac{k_a a + k_b b}{2}}\left[M_1\cos\frac{k_a a + k_b b}{2} + M_2\cos\frac{k_a a - k_b b}{2}\right] \\
M^*(\vec{k}) &= e^{-i\frac{k_a a + k_b b}{2}}\left[M_1^*\cos\frac{k_a a + k_b b}{2} + M_2^*\cos\frac{k_a a - k_b b}{2}\right] = \\
&= e^{-i\frac{k_a a + k_b b}{2}}\left[M_1\cos\frac{k_a a + k_b b}{2} + M_2\cos\frac{k_a a - k_b b}{2}\right]
\end{aligned}
$$

Der Exzitonenwellenvektor wird mit $\vec{k}$ bezeichnet, jener für die internen Phononen mit $\vec{k}_i$. Die auftretenden g-Funktionen sind Greensfunktionen, die bereits teilweise aufsummiert sind. Die vollständige Summation über alle vorhandenden Phononenwellenvektoren ergibt die S-Funktionen.

Aus diesem Gleichungssystem ist ersichtlich, dass in den einzelnen Gleichungen die Phononenwellenvektoren $\vec{k}_i$ nicht nur implizit in den Greensfunktionen auftauchen, sondern auch explizit in Form der Dispersionsrelation vorhanden sind. Somit kann dieses System nicht ohne Näherungen berechnet werden. Als

Näherung wird erneut der dispersive Ansatz von Lalov und Zhelyazkov [35] verwendet, der eine Verbesserung der dynamischen Theorie [37] darstellt. Ausgenutzt wird dabei die Relation $\hbar\omega_0 \gg |W_\sigma|, |M_\sigma|$, die bei den betrachteten Polyazenkristallen erfüllt ist.

5.1.3.1 Spektrum ohne Exzitonen Dispersion (OED)

Bei dieser Näherung wird davon ausgegangen, dass die Exzitonentransfermatrixelemente so klein sind, dass jede Dispersionsrelation in jenen Gleichungen bei denen die Energie der intramolekularen Schwingung ebenfalls vorhanden ist, gegenüber dieser Energie vernachlässigt werden kann. Folglich wird im Gleichungssystem (5.32) in jeder Gleichung die Dispersion vernachlässigt, außer in Gleichung (0). In dieser Gleichung tritt keine Phononenfrequenz auf. Die Dispersion für $\vec{k} = 0$ bewirkt nur einen zusätzlichen Energieshift. Damit ist nun das folgende Gleichungssystem zu betrachten:

$$
\begin{aligned}
(0) \;\rightarrow\; & \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - W_\sigma\right] G^{(0)}_{\sigma,\mu} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + \delta_{\sigma,1} M(0) G^{(0)}_{2,\mu} + \delta_{\sigma,2} M^*(0) G^{(0)}_{1,\mu} + \\
& + E_2^{'} S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu} \\
\\
(1) \;\rightarrow\; & \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0\right] G^{(1)}_{(\sigma_1)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = E_2^{'}\delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(0)}_{\sigma,\mu} + E_2^{'} g^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \\
& + \hbar\Delta\omega_0 \delta_{\sigma,\sigma_1} S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu} \\
\\
(2) \;\rightarrow\; & \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 2\hbar\omega_0\right] G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = E_2^{'} g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \\
& + E_2^{'} \left\{\delta_{\sigma,\sigma_2} G^{(1)}_{(\sigma_1)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(1)}_{(\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right\} + \\
& + \hbar\Delta\omega_0 \left\{\delta_{\sigma,\sigma_2} g^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(2)}_{(\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right\} \\
\\
(3) \;\rightarrow\; & \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 3\hbar\omega_0\right] G^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3) = E_2^{'} g^{(4)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3) + \\
& + E_2^{'} \left\{\delta_{\sigma,\sigma_3} G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \delta_{\sigma,\sigma_2} G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_3) + \right. \\
& \left. + \delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(2)}_{(\sigma_2,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_2, \vec{k}_3)\right\} + \hbar\Delta\omega_0 \left\{\delta_{\sigma,\sigma_3} g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \right. \\
& \left. + \delta_{\sigma,\sigma_2} g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_3) + \delta_{\sigma,\sigma_1} g^{(3)}_{(\sigma_2,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2, \vec{k}_3)\right\} \\
\\
& \vdots \qquad\qquad (5.33)
\end{aligned}
$$

Aus diesem vereinfachten Gleichungssystems sind zwei Tatsachen erkennbar: Zum einen sind die Phononenwellenvektoren nur mehr implizit in den Greensfunktionen vorhanden. Dadurch kann in jeder Gleichung über alle in diesen Gleichungen auftretenden Phononenwellenvektoren aufsummiert werden. Dies liefert dann ein Gleichungssysytem für die S-Funktionen. Zum anderen wird aus der Gleichung (0) des Gleichungssystems (5.33) deutlich, dass für die Berechnung der Greensfunktionen $G^{(0)}_{\sigma,\mu}$ die S-Funktion $S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}$ benötigt wird. Diese erhält man aber nur aus der Gleichung (1), wenn $\sigma_1 = \sigma$ ist. Dazu bedarf es des Ausdrucks $S^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}$, den man nur für $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ bekommt usw.. Insgesamt ergibt sich ein System für die S-Funktionen nur unter der Bedingung, dass alle auftretenden σ_i gleich σ sind. Zu lösen ist damit das Gleichungssystem

$$(0) \;\rightarrow\; \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F' - W_\sigma\right] G^{(0)}_{\sigma,\mu} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + \delta_{\sigma,1} M(0) G^{(0)}_{2,\mu} + \delta_{\sigma,2} M^*(0) G^{(0)}_{1,\mu} + \\ + E_2' S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}$$

$$(n) \;\rightarrow\; \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F' - n\hbar\omega_2\right] S^{(n)}_{(\sigma)\sigma,\mu} = nE_2' S^{(n-1)}_{(\sigma)\sigma,\mu} + E_2' S^{(n+1)}_{(\sigma)\sigma,\mu} \quad \text{für } n \geq 1.$$

Hierbei wurde die abkürzende Schreibweise $S^{(n)}_{(\underbrace{\sigma, ..., \sigma}_{n-\text{mal}})\sigma,\mu} = S^{(n)}_{(\sigma)\sigma,\mu}$ benutzt. Dieses Gleichungssystem wird wieder durch den Ansatz $S^{(n)}_{(\sigma)\sigma,\mu} = R_n S^{(n-1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}$ gelöst und liefert die Rekursionsformel

$$R_n = \frac{nE_2'}{\hbar\tilde{\omega} - E_F' - n\hbar\omega_2 - E_2' R_{n+1}} \quad \text{für } n \geq 1. \tag{5.34}$$

Damit kann dann die Gleichung (0) gelöst werden, indem $S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu} = R_1 G^{(0)}_{\sigma,\mu}$ eingesetzt wird. Dies liefert nach einigen Rechenschritten die Greensfunktionen

$$\begin{aligned} G^{(0)}_{1,1} &= i\hbar \frac{\tilde{W}_2}{\tilde{W}_1\tilde{W}_2 - |M(0)|^2} & G^{(0)}_{1,2} &= i\hbar \frac{M(0)}{\tilde{W}_1\tilde{W}_2 - |M(0)|^2} \\ G^{(0)}_{2,2} &= i\hbar \frac{\tilde{W}_1}{\tilde{W}_1\tilde{W}_2 - |M(0)|^2} & G^{(0)}_{2,1} &= i\hbar \frac{M^*(0)}{\tilde{W}_1\tilde{W}_2 - |M(0)|^2} \end{aligned} \tag{5.35}$$

mit $\tilde{W}_\sigma = \hbar\tilde{\omega} - E_F' - W_\sigma - E_2' R_1$.

Für die dielektrische Suszeptibilität ergibt sich somit der Ausdruck

$$\boxed{\begin{aligned}\chi_{xx}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{f}\cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{\tilde{W}_1+\tilde{W}_2+2(M_1+M_2)}{\tilde{W}_1\tilde{W}_2-(M_1+M_2)^2}\right\}\\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{f}\sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{\tilde{W}_1+\tilde{W}_2-2(M_1+M_2)}{\tilde{W}_1\tilde{W}_2-(M_1+M_2)^2}\right\}.\end{aligned}} \tag{5.36}$$

Diese beiden Gleichungen wurden numerisch ausgewertet. Dabei wurde der Ausdruck $\frac{Ap_F^2}{f}$ genau wie $\hbar$ auf 1 gesetzt. Für ε wurde der Wert $\varepsilon = 0.001\text{eV}$ verwendet. Hierbei ergaben sich die linearen Absorptionsspektren für Anthrazen, Tetrazen (Fall c)) und Pentazen (Fall d)), die in den Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 auf den Seiten 181 bis 183 dargestellt sind. Bei allen drei Spektren liegen jeweils Lorentzlinien mit einer Halbwertsbreite von 2ε vor, die eindeutig zu Einteilchenzuständen gehören. Somit liegen in jedem Bereich fest gebundene Zustände vor. Dies ist nicht verwunderlich, da in der OED Näherung die Exzitonentransfermatrixelemente W_σ und M_σ in allen höheren Phonon-Bereichen gegenüber $\hbar\omega_0$ vernachlässigt werden konnten. Weil ein geschlossenes Gleichungsungssystem nur für $\sigma_i = \sigma$ möglich ist, sind die Spektren in der OED Näherung für die Modelle σ und σ_i identisch.

Desweiteren werden in den Abbildungen 5.4 und 5.5 auf den Seiten 185 und 186 ausgewählte lineare Absorptionsspektren mit den verschiedenen exzitonischen Transfermatrixelementen M_1 und M_2 für Tetrazen und Pentazen in der OED Näherung gegenübergestellt[12]. Die Fälle a) und c) haben nahezu die gleichen Transfermatrixelemente. Dies gilt sowohl für Tetrazen als auch für Pentazen. Aus diesem Grund liegen die entsprechenden Absorptionsspektren nahe beieinander und zeigen den gleichen Verlauf mit den gleichen Intensitäten. Die Transfermatrixelemente des Falles b) sind in etwa um eine Größenordnung kleiner als für a) und c). Aus diesem Grund ist das entsprechende Absorptionsspektrum nach links zu niederen Energien verschoben. Der Fall mit den größten Werten ist d): Die Transfermatrixelemente sind deutlich größer als für a) und c). Die ensprechenden Spektren sind deshalb rechts von den

[12] Die verschiedenen Fälle für die exzitonischen Transfermatrixelemente sind in der Tabelle 2.3 auf Seite 26 zusammengefasst.

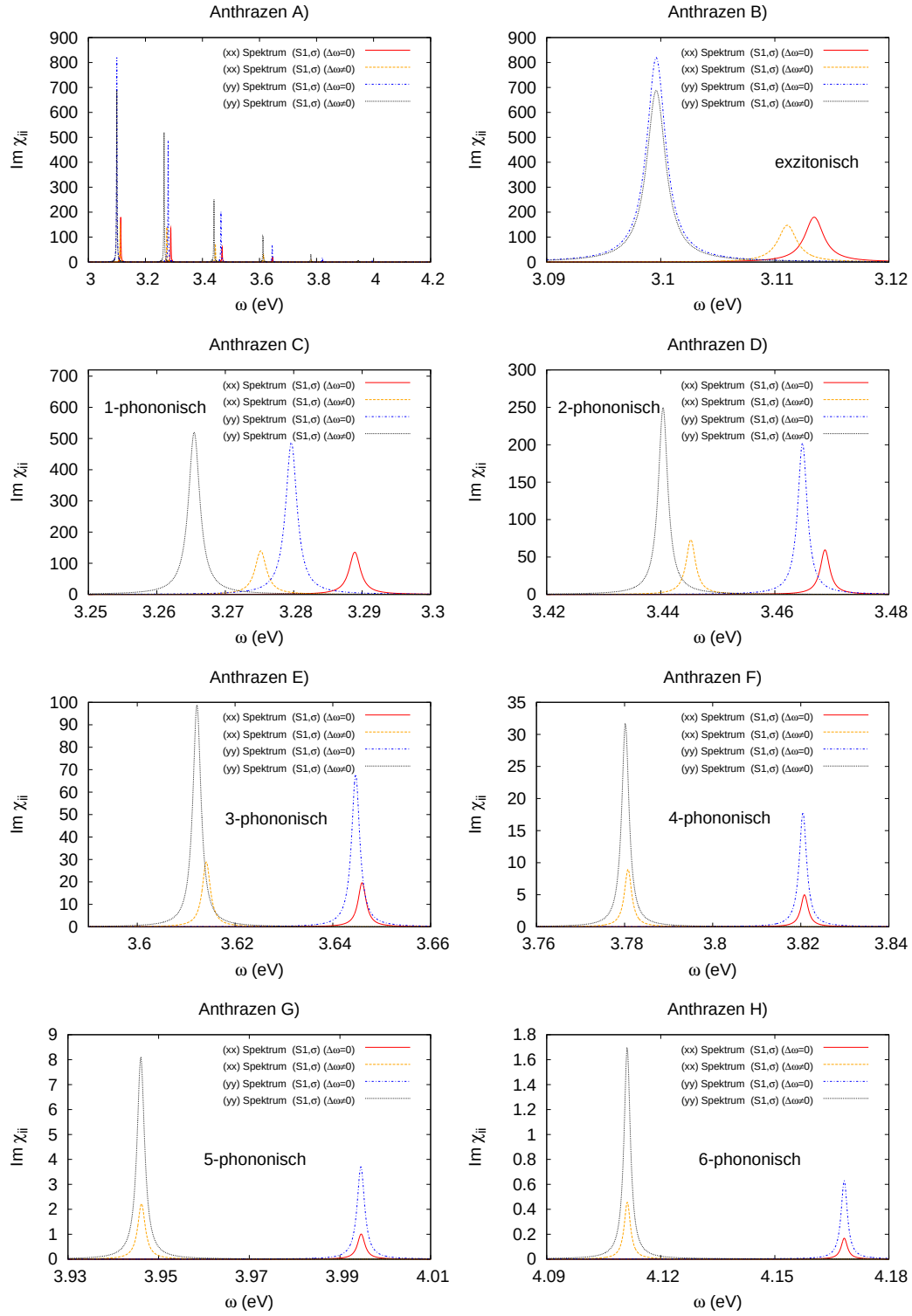


Abbildung 5.1: *Lineare Absorptionsspektren von Anthrazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, OED Näherung und dem Exzitonentransfermatrixelement M: (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

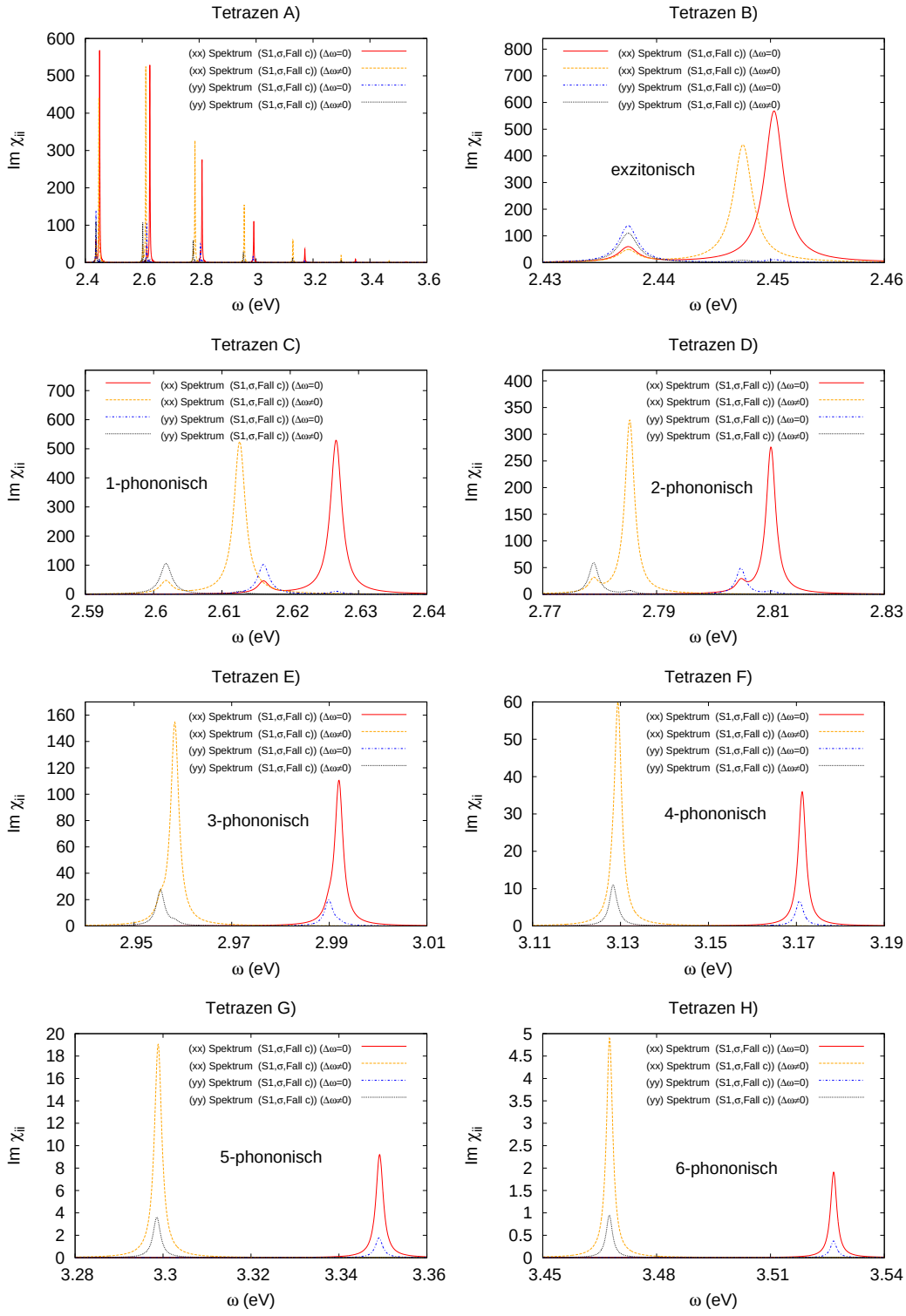


Abbildung 5.2: *Lineare Absorptionsspektren von Tetrazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, OED Näherung und den Exzitonentransfermatrixelementen für den Fall c): (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für* $(\Delta\omega_0 = 0)$ *und* $(\Delta\omega_0 \neq 0)$*. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

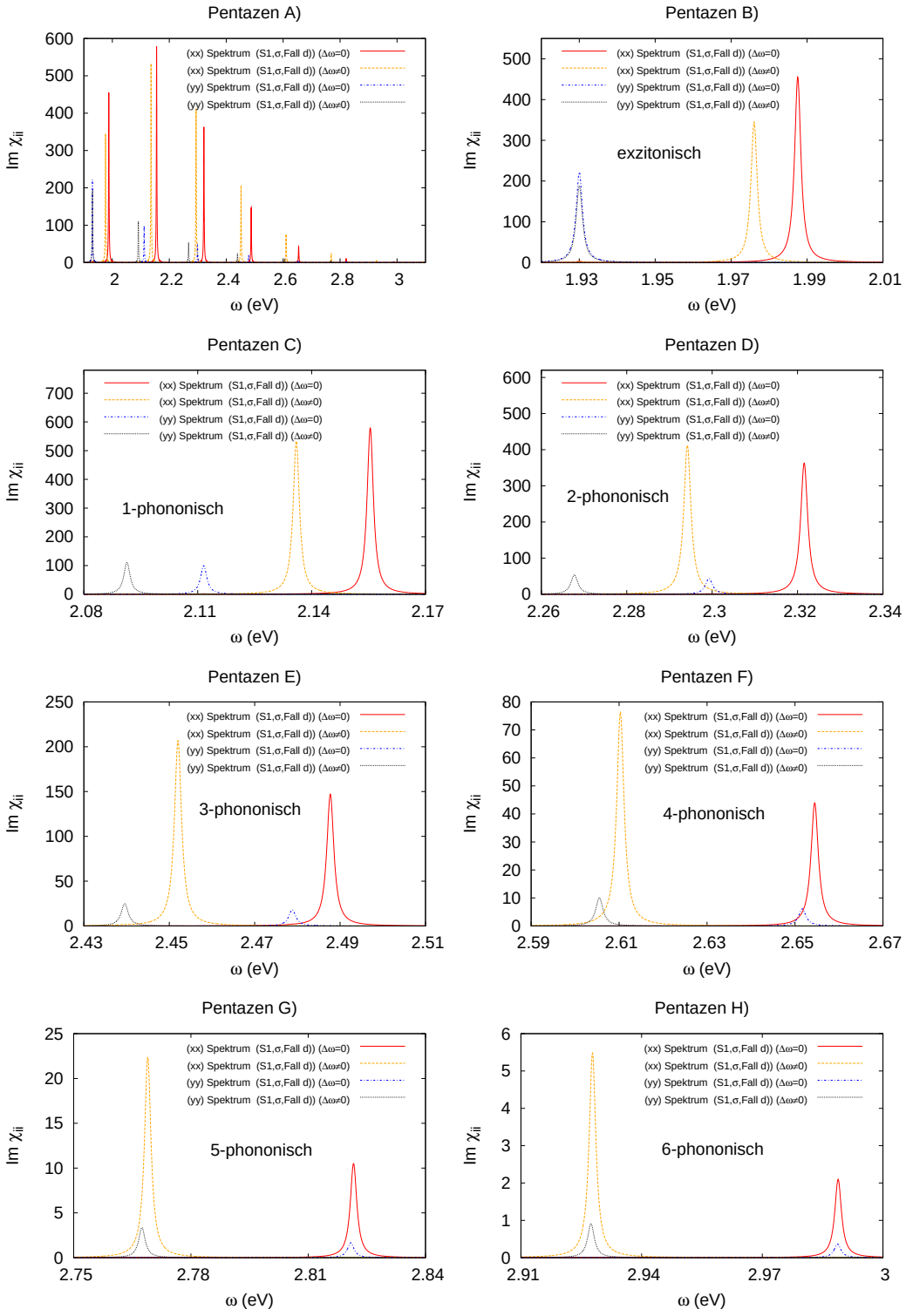


Abbildung 5.3: *Lineare Absorptionsspektren von Pentazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, OED Näherung und den Exzitonentransfermatrixelementen für den Fall d): (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für* ($\Delta\omega_0 = 0$) *und* ($\Delta\omega_0 \neq 0$). *A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

Spektren der Fälle a) und c) zu finden, also bei höheren Energien. Die Transfermatrixelemente sind auch für den energetischen Abstand zwischen den beiden Davydov-Komponenten verantwortlich, sowie für die Intensitätsverteilung. Beim Fall b) sind die Intensitäten beider Komponenten vergleichbar, während bei Fall a) und c) eine Komponente deutlich größer ist als die andere. Zudem hängt von den Transfermatrixelementen ab, ob überhaupt zwei Komponenten auftreten. Wie bereits erwähnt, wird aufgrund der Größe dieser Transportwerte im Fall d) eine Komponente nahezu vollständig unterdrückt. Desweiteren rücken die beiden Davydov-Komponenten mit wachsender Anzahl der Phononen immer näher aneinander, so dass im Spektrum nur mehr eine einzige Lorentzlinie zu beobachten ist. Weiterhin fällt auf, dass die vorhandenen Intensitätsunterschiede im exzitonischen Bereich der Komponenten für die verschiedenen Transfermatrixelemente mit wachsender Phononenanzahl immer geringer werden. Im 6-Phonon-Bereich weisen die Lorentzlinien nahezu die gleiche Größe auf.

5.1.3.2 Spektrum mit Exzitonen Dispersion im 1-Phonon-Bereich (MED_1)

In der MED_1 Näherung wird nun im 1-Phonon-Bereich die Dispersion beibehalten - wie auch im exzitonischen Bereich -, in allen anderen höheren Phonon-Bereichen kann dagegen die Dispersion vernachlässigt werden, da in diesen Bereichen immer mindestens ein Quant der intramolekularen Schwingungsmode mehr vorhanden ist als im betrachteten 1-Phonon-Bereich. Dementsprechend muss nun folgendes Gleichungssystem gelöst werden:

$$
\begin{aligned}
(0) \;\rightarrow\; & \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - W_\sigma\right] G^{(0)}_{\sigma,\mu} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + \delta_{\sigma,1} M(0) G^{(0)}_{2,\mu} + \delta_{\sigma,2} M^*(0) G^{(0)}_{1,\mu} + \\
& + E_2^{'} S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(1) \;\rightarrow\; & \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0 - W_\sigma \cos\left((k_b)b\right)\right] G^{(1)}_{(\sigma_1)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = E_2^{'}\delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(0)}_{\sigma,\mu} + \\
& + \delta_{\sigma,1} M(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(\sigma_1)2,\mu}(\vec{k}_1) + \delta_{\sigma,2} M^*(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(\sigma_1)1,\mu}(\vec{k}_1) + \\
& + E_2^{'} g^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \hbar\Delta\omega_0 \delta_{\sigma,\sigma_1} S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(2) \;\rightarrow\; & \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 2\hbar\omega_0\right] G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) = E_2^{'} g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) + \\
& + E_2^{'}\left\{\delta_{\sigma,\sigma_2} G^{(1)}_{(\sigma_1)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(1)}_{(\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right\} +
\end{aligned}
$$

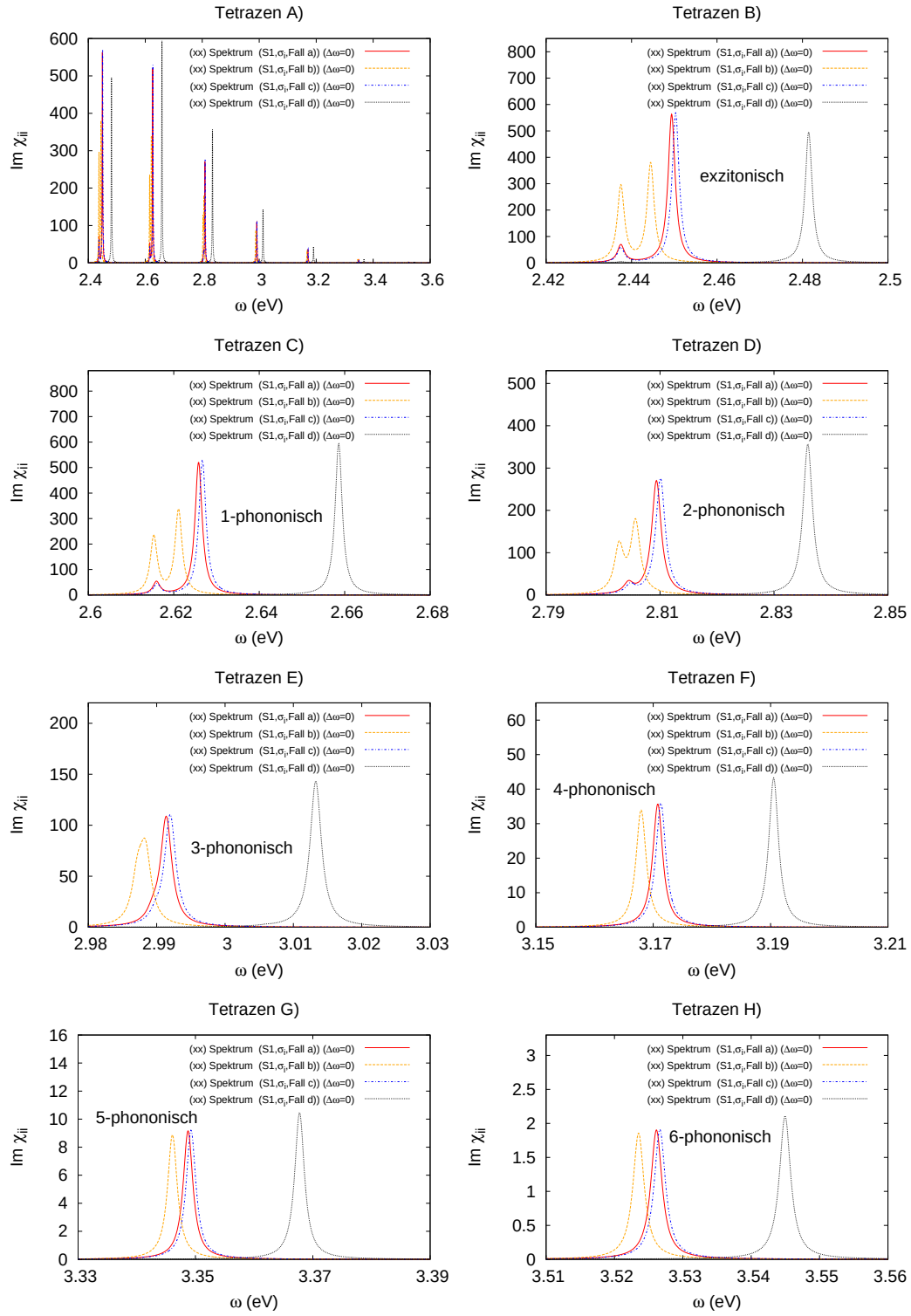


Abbildung 5.4: *(xx)-Tetrazenabsorptionsspektrenvergleich in der OED Näherung $(S1,\sigma_i,\Delta\omega_0 = 0)$ für die vier verschiedenen Fälle der exzitonischen Transfermatrixelemente M_i mit $i = 1, 2$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

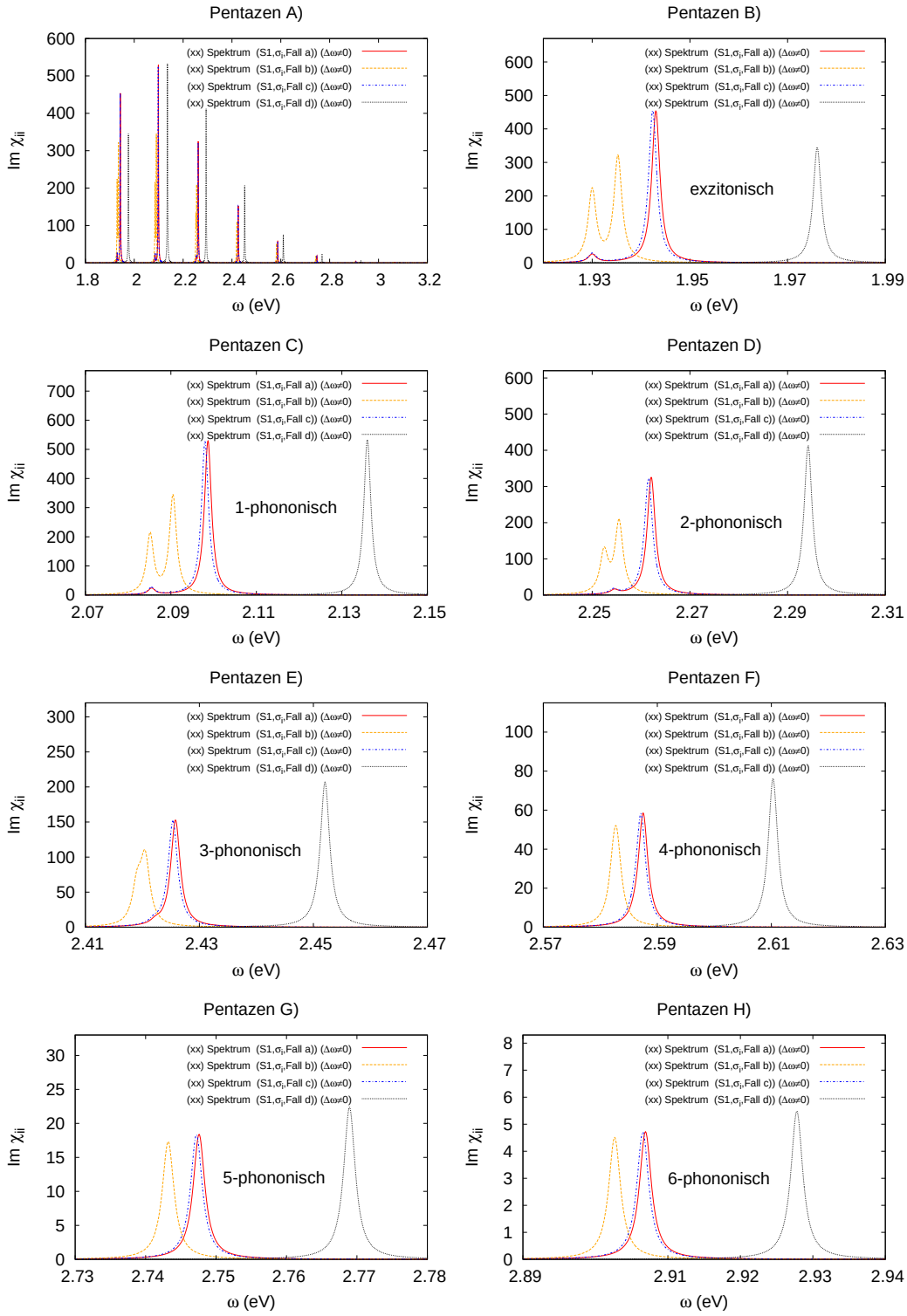


Abbildung 5.5: *(xx)-Pentazenabsorptionsspektrenvergleich in der OED Näherung (S1,σ_i,$\Delta\omega_0 \neq 0$) für die vier verschiedenen Fälle der exzitonischen Transfermatrixelemente M_i mit $i = 1, 2$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

$$+ \hbar\Delta\omega_0 \left\{\delta_{\sigma,\sigma_2} g^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(2)}_{(\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right\}$$

$$\begin{aligned}(3) \rightarrow \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 3\hbar\omega_0\right] G^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3) &= E_2^{'} g^{(4)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3) + \\ &+ E_2^{'}\left\{\delta_{\sigma,\sigma_3} G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) + \delta_{\sigma,\sigma_2} G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_3) + \right. \\ &\left. + \delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(2)}_{(\sigma_2,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_2,\vec{k}_3)\right\} + \hbar\Delta\omega_0\left\{\delta_{\sigma,\sigma_3} g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) + \right. \\ &\left. + \delta_{\sigma,\sigma_2} g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_3) + \delta_{\sigma,\sigma_1} g^{(3)}_{(\sigma_2,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2,\vec{k}_3)\right\} \\ &\vdots \end{aligned} \tag{5.37}$$

Für die Berechnung der Spektren in der MED_1 Näherung werden zwei Gleichungssysteme benötigt. Das erste ist bereits aus der OED Näherung bekannt und zeigt einen Zusammenhang zwischen den S-Funktionen[13] auf. Aus dem Gleichungssystem (5.37) erhält man dieses ab der Gleichung (2), indem jede Gleichung über alle in der Gleichung auftretenden Phononenwellenvektoren summiert wird. Dies führt zu

$$S^{(n)}_{(\sigma)\sigma,\mu} = R_n S^{(n-1)}_{(\sigma)\sigma,\mu} \quad \text{mit} \quad R_n = \frac{nE_2^{'}}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - n\hbar\omega_2 - E_2^{'} R_{n+1}} \qquad \text{für } n \geq 2.$$

Als nächstes wird die Gleichung (1) des Gleichungssystems (5.37) betrachtet. Hierbei gibt es die zwei Fälle $\sigma_1 = \sigma$ und $\sigma_1 = \lambda \neq \sigma$:

$$\begin{aligned}(1.1) : \sigma_1 = \sigma \rightarrow \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0 - W_\sigma \cos\left((k_b)b\right)\right] G^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) &= E_2^{'} G^{(0)}_{\sigma,\mu} + \\ &+ \delta_{\sigma,1} M(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(\sigma)2,\mu}(\vec{k}_1) + \delta_{\sigma,2} M^*(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(\sigma)1,\mu}(\vec{k}_1) + \\ &+ E_2^{'} g^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \hbar\Delta\omega_0 S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}\end{aligned} \tag{5.38}$$

$$\begin{aligned}(1.2) : \sigma_1 = \lambda \neq \sigma \rightarrow \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0 - W_\sigma \cos\left((k_b)b\right)\right] G^{(1)}_{(\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) &= \\ = \delta_{\sigma,1} M(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(\lambda)2,\mu}(\vec{k}_1) + \delta_{\sigma,2} M^*(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(\lambda)1,\mu}(\vec{k}_1) + \\ + E_2^{'} g^{(2)}_{(\lambda,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1).\end{aligned}$$

[13] Ein vollständiges Gleichungssystem ergibt sich für die S-Funktionen nur, wenn alle Phononen im selben Untergitter sind wie der vibronische Vernichtungsoperator, d.h. $\sigma_i = \sigma$ für alle $i \in \mathbb{N}$.

Somit wird ein Ausdruck für $g^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1)$ und $g^{(2)}_{(\lambda,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1)$ benötigt. Diese Gleichungssysteme erhält man aus (5.37), indem Gleichung (2) mit $\frac{1}{N}$ multipliziert und über alle möglichen $\vec{k}_2$-Werte summiert wird. Gleichung (3) wird mit $\frac{1}{N^2}$ multipliziert und über alle möglichen $\vec{k}_2$- und $\vec{k}_3$-Werte summiert. Gleichung (4) wird mit .... usw.. In diesem Gleichungssystem ergeben sich die gewünschten Ausdrücke nur, wenn $\sigma_2 = \sigma_3 = ... = \sigma$. Somit ist es ausreichend die Fälle $\sigma_1 = \sigma$ und $\sigma_1 = \lambda \neq \sigma$ zu betrachten. Um Schreibarbeit zu sparen wird folgende Nomenklatur eingeführt:

$$g^{(n)}_{(\underbrace{\sigma,...,\sigma}_{=n-\text{mal}})\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = g^{(n)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) \quad \text{und} \quad g^{(n)}_{(\lambda,\underbrace{\sigma,...,\sigma}_{=(n-1)-\text{mal}})\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = g^{(n)}_{(\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1). \quad (5.39)$$

Mit dieser Schreibweise sind nun die folgenden zwei Gleichungssysteme für $n \geq 2$ zu lösen:

$$\begin{aligned}(n.1) : \sigma_1 = \sigma \;\rightarrow\; &\left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0 - (n-1)\hbar\omega_2\right] g^{(n)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = \\ &= (n-1)E_2^{'} g^{(n-1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + E_2^{'} g^{(n+1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + E_2^{'} S^{(n-1)}_{(\sigma)\sigma,\mu} + \hbar\Delta\omega_0 S^{(n)}_{(\sigma)\sigma,\mu}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(n.2) : \sigma_1 = \lambda \neq \sigma \;\rightarrow\; &\left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0 - (n-1)\hbar\omega_2\right] g^{(n)}_{(\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = \\ &= (n-1)E_2^{'} g^{(n-1)}_{(\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + E_2^{'} g^{(n+1)}_{(\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1).\end{aligned}$$

Der Berechnung dienen folgende Ansätze:

$$(n.1) : \sigma_1 = \sigma \;\rightarrow\; g^{(n)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = \alpha_n g^{(n-1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \beta_n S^{(n-1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}$$

$$(n.2) : \sigma_1 = \lambda \neq \sigma \; g^{(n)}_{(\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = \alpha_n g^{(n-1)}_{(\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1).$$

Einsetzen von $g^{(n+1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1)$ und $g^{(n+1)}_{(\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1)$ in die beiden Gleichungssysteme mit anschließendem Vergleich mit den Lösungsansätzen liefert für $n \geq 2$ die Rekursionsformeln

$$\begin{aligned}\alpha_n &= \frac{(n-1)E_2^{'}}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0 - (n-1)\hbar\omega_2 - E_2^{'}\alpha_{n+1}} \\ \beta_n &= \frac{E_2^{'} + R_n\left(\hbar\Delta\omega_0 + E_2^{'}\beta_{n+1}\right)}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0 - (n-1)\hbar\omega_2 - E_2^{'}\alpha_{n+1}}.\end{aligned} \quad (5.40)$$

Insbesondere gilt somit unter Beachtung von $g^{(1)}_{(\nu)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = G^{(1)}_{(\nu)\sigma,\mu}(\vec{k}_1)$:

$$\begin{aligned} g^{(2)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) &= \alpha_2 G^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \beta_2 S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu} \\ g^{(2)}_{(\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) &= \alpha_2 G^{(1)}_{(\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1). \end{aligned} \tag{5.41}$$

Damit kann jetzt die Gleichung (1) des Gleichungssystems (5.37) behandelt werden. Durch Einsetzen von (5.41) in (5.37) erhält man für (1):

$$\begin{aligned} (1.1) : \sigma_1 = \sigma \;\rightarrow\; & \tilde{\tilde{W}}_\sigma G^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) - \delta_{\sigma,1} M(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(\sigma)2,\mu}(\vec{k}_1) + \\ & - \delta_{\sigma,2} M^*(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(\sigma)1,\mu}(\vec{k}_1) = E_2^{'} G^{(0)}_{\sigma,\mu} + \gamma S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu} \end{aligned} \tag{5.42}$$

$$\begin{aligned} (1.2) : \sigma_1 = \lambda \neq \sigma \;\rightarrow\; & \tilde{\tilde{W}}_\sigma G^{(1)}_{(\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) - \delta_{\sigma,1} M(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(\lambda)2,\mu}(\vec{k}_1) + \\ & - \delta_{\sigma,2} M^*(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(\lambda)1,\mu}(\vec{k}_1) = 0 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{\tilde{W}}_\sigma &= \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0 - E_2^{'}\alpha_2 - W_\sigma \cos\left((k_b)b\right) \\ \gamma &= \hbar\Delta\omega_0 + E_2^{'}\beta_2. \end{aligned} \tag{5.43}$$

Einsetzen von $\sigma, \mu = 1, 2$ liefert für (1.1) die vier Gleichungen

$$\begin{aligned} \tilde{\tilde{W}}_1 G^{(1)}_{(1)1,1}(\vec{k}_1) - M(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(1)2,1}(\vec{k}_1) &= E_2^{'} G^{(0)}_{1,1} + \gamma S^{(1)}_{(1)1,1} \\ \tilde{\tilde{W}}_1 G^{(1)}_{(1)1,2}(\vec{k}_1) - M(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(1)2,2}(\vec{k}_1) &= E_2^{'} G^{(0)}_{1,2} + \gamma S^{(1)}_{(1)1,2} \\ \tilde{\tilde{W}}_2 G^{(1)}_{(2)2,1}(\vec{k}_1) - M(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(2)1,1}(\vec{k}_1) &= E_2^{'} G^{(0)}_{2,1} + \gamma S^{(1)}_{(2)2,1} \\ \tilde{\tilde{W}}_2 G^{(1)}_{(2)2,2}(\vec{k}_1) - M(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(2)1,2}(\vec{k}_1) &= E_2^{'} G^{(0)}_{2,2} + \gamma S^{(1)}_{(2)2,2}. \end{aligned} \tag{5.44}$$

Ebenfalls vier Gleichungen ergeben sich aus (1.2) durch Einsetzen von $\lambda, \sigma, \mu = 1, 2$, wobei darauf zu achten ist, dass $\lambda \neq \sigma$ gilt:

$$\begin{aligned} \tilde{\tilde{W}}_1 G^{(1)}_{(2)1,1}(\vec{k}_1) - M(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(2)2,1}(\vec{k}_1) = 0 \;\rightarrow\; G^{(1)}_{(2)1,1}(\vec{k}_1) &= \frac{M(\vec{k}_1)}{\tilde{\tilde{W}}_1} G^{(1)}_{(2)2,1}(\vec{k}_1) \\ \tilde{\tilde{W}}_1 G^{(1)}_{(2)1,2}(\vec{k}_1) - M(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(2)2,2}(\vec{k}_1) = 0 \;\rightarrow\; G^{(1)}_{(2)1,2}(\vec{k}_1) &= \frac{M(\vec{k}_1)}{\tilde{\tilde{W}}_1} G^{(1)}_{(2)2,2}(\vec{k}_1) \end{aligned} \tag{5.45}$$

$$\tilde{\tilde{W}}_2 G^{(1)}_{(1)2,1}(\vec{k}_1) - M^*(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(1)1,1}(\vec{k}_1) = 0 \;\rightarrow\; G^{(1)}_{(1)2,1}(\vec{k}_1) = \frac{M^*(\vec{k}_1)}{\tilde{\tilde{W}}_2} G^{(1)}_{(1)1,1}(\vec{k}_1)$$
$$\tilde{\tilde{W}}_2 G^{(1)}_{(1)2,2}(\vec{k}_1) - M^*(\vec{k}_1) G^{(1)}_{(1)1,2}(\vec{k}_1) = 0 \;\rightarrow\; G^{(1)}_{(1)2,2}(\vec{k}_1) = \frac{M^*(\vec{k}_1)}{\tilde{\tilde{W}}_2} G^{(1)}_{(1)1,2}(\vec{k}_1).$$

Mit diesen vier Gleichungen wird nun der Zusammenhang zwischen den Greensfunktionen mit $G^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}$ und $G^{(1)}_{(\lambda)\sigma,\mu}$ hergestellt. Einsetzen von (5.45) in (5.44), dividieren durch $\tilde{\tilde{W}}_1\tilde{\tilde{W}}_2 - |M(\vec{k}_1)|^2$, multiplizieren mit $\frac{1}{N}$ und Summation über alle möglichen $\vec{k}_1$-Werte innerhalb der 1. Brillouinzone liefert daraufhin den Zusammenhang zwischen $S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}$ und $G^{(0)}_{\sigma,\mu}$:

$$\begin{aligned} S^{(1)}_{(1)1,1} &= D_2^{'} G^{(0)}_{1,1} \qquad & S^{(1)}_{(1)1,2} &= D_2^{'} G^{(0)}_{1,2} \\ S^{(1)}_{(2)2,1} &= D_1^{'} G^{(0)}_{2,1} \qquad & S^{(1)}_{(2)2,2} &= D_1^{'} G^{(0)}_{2,2} \end{aligned} \tag{5.46}$$

mit

$$D_1^{'} = \frac{E_2^{'} T_1^{'}}{1 - \gamma T_1^{'}} \qquad D_2^{'} = \frac{E_2^{'} T_2^{'}}{1 - \gamma T_2^{'}} \tag{5.47}$$

und den Gittersummen

$$\begin{aligned} T_1^{'} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1 \in 1.BZ} \frac{\tilde{\tilde{W}}_1}{\tilde{\tilde{W}}_1\tilde{\tilde{W}}_2 - |M(\vec{k}_1)|^2} \\ T_2^{'} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1 \in 1.BZ} \frac{\tilde{\tilde{W}}_2}{\tilde{\tilde{W}}_1\tilde{\tilde{W}}_2 - |M(\vec{k}_1)|^2}. \end{aligned} \tag{5.48}$$

Als letztes kann nun die Gleichung (0) im Gleichungssystem (5.37) betrachtet und gelöst werden, indem (5.46) in diese Gleichung eingesetzt wird. Mit

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - W_1 - E_2^{'} D_2^{'} \\ \Theta_2 &= \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - W_2 - E_2^{'} D_1^{'} \end{aligned} \tag{5.49}$$

bekommt man die Greensfunktionen

$$G^{(0)}_{1,1} = i\hbar \frac{\Theta_2}{\Theta_1\Theta_2 - |M(0)|^2} \qquad G^{(0)}_{1,2} = i\hbar \frac{M(0)}{\Theta_1\Theta_2 - |M(0)|^2} \tag{5.50}$$

$$G^{(0)}_{2,2} = i\hbar \frac{\Theta_1}{\Theta_1\Theta_2 - |M(0)|^2} \qquad G^{(0)}_{2,1} = i\hbar \frac{M^*(0)}{\Theta_1\Theta_2 - |M(0)|^2}$$

und somit die dielektrische Suszeptibilität

$$\boxed{\begin{aligned} \chi_{xx}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{f}\cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{\Theta_1+\Theta_2+2(M_1+M_2)}{\Theta_1\Theta_2-(M_1+M_2)^2}\right\} \\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{f}\sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{\Theta_1+\Theta_2-2(M_1+M_2)}{\Theta_1\Theta_2-(M_1+M_2)^2}\right\}. \end{aligned}} \tag{5.51}$$

Wie aus (5.48) ersichtlich ist, erfolgt die Summation über alle möglichen $\vec{k}_1$-Werte innerhalb der 1. Brillouinzone und ist somit abhängig von der Kristallstruktur. Bei der numerischen Auswertung wurde für Tetrazen und Pentazen eine genäherte Rechteckform mit den reziproken Gittervektoren $\vec{b}^1 \approx \frac{2\pi}{a}\vec{e}_{x'}$ und $\vec{b}^2 \approx \frac{2\pi}{b}\vec{e}_{y'}$ verwendet, für Anthrazen liegt aufgrund seiner monoklinen Kristallstruktur sowieso nur eine rechteckige 1. Brillouinzone vor. Wie bereits erwähnt, wurde für die Rechteckflächen die Trapezregel benutzt. Desweiteren wurde erneut der Ausdruck $\frac{Ap_F^2}{f}$ ebenso wie $\hbar$ auf 1 gesetzt.

Anthrazen:

In der Abbildung 5.6 auf der nächsten Seite ist das lineare Absorptionsspektrum für Anthrazen mit $\varepsilon = 0.001$eV dargestellt. Um genaue Aussagen treffen zu können, wurden ebenfalls die Spektren mit den gleichen Werten, allerdings für $\varepsilon = 0.00001$eV, berechnet. Beabsichtigt war ein Peakspektrum zu erhalten, um den Einteilchen- und den Mehrteilchenabsorptionsbereich herausfinden zu können und wie diese sich zusammensetzen. In der Abbildung 5.7 auf Seite 194 ist das Spektrum ohne und in der Abbildung 5.8 auf Seite 195 mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung abgebildet. Hierbei beschreibt das (xx)-Spektrum die Absorption von Licht, dessen $\vec{E}$-Vektor parallel zur (ac)-Ebene ist (und somit senkrecht auf $\vec{b}$ steht), wobei die x-Achse in dieser Ebene liegt und mit der kristallographischen a-Achse einen Winkel von fast 45° einschließt [158]. Das (yy)-Spektrum entspricht der Absorption von Licht, dessen $\vec{E}$ parallel zur kristallographischen b-Achse ist [158]. Wegen der monoklinen Kristallstruktur können die beiden Davydov-Komponenten der Frenkel Exzitonen getrennt voneinander betrachtet werden, d.h. das (xx)-Spektrum entspricht einer Komponente und das (yy)-Spektrum einer anderen [158].

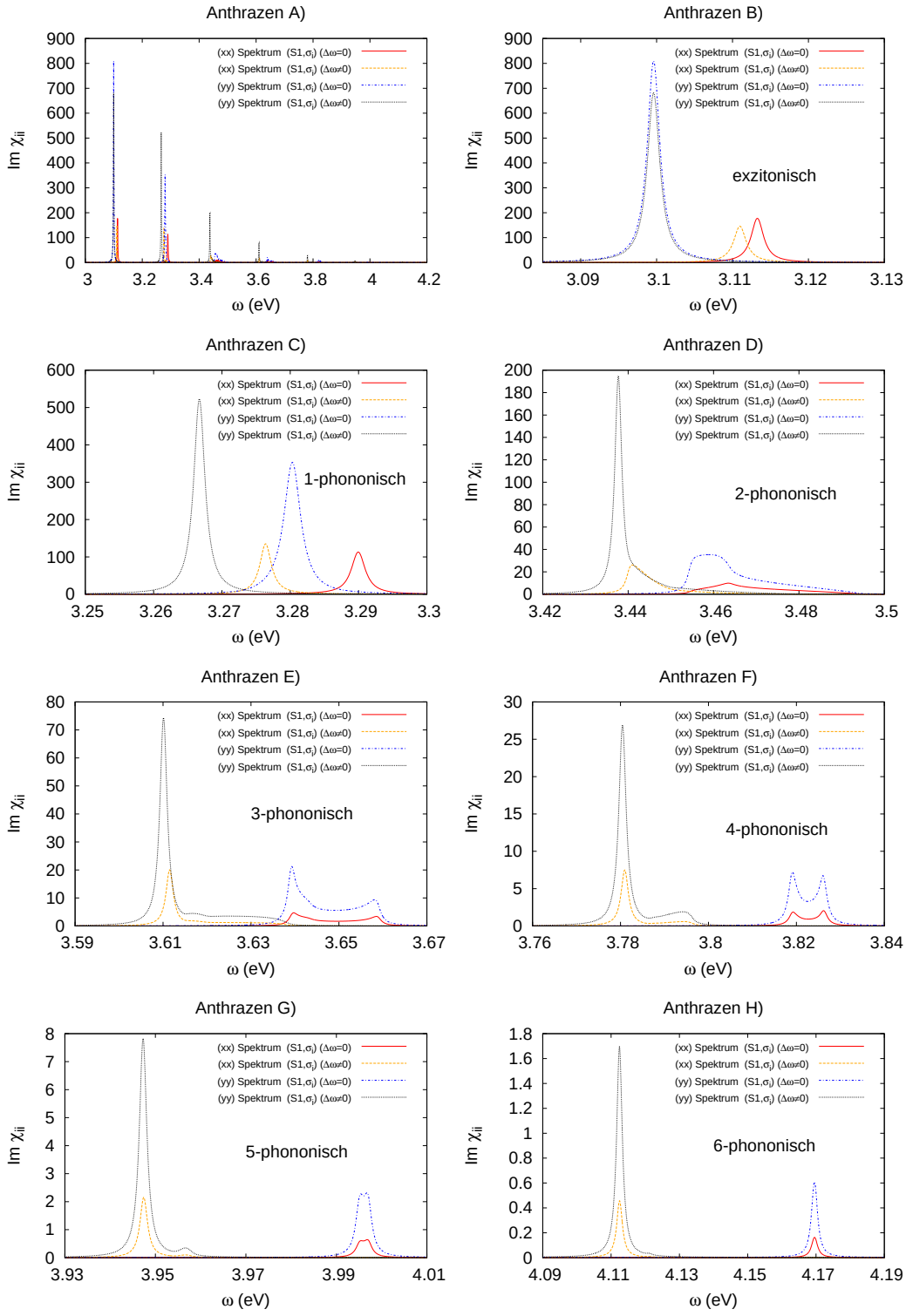


Abbildung 5.6: *Lineare Absorptionsspektren von Anthrazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und dem Exzitonentransfermatrixelement M: (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für ($\Delta\omega_0 = 0$) und ($\Delta\omega_0 \neq 0$). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

Anthrazen A): Im Bild A) aller drei Abbildungen ist jeweils das Gesamtspektrum zu sehen. Klar erkennbar sind die einzelnen Bereiche ausgehend vom exzitonischen bis zum 6-Phonon-Bereich. Ebenso fallen klare deutliche Peaks auf, aber auch relativ lange Banden. Die Intensität nimmt vom exzitonischen bis zum 6-Phonon-Bereich immer mehr ab.

Anthrazen B): In diesem Bild ist der exzitonische Bereich dargestellt, der die rein exzitonische Absorption beschreibt. Klar erkennbar ist die Aufspaltung der beiden Davydov-Komponenten in das (xx)- und das (yy)-Spektrum. Der Abstand der beiden Komponenten im Fall ohne quadratische Kopplung beträgt 0.0137eV, mit quadratischer Kopplung nur 0.01128eV. Sehr gut erkennbar ist auch die Verschiebung der Spektren, so dass die (yy)-Spektren genau bei $E_F = 3.099$eV zu liegen kommen. Beide Davydov-Komponenten sind Lorentzlinien mit einer Halbwertsbreite von 2ε und weisen somit auf einen gebundenen Zustand hin. Die entsprechenden Bilder A) in den beiden Abbildungen 5.7 und 5.8, bei denen $\varepsilon = 0.00001$eV verwendet wurden, zeigen das gleiche Ergebnis: im exzitonischen Bereich liegen gebundene Zustände vor.

Anthrazen C): Das Teilbild C) zeigt den 1-Phonon-Bereich, d.h. in diesem Frequenzbereich liegt sowohl das Frenkel Exziton wie auch ein Quant der intramolekularen Schwingungsmode vor. Grundsätzlich weisen alle vier Linien ein Lorentzprofil auf, allerdings mit unterschiedlichen Halbwertsbreiten. Im Fall mit quadratischer Kopplung ist diese etwa 2ε groß und somit genauso groß wie im exzitonischen Fall. Dies weist wieder auf gebundene Zustände hin, d.h. das Exziton und das Phonon bewegen sich gemeinsam durch den Kristall. Noch besser erkennbar ist dies im Bild C) der Abbildung 5.8 auf Seite 195. Selbst für $\varepsilon = 0.00001$eV liegen in beiden Spektren klare Lorentzlinien vor. Anders sieht dies im Fall ohne quadratische Kopplung aus: In der Abbildung 5.6 liegen zwar auch Lorentzprofile vor, allerdings beträgt die Breite im (yy)-Spektrum etwa 0.003eV und ist somit um 50% breiter als die exzitonische Linie. Im (xx)-Spektrum besitzt die Lorentzlinie eine Breite von etwa 0.0024eV und ist somit um 20% größer als die exzitonische. Dass es sich hierbei nicht um gebundene Zustände handeln kann, sieht man sehr deutlich in der Abbildung 5.7 auf der nächsten Seite. Im 1-Phonon-Bereich setzen sich die beiden Peaks, die für $\varepsilon = 0.001$eV erhalten wurden, aus sehr vielen, eng anliegenden gezackten Linien zusammen die für $\varepsilon = 0.00001$eV erhalten wurden. Dies ist auch aus den Bildern D) bis H) in der Abbildung 5.7 auf der nächsten Seite erkennbar. Allgemein verkörpern diese nichts anderes als sehr eng aneinander liegende Lorentzprofile mit der Halbwertsbreite von 0.00001eV und bilden somit allgemein in ihrer Gesamtheit den Mehrteilchenabsorptionsbereich, der die unabhängige Bewegung von Frenkel

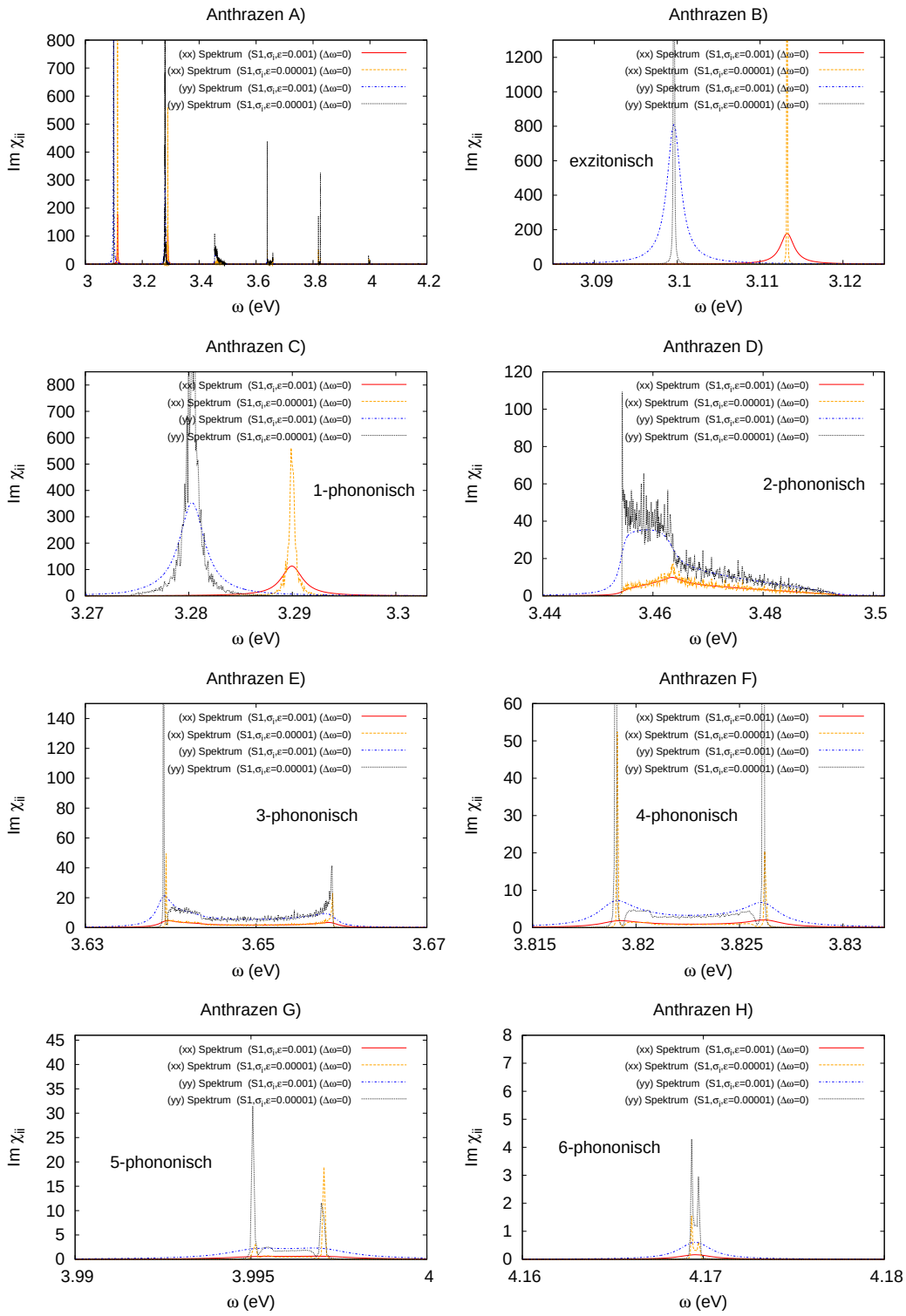


Abbildung 5.7: *Absorptionsspektrenvergleich von Anthrazen ohne quadratische Kopplung für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und dem Exzitonentransfermatrixelement M für die ε-Werte $0.001\,eV$ und $0.00001\,eV$: (xx)- und (yy)-Spektren für $(\Delta\omega_0 = 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

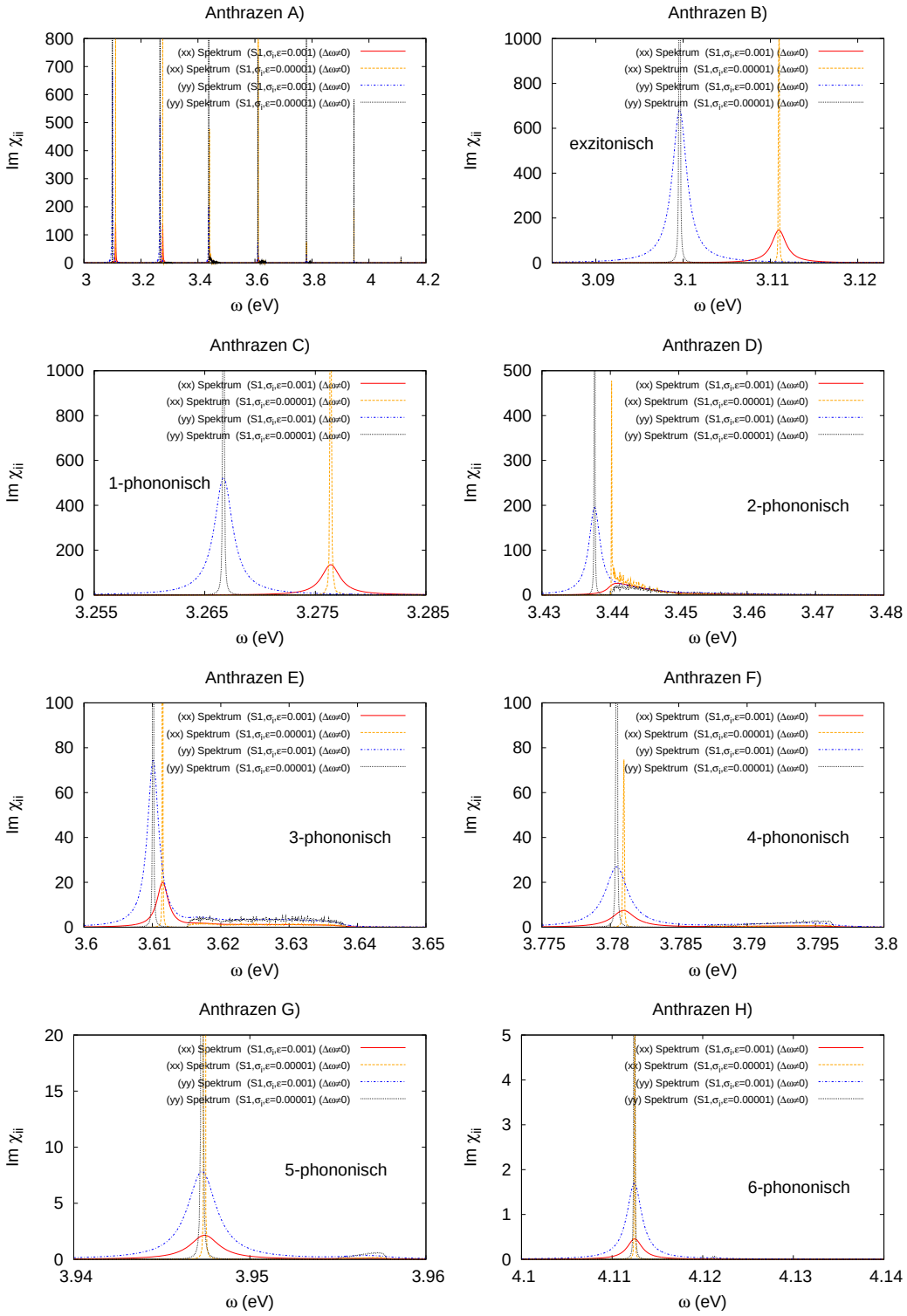


Abbildung 5.8: *Absorptionsspektrenvergleich von Anthrazen mit quadratischer Kopplung für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und dem Exzitonentransfermatrixelement M für die ε-Werte $0.001eV$ und $0.00001eV$: (xx)- und (yy)-Spektren für $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

Exziton und internem Phonon bzw. Phononen durch den Kristall beschreibt. Im Bild C) der Abbildungen 5.6 und 5.7 liegt ein Spezialfall davon vor: Für $\varepsilon = 0.001$eV erhält man ein Lorentzprofil mit einer größeren Breite als die der exzitonische Linien und für $\varepsilon = 0.00001$eV wieder eng anliegende Lorentzprofile, die aber in einem deutlich kleineren Frequenzbereich zusammengefasst sind, als dies beim Mehrteilchenabsorptionsbereich der Fall ist. Die entsprechenden Zustände werden in [37] als quasigebundene Zustände bezeichnet, da ihre Eigenenergien im Mehrteilchenabsorptionsgebiet liegen. Hierbei bewegen sich das Exziton und das Phonon gemeinsam durch den Kristall. Da die Bindung zwischen beiden nicht stark genug ist, können sie aber sehr leicht durch Gitterfehler, Fremdatome und ähnliche Einflüsse auseinanderbrechen und sich somit wieder unabhängig voneinander bewegen [37, 40, 41, 44]. Dies bedeutet, dass es ohne quadratische Kopplung[14] keinen gebundenen Zustand im 1-Phonon-Bereich gibt. Diese Aussage stimmt einerseits mit dem berechneten 1-dimensionale Modell übereinein, andererseits auch mit den Ergebnissen von [37, 44]. Allerdings ist die Bindung zwischen dem Exziton und Phonon im (xx)-Spektrum stärker als im (yy)-Spektrum, was an den Halbwertsbreiten der entsprechenden Lorentzprofile zu sehen ist. Die quadratische Kopplung selber verstärkt die Bindung zwischen den beiden Quasipartikeln und führt zu gebundenen Zustände. Als weiterer Effekt der quadratischen Kopplung ist zu beobachten, dass diese die Spektren gegenüber jenen mit $\Delta\omega_0 = 0$ nach links, also in den Bereich kleinerer Energien, verschiebt. Dies liegt an der angenommenen negativen Frequenzverschiebung $\Delta\omega_0$.

Anthrazen D): In diesem Bild ist der Frequenzbereich abgebildet, in dem das Frenkel Exziton und zwei interne Phononen vorliegen. Es fallen die langen nach rechts laufenden Banden auf, die durchschnittlich eine Länge von 0.06eV aufweisen. Für den Fall ohne quadratische Kopplung sind jeweils lokale Maxima zu erkennen, die aber nichts mit Lorentzformen gemeinsam haben und somit den Mehrteilchenabsorptionsbereich darstellen. Für $\Delta\omega_0 \neq 0$ sind ebenfalls lange auslaufende Banden vorhanden, allerdings gewinnt man den Eindruck, dass vor diesen Banden ein Peak mit einer Lorentzform steht. Dies ist vor allem für das (yy)-Spektrum klar erkennbar. Ob diese Peaks zum Mehrteilchenabsorptionsbereich gehören oder außerhalb davon stehen, lässt sich durch die Abbildungen 5.7 und 5.8 klären. Für $\Delta\omega_0 = 0$ sind in beiden Spektren wieder eng aneinander liegende Linien zu erkennen, woraus gefolgert werden

[14] Bei den betrachteten Kristallbeispielen existiert keine quadratische Kopplung. Der verwendete Wert von $\Delta\omega_0$ ist nur von hypothetischer Natur.

muss, dass nur der Mehrteilchenabsorptionsbereich vorliegt. Mit quadratischer Kopplung sieht es anders aus. Im (yy)-Spektrum ist klar eine einzelne Lorentzlinie zu sehen, die von dem Bereich mit den eng anliegenden Linien getrennt ist. Der Abstand zwischen der Mitte der Lorentzlinie und dem Beginn der Linienserie beträgt 0.0024eV. Somit liegt ein gebundener Zustand vor, der den Einteilchenabsorptionsbereich bildet gefolgt von einem Mehrteilchenabsorptionsbereich. Beim (xx)-Spektrum ist die Situation nicht so eindeutig. Es ist auch eine große lorentzartige Linie erkennbar, an die sich aber nahtlos eine, von der Intensität kleinere Reihe von eng anliegenen Linien, anschließt. Die Lorentzlinie bildet den Beginn des Mehrteilchenabsorptionsbereichs und es liegt somit im (xx)-Spektrum nur ein Mehrteilchenabsorptionsbereich vor. Insgesamt bewirkt die quadratische Kopplung auch im 2-Phonon-Bereich eine Verstärkung der Bindung und sorgt sogar für einen gebundenen Zustand. Auch hier ist die Verschiebung gegenüber den Spektren mit $\Delta\omega_0 = 0$ nach links gegeben.

Anthrazen E): Im 3-Phonon-Bereich liegen nun das Frenkel Exziton und drei interne Phononen vor. In allen vier Kurven sind deutliche Maxima zu erkennen. Für den Fall ohne quadratische Kopplung ist in beiden Spektren zu Beginn und am Ende eines Absorptionsbereiches der Länge 0.0418eV ein lokales Maximum zu erkennen, die eine Art Lorentzform aufzeigen. Betrachtet man die Spektren mit $\varepsilon = 0.00001$eV sind diese Peaks am Beginn und Ende dieses Bereiches intensitätsgroße Lorentzlinien. Die beiden Peaks am Ende stellen allerdings das tatsächliche Ende des Mehrteilchenabsorptionsbereiches dar, da an diese von der linken Seite die Reihe von eng aneinander liegenden Linien nahtlos anschließt. Die Bedeutung der Peaks zu Beginn des Absorptionsbereiches ist nicht so einfach zu deuten. Im (yy)-Spektrum scheint sich diese Lorentzlinie von der Reihe an Linien abzuspalten, allerdings ist eine Bestimmung der Lückenbreite nicht möglich. Im (xx)-Spektrum deutet sich ebenfalls die gleiche Situation an, aber noch ungenauer. Mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung liegt eine andere Situation vor. Hierbei treten nur zu Beginn Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε auf, die nach rechts in eine lange Bande übergehen. Der gesamte Absorptionsbereich ist etwas größer als für $\Delta\omega_0 = 0$ und liegt bei 0.0492eV. Im (yy)-Spektrum deutet sich innerhalb der langen Bande zusätzlich ein kleines Maximum an, das im (xx)-Spektrum nicht zu erkennen ist. Genaueres ist wiederum im Spektrum für $\varepsilon = 0.00001$eV zu sehen. Die beiden Peaks am Anfang des Absorptionsbereiches stellen klare Lorentzlinien mit einer Halbwertsbreite von 2ε dar. Getrennt durch eine Lücke schließt sich dann wieder eine Reihe von eng aneinander liegenden Linien an, die allerdings recht intensitätsklein sind. Im (xx)-Spektrum beträgt diese Lücke 0.0037eV und beim (yy)-Spektrum 0.0051eV. Beim (yy)-Spektrum erkennt man ebenfalls

in der Linienreihe einen kleinen Einschnitt. Hierfür könnte ein quasigebundener Zustand die Ursache sein. Beim (xx)-Spektrum ist dies nicht zu erkennen. Somit kann für den 3-Phonon-Bereich die Aussage getroffen werden, dass ohne quadratische Kopplung ein großer Mehrteilchenabsorptionsbereich vorliegt und die quadratische Kopplung wiederum das Vorhandensein von gebundenen Zuständen bewirkt und somit zu einer Verstärkung der Bindung zwischen den Quasiteilchen führt. Desweiteren muss festgestellt werden, dass sich die Spektren von $\Delta\omega_0 = 0$ und $\Delta\omega_0 \neq 0$ einander immer mehr näheren und dass insgesamt eine Einengung des Absorptionsbereiches zu beobachten ist.

**Anthrazen F): ** Im 4-Phonon-Bereich, in dem ein Frenkel Exziton und vier Quanten der intramolekularen Schwingungsmode existieren, liegt prinzipiell die gleiche Situation vor wie im 3-Phonon-Bereich, allerdings sind die Intensitäten kleiner und die Einengung des Absorptionsbereiches ist noch weiter fortgeschritten (für $\Delta\omega_0 \neq 0$: 0.0377eV, für $\Delta\omega_0 = 0$: 0.0302eV). Auch die (xx)- und (yy)-Spektren für $\Delta\omega_0 = 0$ befinden sich nun an der gleichen Stelle und weisen zwei klar erkennbare lorentzartige Peaks auf. Diese sind auch für $\varepsilon = 0.00001$eV zu sehen. Dazwischen befindet sich wieder eine Reihe eng aneinander liegender Linien, die den Mehrteilchenabsorptionsbereich bilden. Von einem richtigen Abstand zwischen den Linien am Beginn und Ende des Absorptionsbereiches vom Mehrteilchenabsorptionsbereich kann eigentlich nicht gesprochen werden, da der Abstand im (yy)-Spektrum in etwa 0.0004eV beträgt und beim (xx)-Spektrum noch kleiner ist. Angemessener wäre wohl eine Interpretation als quasigebundene Zustände, deren Eigenenergie den Beginn, bzw. das Ende des Mehrteilchenabsorptionsbereiches darstellen und somit zu diesem gehören. Mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung haben sich die (xx)- und (yy)-Spektren ebenfalls ineinander geschoben, allerdings befinden sich diese nur fast an der gleichen Stelle. Geprägt werden beide Spektren durch einen lorentzartigen Peak, der in eine lange Bande übergeht. Beim (yy)-Spektrum ist am Ende der Bande ein lokales Maximum vorhanden. Die Einengung zwischen dem Lorentzpeak und diesem Maximum in der Bande, die beim 3-Phonon-Bereich noch klar ersichtlich war, ist nur mehr andeutungsweise vorhanden. Klarheit schafft auch hier die Betrachtung des Spektrums mit $\varepsilon = 0.00001$eV. Die beiden lorentzartigen Peaks stellen hier zwei Lorentzlinien mit einer Halbwertsbreite von 2ε dar, die für das (xx)-Spektrum durch eine Lücke von 0.0063eV und für das (yy)-Spektrum von 0.0066eV vom Mehrteilchenabsorptionsbereich, der sich wiederum durch eine Reihe von eng aneinander liegenden Linien darstellt, getrennt sind. Diese Lücke hat sich im Vergleich zum 3-Phonon-Bereich vergrößert. Die Einengung im (yy)-Spektrum zu Beginn des Mehrteilchenabsorptionsbereiches ist noch erkennbar, aber doch sehr intentsitätsschwach.

Anthrazen G): In dem Frequenzbereich, der als 5-Phonon-Bereich bezeichnet wird, sind ein Frenkel Exziton und fünf interne Phononen vorhanden. Die Absorptionsbereiche sind nochmals kleiner geworden (für $\Delta\omega_0 \neq 0 : 0.0361$eV, für $\Delta\omega_0 = 0 : 0.0258$eV), ebenso wie die Intensitäten. Der kleinere Absorptionsbereich führt dazu, dass die lorentzartigen Peaks für den Fall ohne quadratische Kopplung noch näher zusammenrücken. Dies ist auch für $\varepsilon = 0.00001$eV zu beobachten. Insgesamt liegt ein Mehrteilchenabsorptionsbereich vor, in dem die beiden lorentzartigen Peaks durch quasigebundene Zustände zu interpretieren sind. Mit quadratischer Kopplung dominieren wieder die beiden Lorentzpeaks das Bild, wobei die rechten Flanken in nicht mehr so große Banden übergehen. In beiden Spektren weisen die Banden noch ein zusätzliches Maximum auf. Diese Situation stellt sich auch für $\varepsilon = 0.00001$eV dar. Die beiden lorentzartigen Linien sind vom Mehrteilchenabsorptionsbereich durch ein Lücke von etwa 0.0077eV getrennt. Diese Lücke hat sich somit erneut vergrößert. Der Mehrteilchenabsorptionsbereich ist dagegen nochmals kleiner geworden. Die Einengung zu Beginn dieses Bereiches ist aber nach wie vor sichtbar und könnte auf einen quasigebundenden Zustand hinweisen. Allerdings muss die Bindung für diesen Zustand zwischen dem Frenkel Exziton und den internen Phononen als relativ schwach angesehen werden.

Anthrazen H): Im 6-Phonon-Bereich (ein Frenkel Exziton und sechs interne Phononen) sind für den Fall ohne quadratische Kopplung nur mehr zwei Lorentzpeaks mit einer Halbwertsbreite von 0.0024eV vorhanden. Mit quadratischer Kopplung liegen ebenfalls lorentzartige Kurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε vor, die in eine sehr intensitätsschwache Bande nach links übergehen. In dieser Bande ist ein kleines lokales Maximum sichtbar. Durch $\varepsilon = 0.00001$eV erkennt man dann, was dahinter steckt. Für $\Delta\omega_0 = 0$ sind die beiden Peaks, die den Beginn und das Ende des Mehrteilchenabsorptionsbereiches bilden, sehr nahe beieinander. Dies ändert jedoch nichts daran, dass es sich hierbei um einen Mehrteilchenabsorptionsbereich handelt, der jedoch sehr klein ist. Für $\Delta\omega_0 \neq 0$ ergibt sich das gleiche Bild wie schon in den n-Phonon-Bereichen zuvor: in jedem Spektrum gibt es einen Lorentzpeak mit einer Halbwertsbreite von 2ε, die durch eine Lücke der Breite 0.0083eV vom Mehrteilchenabsorptionsbereich getrennt ist. Dieser fällt aber im 6-Phonon-Bereich in Intensität und Breite sehr klein aus.

Zusammenfassend ergibt sich für Anthrazen folgendes Bild:

- Es existieren für Anthrazen ohne quadratische Kopplung, die nur von

hypothetischer Natur ist, keine gebundenen Zustände, sondern nur quasigebundene Zustände im 1-Phonon-Bereich.

- Dies setzt sich in den höheren Phonon-Bereichen fort. Es treten große Absorptionsbereiche auf, die mit größer werdender Phononenzahl immer kleiner werden, und die am Anfang und Ende dieses Bereiches lorentzartige Maxima aufweisen. Der energetische Beginn und das Ende des Mehrteilchenabsorptionsbereiches gehören zu quasigebundenen Zuständen. Der Bereich dazwischen beschreibt die unabhängige Propagation des Exzitons und der vorhandenen Phononen.

- Die quadratische Kopplung selber verstärkt die Bindung und führt zum Vorhandensein eines gebundenen Zustands. Die entsprechenden Einteilchenabsorptionslinie ist vom Mehrteilchenabsorptionsbereich durch eine energetische Lücke getrennt, die mit wachsender Phononenanzahl immer größer wird.

- Die quadratische Kopplung bewirkt auch im Mehrteilchenabsorptionsbereich eine Einengung im vorderen Bereich, der auf einen quasigebundenen Zustand hinweisen könnte. Vorstellbar wäre ein Zustand bei dem Exziton und $(n-1)$ Phononen fest gebunden sind und bei dem gleichzeitig das verbleibende n-te Phonon relativ schwach daran gebunden ist.

- FAZIT: Die lineare Kopplung reicht aus, um ein Exziton und ein Phonon zu binden, aber nicht mehr. Dabei treten im 1-Phonon-Bereich keine gebundenen Zustände auf, sondern nur quasigebundene. Dies steht im Einklang mit den 1-dimensionalen Berechnungen innerhalb dieser Arbeit und mit den Erkenntnissen aus [35, 37, 44].

Vergleich der σ- mit σ_i-Spektren:

An dieser Stelle werden noch die σ- und σ_i-Spektren miteinander verglichen[15].

[15] σ-Spektren: In den Greensfunktionen wird angenommen, dass der Untergitterindex der Phononen der gleiche ist wie beim vibronischen Vernichtungsoperator. Dies stellt eine Näherung dar und ist gültig für sehr kleine Exzitonentransfermatrixelemente, sowie großen linearen Kopplungskonstanten D_0.
σ_i-Spektren: Es wird zugelassen, dass die phononischen Vernichtungsoperatoren andere Untergitterindizes tragen als der vibronische Vernichtungsoperator in der Greensfunktion.

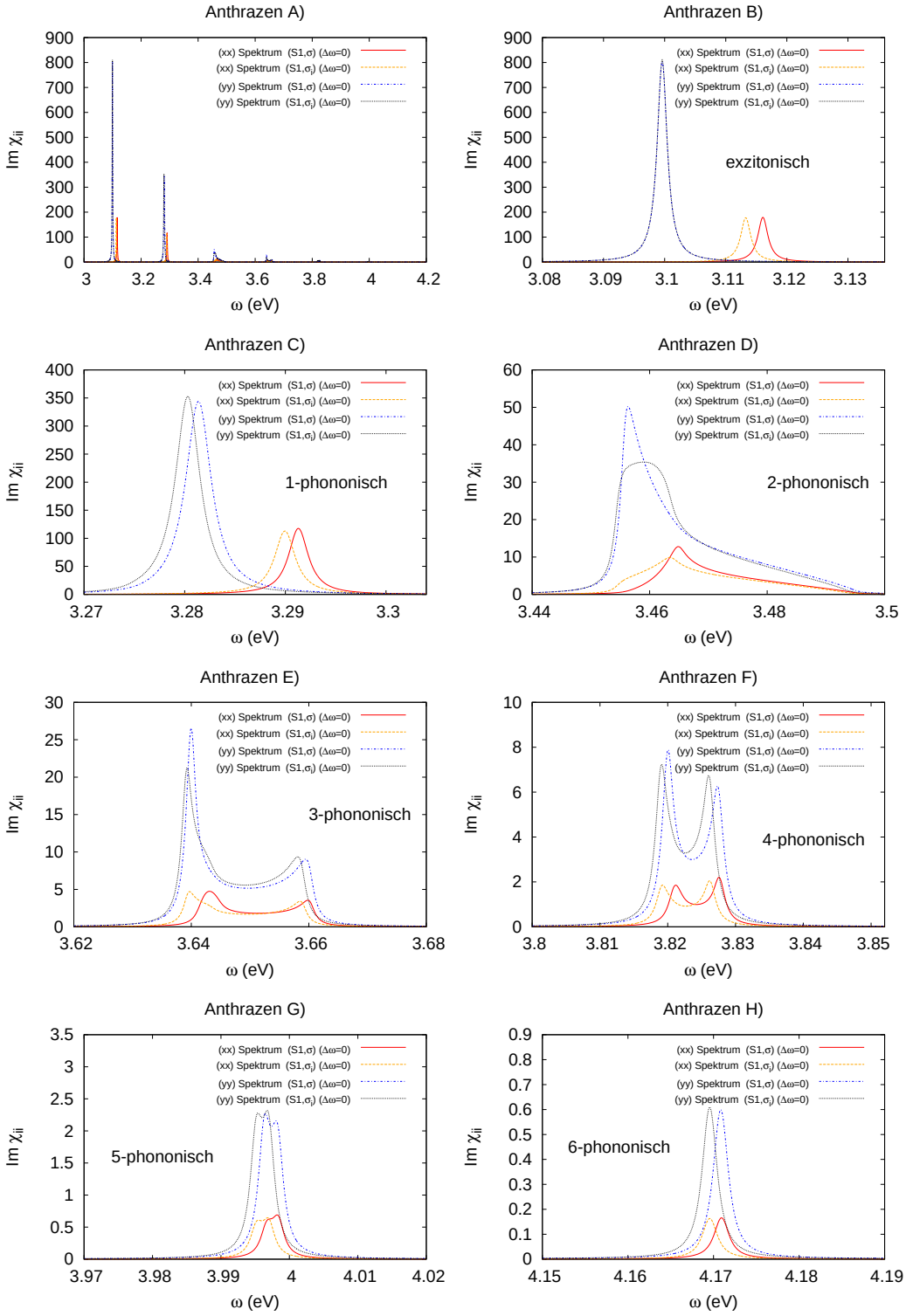


Abbildung 5.9: *Absorptionsspektrenvergleich von Anthrazen zwischen den Modellen σ und σ_i ohne quadratische Kopplung für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED$_1$ Näherung und dem Exzitonentransfermatrixelement M: (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

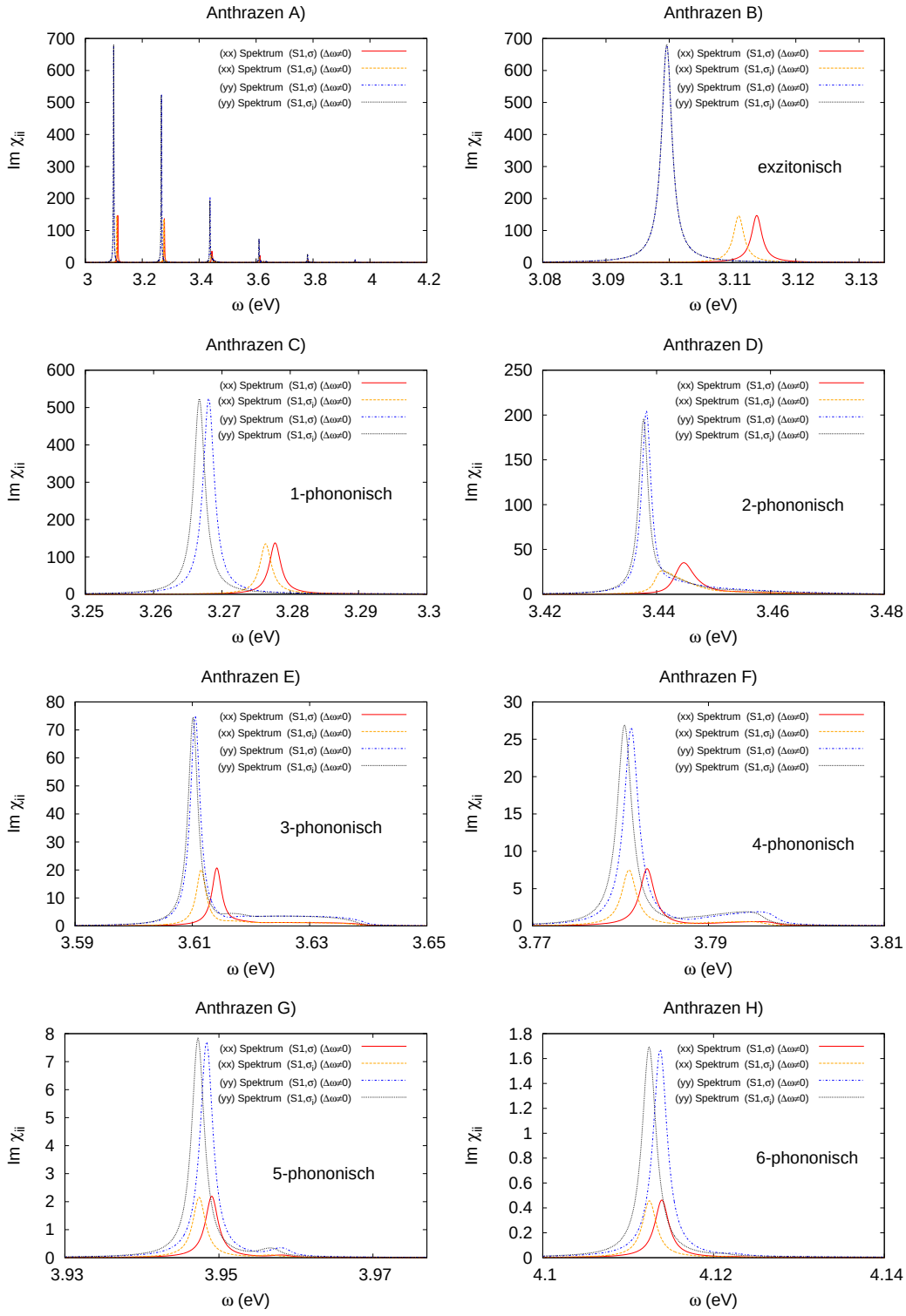


Abbildung 5.10: *Absorptionsspektrenvergleich von Anthrazen zwischen den Modellen σ und σ_i mit quadratischer Kopplung für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und dem Exzitonentransfermatrixelement M: (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

In der Abbildung 5.9 auf Seite 201 befinden sich die Spektren ohne und in der Abbildung 5.10 auf der vorherigen Seite mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung. Insgesamt unterscheiden sich die Spektren nur durch eine kleine Frequenzverschiebung und leichte Intensitätsunterschiede. Die eigentliche Form der Absorptionskurven ist im wesentlichen immer gleich, außer im 2- und 3-Phonon-Bereich im Fall ohne quadratische Kopplung. Aber selbst dort sind die Unterschiede nicht sonderlich gravierend. Insgesamt fällt auf, dass die Verschiebungen und Intensitätsunterschiede für $\Delta\omega_0 \neq 0$ deutlich kleiner ausfallen als für $\Delta\omega_0 = 0$. Ferner gibt es im 2-Phonon-Bereich keine auffallende Änderung der Form eines Teilstückes wie bei $\Delta\omega_0 = 0$.

FAZIT: Die Näherung, die bei den σ-Spektren verwendet wurde, liefert kleine Verschiebungen nach rechts, leichte Intensitätsunterschiede und im 2- und 3-Phonon-Bereich teilweise abgewandelte Absorptionsverläufe. Zusammengenommen erhält man aus den σ- und σ_i-Spektren für Anthrazen die gleichen Aussagen.

Tetrazen:

Für Tetrazen ist exemplarisch in der Abbildung 5.11 auf Seite 205 der Fall c) mit relativ kleinen exzitonischen Transfermatrixelementen dargestellt.

Zusammenfassend ergibt sich für Tetrazen folgendes Bild:

- Aufgrund der triklinen Kristallstruktur treten beide Davydov-Komponenten sowohl im (xx)- als auch im (yy)-Spektrum auf. Allerdings ist es möglich eine Komponente zu unterdrücken, vorausgesetzt die Exzitonentransfermatrixelemente sind groß genug.

- Im hauptsächlich betrachteten 1-Phonon-Bereich reicht die lineare Kopplungskonstante für die Fälle a) bis c) vollkommen aus, um gebundene Zustände zu erzeugen. Für den Fall d) mit den großen Transfermatrixelementen dagegen existieren nur mehr quasigebundene Zustände.

- Ab dem 2- bis 5-Phonon-Bereich treten mit quadratischer Kopplung je zwei Lorentzpeaks auf, die auf gebundene Zustände hinweisen. Die beiden Peaks sind durch eine Lücke, die mit anwachsender Phononenzahl auch größer wird, vom Mehrteilchenabsorptionsbereich getrennt. Ohne quadratische Kopplung tritt ebenfalls ein Lorentzpeak auf, der vom Mehrteilchenabsorptionsbereich durch eine sehr kleine Lücke getrennt ist. In

diesem treten weitere Peaks auf, die aber mit wachsender Phononenzahl immer näher zusammenrücken.

- FAZIT: Die lineare Kopplung reicht aus, um ein Exziton und ein Phonon zu binden. Wegen der etwas größeren linearen Kopplungskonstanten im Vergleich zu Anthrazen liegen für die Fälle a) bis c) tatsächlich gebundene Zustände vor, im Fall d) dagegen quasigebundene.

Vergleich der σ- mit σ_i-Spektren:

Vergleicht man die σ- und σ_i-Spektren miteinander stellt man fest, dass die σ_i-Spektren teilweise leicht nach links, also zu kleineren Energien verschoben sind und in manchen Bereichen leichte Intensitätsunterschiede auftreten. Die grundsätzliche Linienform ist aber dieselbe. Sehr ähnlich sind sich die Spektren für sehr kleine Transfermatrixelemente M_i, die für den Transfer zwischen den Untergittern verantwortlich sind, wie der Fall b), aber auch der Fall c) zeigt. Wesentlich größere Unterschiede ergeben sich im Fall d). In den Abbildungen 5.12 und 5.13 auf den Seiten 206 und 207 ist das (xx)- und (yy)-Spektrum für den Fall c), einmal mit der Näherung σ und einmal mit der exakten Form σ_i abgebildet. Die Bilder bestätigen die große Ähnlichkeit zwischen den Spektren beider Modelle.

Vergleich der Spektren mit verschiedenen Transfermatrixelementen M_1 und M_2:

In den Abbildungen 5.14 und 5.15 auf den Seiten 208 und 209 werden die Spektren mit verschiedenen Transfermatrixelementen M_1 und M_2 verglichen. Die Werte der einzelnen Fälle sind in der Tabelle 2.3 auf Seite 26 zusammengefasst. Die verschiedenen Transfermatrixelemente machen sich bemerkbar beim Abstand zwischen den beiden Davydov-Komponenten, bei der Intensitätsverteilung der beiden Komponenten (siehe exzitonischer Bereich), sowie bei der Lage und der Form des Absorptionsgebietes. Auch innerhalb der MED_1 Näherung zeigt sich, dass die Fälle a) und c) nahezu identische Spektren erzeugen, und sich nur durch eine minimale Frequenzverschiebung unterscheiden. Obwohl beim Fall b) die Transfermatrixelemente M_i kleiner sind, ähneln sich die Spektren stark denen der Fälle a) und c). Es gibt Unterschiede, wie eine kleine energetische Verschiebung nach links und manchen minimalen Intensitätsunterschieden in den lokalen Maxima in den Absorptionsbereichen. Diese Unterschiede werden mit wachsender Phononenanzahl immer kleiner. Bei Fall d) wurden die größten Transfermatrixelemente verwendet. Dies drückt sich aus in deutlichen energetischen Verschiebungen nach rechts im Vergleich zu den

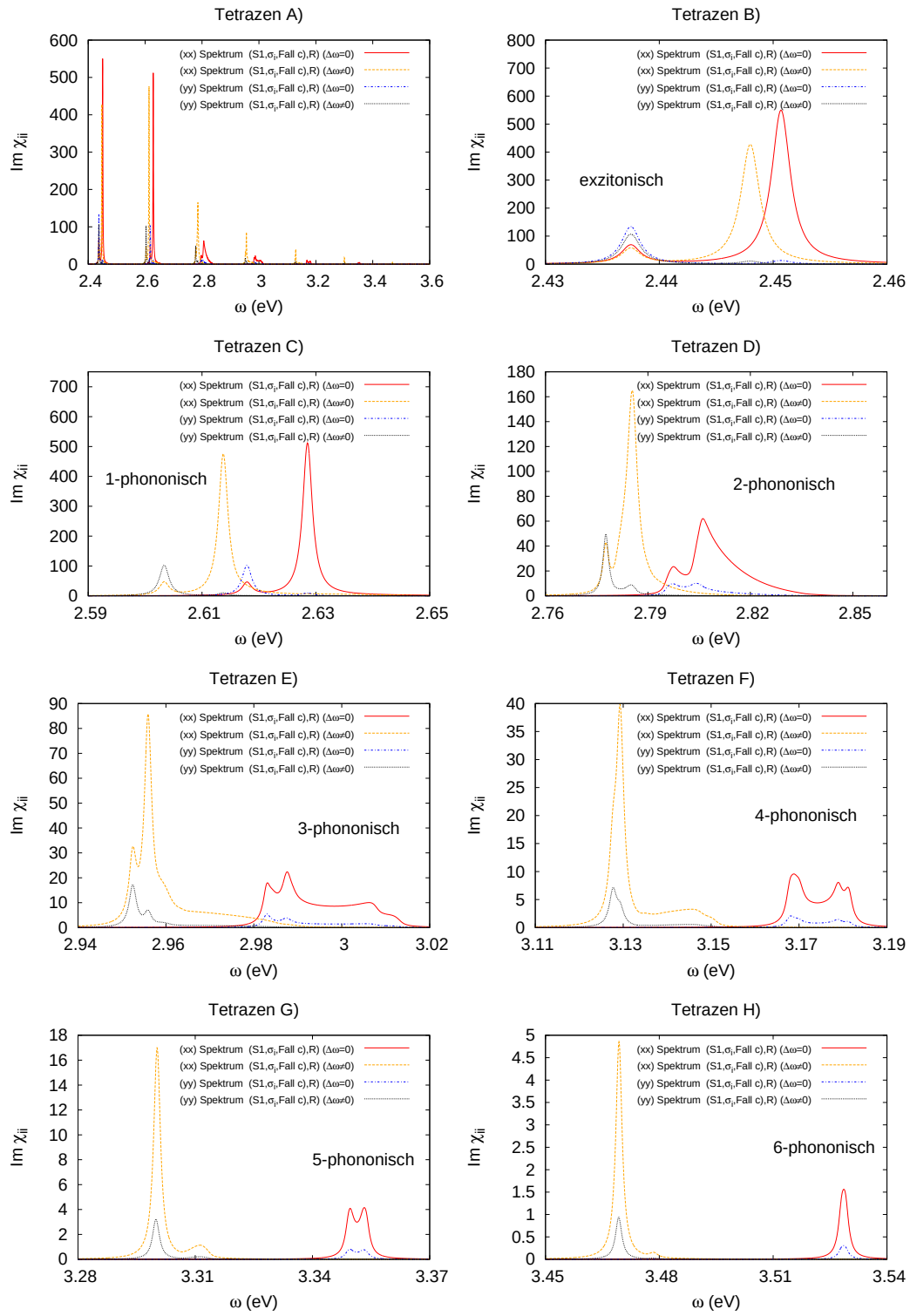


Abbildung 5.11: *Lineare Absorptionsspektren von Tetrazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und den Exzitonentransfermatrixelementen des Falles c): (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich. R= Rechteckige Brillouinzone*

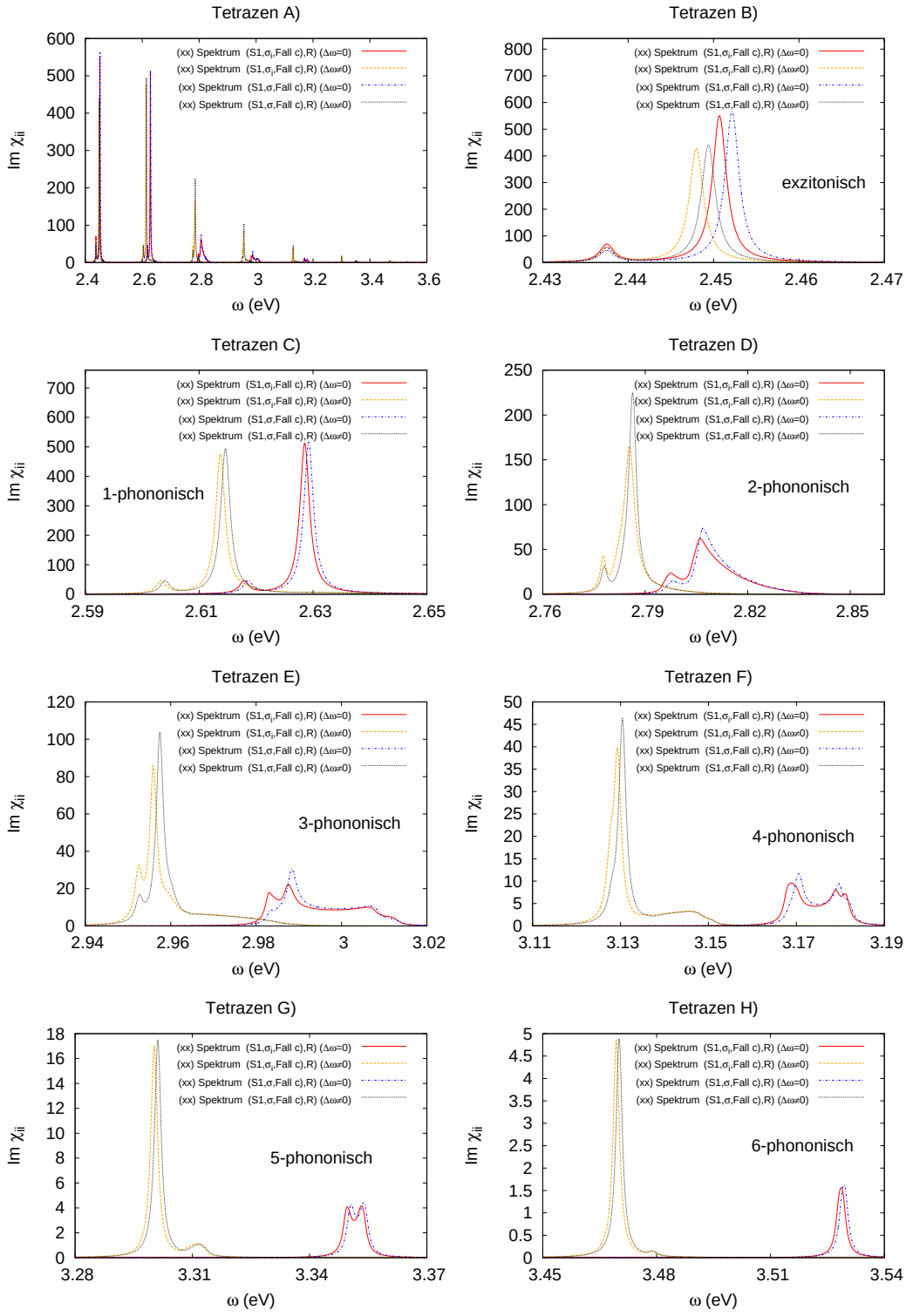


Abbildung 5.12: *Vergleich der (xx)-Absorptionsspektren von Tetrazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und den Exzitonentransfermatrixelementen des Falles c) zwischen den Modellen σ und σ_i, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich. R= Rechteckige Brillouinzone*

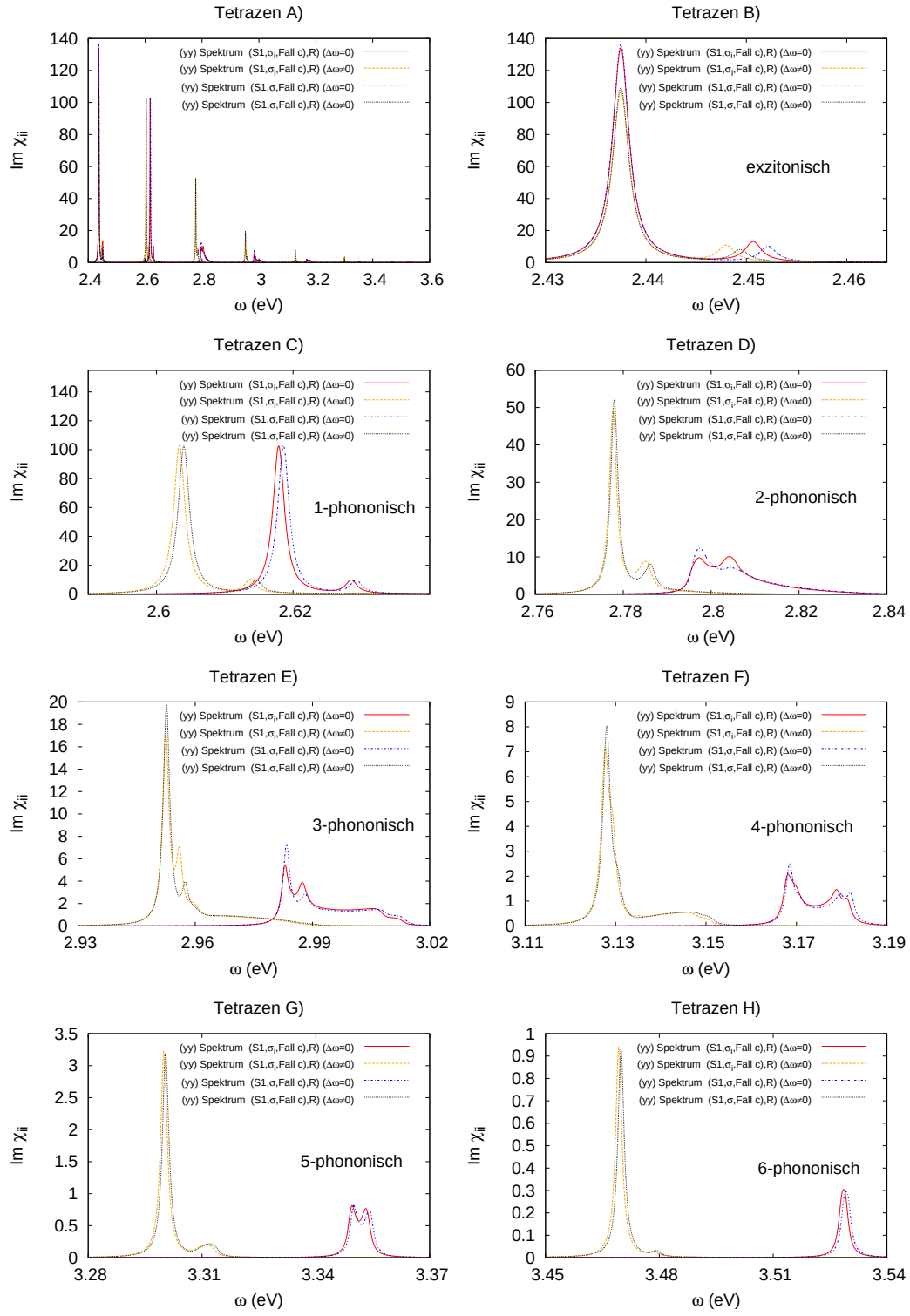


Abbildung 5.13: *Vergleich der (yy)-Absorptionsspektren von Tetrazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und den Exzitonentransfermatrixelementen des Falles c) zwischen den Modellen σ und σ_i, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich. R= Rechteckige Brillouinzone*

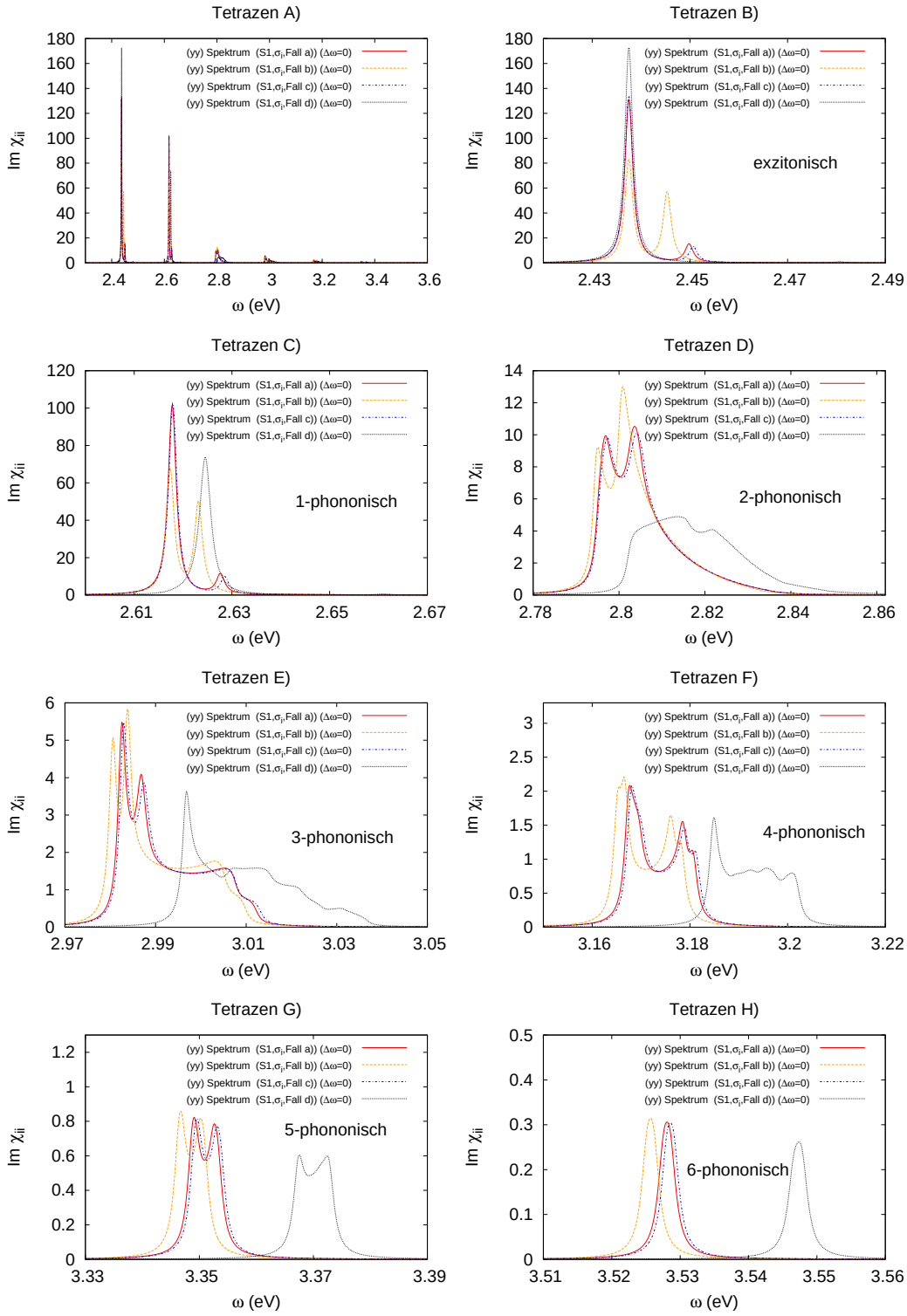


Abbildung 5.14: *(yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Tetrazen in der MED_1 Näherung (S1,σ_i,$\Delta\omega_0 = 0$) für die vier verschiedenen Fälle der exzitonischen Transfermatrixelemente M_i mit $i = 1, 2$. Für die 1. Brillouinzone wurde eine genäherte Rechteckform verwendet. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

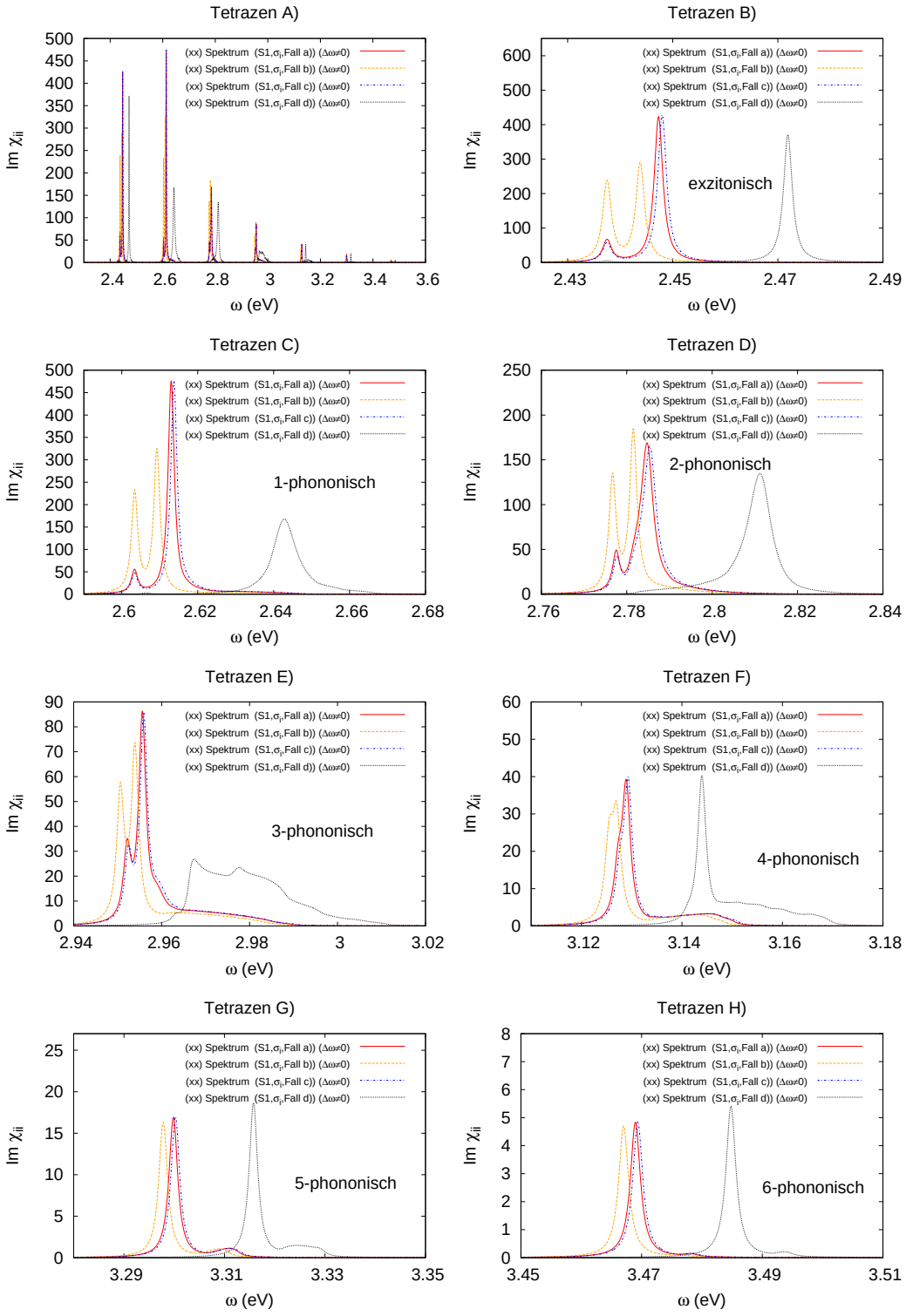


Abbildung 5.15: *(xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Tetrazen in der MED_1 Näherung (S1,σ_i,$\Delta\omega_0 \neq 0$) für die vier verschiedenen Fälle der exzitonischen Transfermatrixelemente M_i mit $i = 1, 2$. Für die 1. Brillouinzone wurde eine genäherte Rechteckform verwendet. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

Fällen a), b) und c), sowie in einer nahezu vollständigen Unterdrückung einer Davydov-Komponente. Daneben ergeben sich vor allem im 2- und 3-Phonon-Bereich ganz andere Kurvenverläufe. Ab dem 4-Phonon-Bereich werden die Absorptionskurven des Falles d) denen der Fälle a), b) und c) im Hinblick auf den Kurvenverlauf und auf die Intensitäten immer ähnlicher. Auch die Einengung des Absorptionsgebietes mit wachsender Phononenanzahl ist deutlich zu erkennen, wobei diese Verkleinerung bei den Fällen a), b) und c) eher geschieht als beim Fall d) mit den großen Transfermatrixelementen.

Pentazen:

Da Pentazen ähnliche Werte hat wie Tetrazen, was auch für die Exzitonentransfermatrixelemente gilt, ergeben sich sehr ähnliche Spektren. Bei der Betrachtung von Tetrazen lag der Schwerpunkt auf den vergleichbaren Fällen a) bis c). Bei der Diskussion der Spektren für Pentazen soll nun das Hauptaugenmerk auf den Fall d) mit den größten Transfermatrixelementen gerichtet werden. In der Abbildung 5.16 auf Seite 212 ist das (xx)- und das (yy)-Spektrum ohne und mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung und der Transfermatrixkombination d) für $\varepsilon = 0.001$eV dargestellt. Um die Absorptionsbereiche besser betrachten zu können, wurden die Spektren mit den gleichen Werten, allerdings mit $\varepsilon = 0.00001$eV, nochmals berechnet und in den Abbildungen 5.17 (siehe Seite 213) und 5.18 (siehe Seite 214) für das (xx)- und das (yy)-Spektrum jeweils für $\Delta\omega_0 = 0$ und $\Delta\omega_0 \neq 0$ dargestellt.

Pentazen A): Im Bild A) ist das gesamte Spektrum vom exzitonischen bis zum 6-Phonon-Bereich abgebildet. Auffallend ist die Abnahme der Intensität, wobei für alle vier Fälle der exzitonische und der 1-Phonon-Bereich vergleichbar sind, bei allen übrigen Phonon-Bereichen nimmt die Intensität rasch ab. Neben lorentzartigen Linien fallen auch lange breite Absorptionsbereiche auf.

Pentazen B): In diesem Bereich ist die rein exzitonische Absorption dargestellt. Die Fälle a) bis c) sind vergleichbar mit Tetrazen. Bei Fall d) ist in jedem Spektrum nur eine Davydov-Komponente zu erkennen, die andere ist aufgrund der großen Transfermatrixelemente unterdrückt. Die Kurven entsprechen Lorentzlinien mit einer Halbwertsbreite von 2ε. In den Spektren mit $\varepsilon = 0.00001$eV liegt die gleiche Situation vor, nur sind dort die bei $\varepsilon = 0.001$eV fehlenden Davydov-Komponenten sichtbar, die im Vergleich zu den anderen Linien trotzdem verschwindend klein sind.

Pentazen C): In Bild C) ist der 1-Phonon-Bereich dargestellt, in dem ein Exziton und ein internes Phonon vorhanden sind. Die Fälle a) bis c) sind auch hier

mit Tetrazen vergleichbar. Bei Fall d) sind genau wie im exzitonischen Bereich vier lorentzartige Linien zu erkennen, wobei jeweils eine Davydov-Komponente wieder unterdrückt ist. Es fällt auf, dass diese Linien unterschiedliche Breiten aufweisen. Die breiteste Linie mit 0.0085eV ist jene im (xx)-Spektrum für $\Delta\omega_0 \neq 0$, gefolgt von der im (yy)-Spektrum ohne quadratische Kopplung mit 0.0043eV. Im (xx)-Spektrum für $\Delta\omega_0 = 0$ ist die Breite nur 0.0035eV groß und im (yy)-Spektrum für $\Delta\omega_0 \neq 0$ entspricht sie jenen Linien im exzitonischen Bereich. Dies ist auch in den Abbildungen 5.17 und 5.18 mit $\varepsilon = 0.00001$eV deutlich erkennbar. Im (xx)-Spektrum mit quadratischer Kopplung sind sehr viele eng aneinander liegende Linien zu sehen. Das gleiche ist auch ohne quadratische Kopplung zu beobachten, allerdings ist hierbei die Breite insgesamt kleiner. Dies trifft auch für das (yy)-Spektrum mit $\Delta\omega_0 = 0$ zu. Nur die Linie im (yy)-Spektrum mit $\Delta\omega_0 \neq 0$ ist tatsächlich die einzige Lorentzlinie mit der Halbwertsbreite 2ε. Die lineare Kopplungskonstante ist auch bei diesen großen Transfermatrixelementen noch groß genug, um ein Exziton und ein Phonon zu binden, allerdings sind die dazugehörigen Zustände keine gebundenen, sondern nur quasigebundene. Der einzig gebundene Zustand tritt in y-Richtung mit vorhandener quadratischer Kopplung auf.

Pentazen D): Die Fälle a) bis c) bei Tetrazen sind mit den Fällen a) bis c) für Pentazen auch im 2-Phonon-Bereich vergleichbar und sehr ähnlich. Für den Fall d) ist zuerst feststellbar, dass die Intensität gegenüber dem 1-Phonon-Bereich stark abgenommen hat. Dafür liegen jetzt aber recht große (in etwa 0.08eV) Absorptionsbereiche vor. Im (xx)-Spektrum ist ohne und mit quadratischer Kopplung ein lokales Maximum erkennbar, dessen linke Flanke in eine Bande übergeht. Das lokale Maximum der Kurven für $\Delta\omega_0 \neq 0$ ist deutlich schmäler als für $\Delta\omega_0 = 0$. Im (yy)-Spektrum ist ohne quadratische Kopplung nur eine strukturlose, breite und vor allem intensitätsschwache Bande zu beobachten. Mit quadratischer Kopplung ist zu Beginn des Absorptionsbereiches noch ein Peak, bzw. ein lokales Maximum zu erkennen. Die Spektren mit $\varepsilon = 0.00001$eV enthüllen dabei die folgende Situation: Im (xx)-Spektrum sind sehr viele eng aneinander liegende Linien zu beoabachten, deren Intensität langsam von links nach rechts zunimmt und sich anschließend in einem kleinen Bereich am Ende zu einem großen Peak verengt. Es liegt hier wiederum der Mehrteilchenabsorptionsbereich vor. Das (yy)-Spektrum zeigt eine ähnliche Situation, nur befindet sich die auslaufende Bande, die aus sehr vielen Linien besteht, auf der rechten Seite des lokalen Maximum. Mit quadratischer Kopplung steht zu Beginn des Mehrteilchenabsorptionsbereiches eine sehr große Lorentzlinie. Da sich aber auf der rechten Seite dieses Peaks unmittelbar andere Linien befinden und keine Lücke dazwischen ist, stellt diese große Lorentzlinie den Beginn des Mehrteilchenabsorptionsbereiches dar.

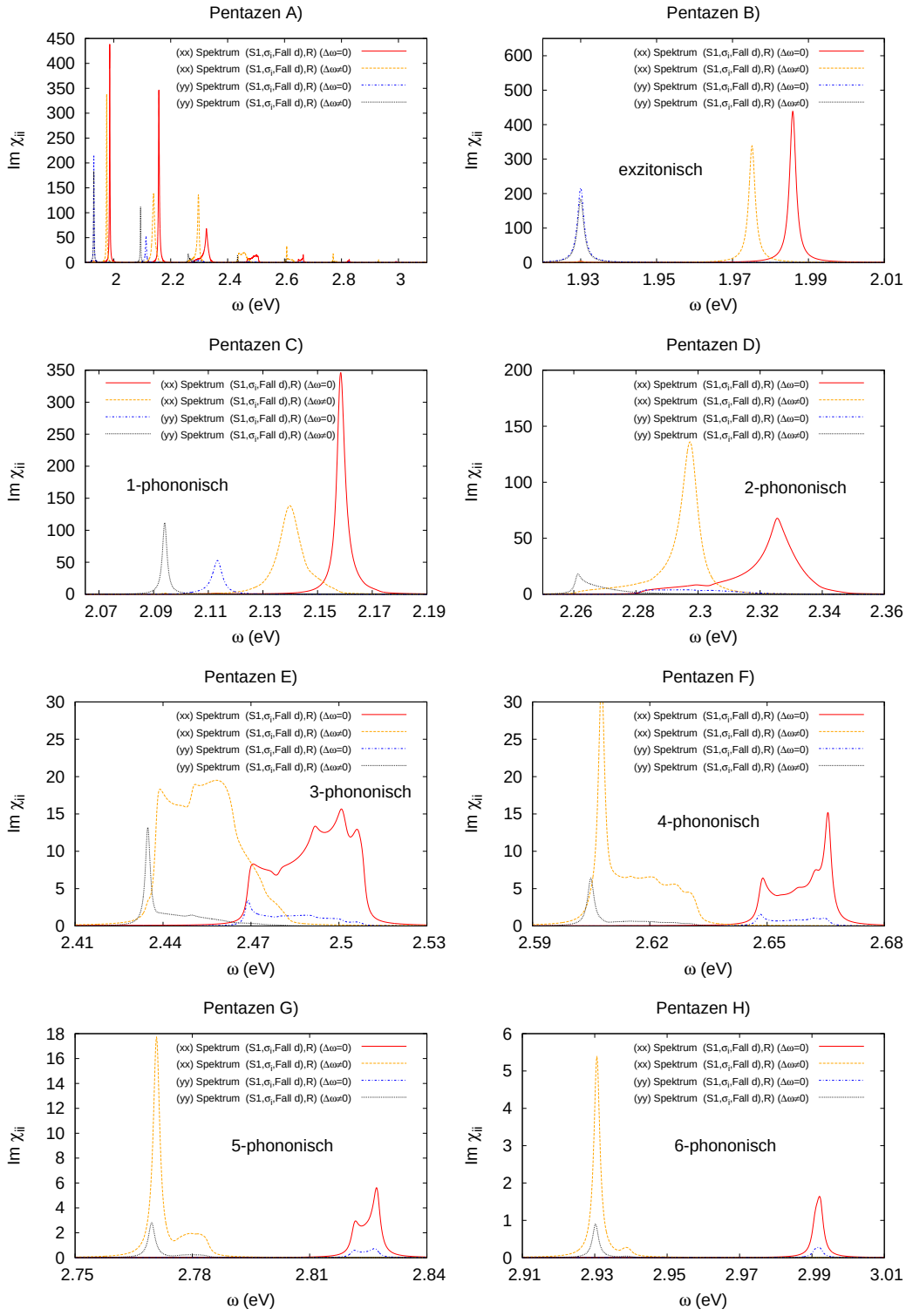


Abbildung 5.16: *Lineare Absorptionsspektren von Pentazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und den Exzitonentransfermatrixelementen des Falles d): (xx)- und (yy)-Spektren jeweils für ($\Delta\omega_0 = 0$) und ($\Delta\omega_0 \neq 0$). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich. R= Rechteckige Brillouinzone*

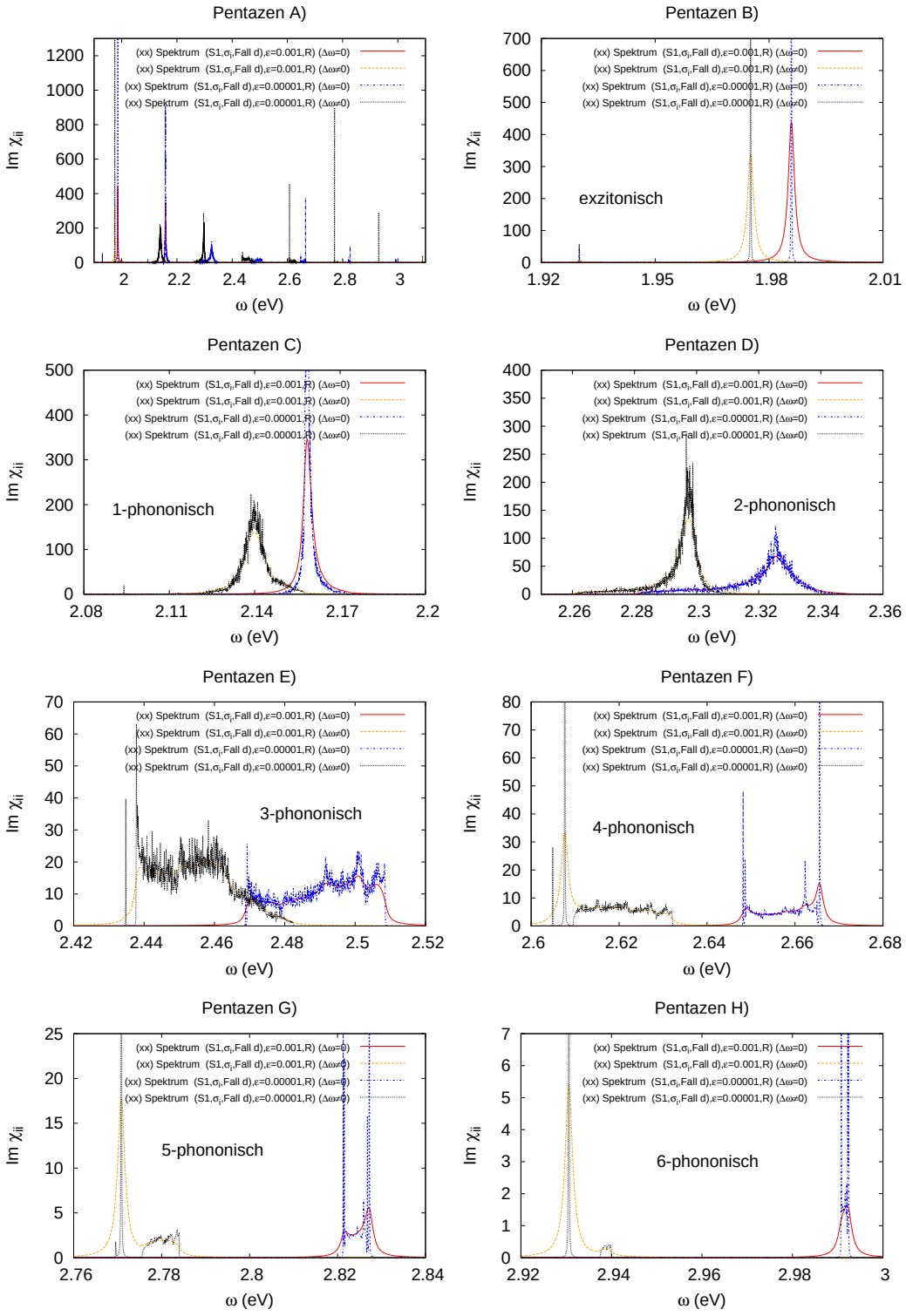


Abbildung 5.17: *(xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und den Exzitonentransfermatrixelementen des Falles d) für $\varepsilon = 0.001eV$ und $\varepsilon = 0.00001eV$, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich. R= Rechteckige Brillouinzone*

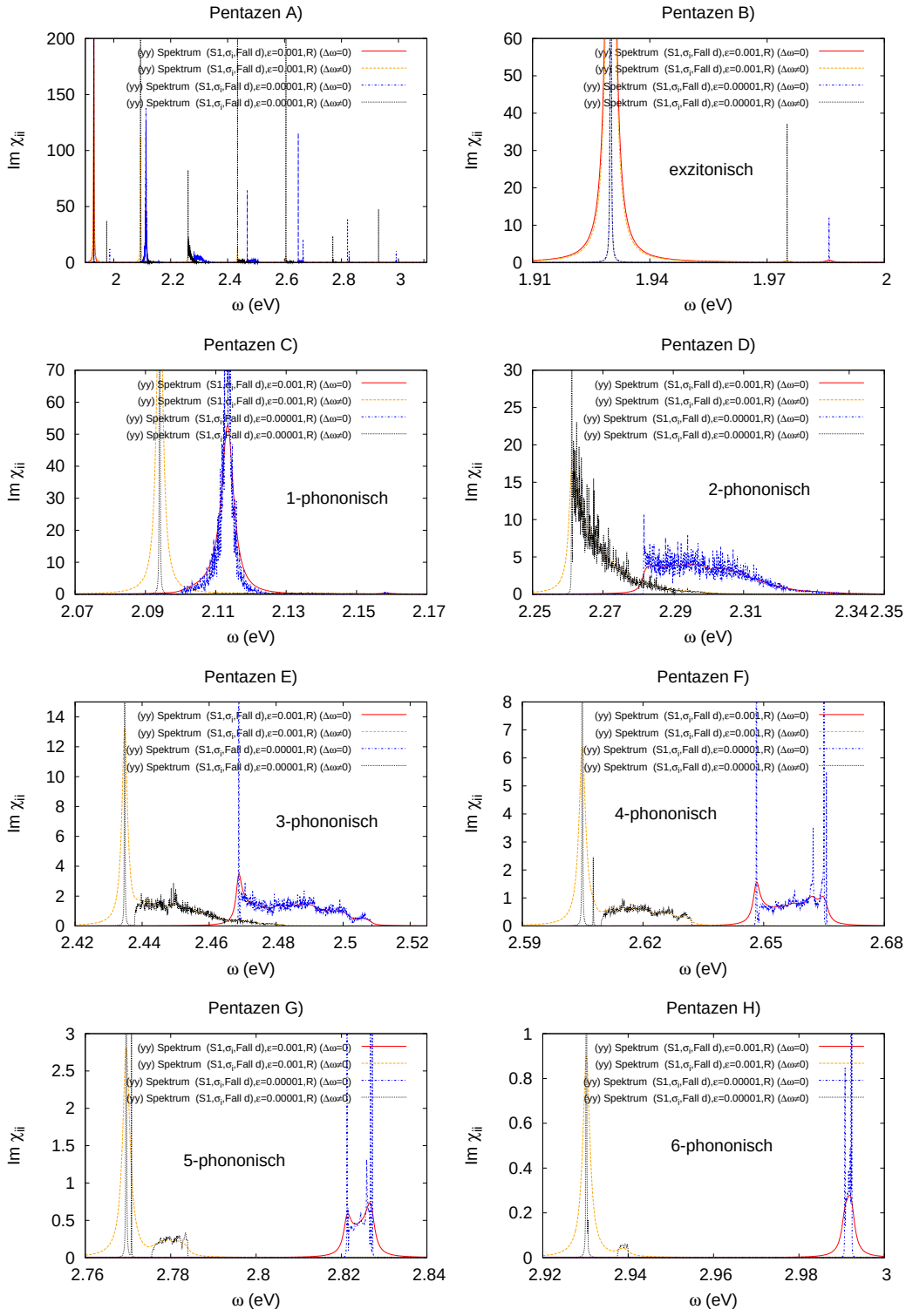


Abbildung 5.18: *(yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und den Exzitonentransfermatrixelementen des Falles d) für $\varepsilon = 0.001eV$ und $\varepsilon = 0.00001eV$, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich. R= Rechteckige Brillouinzone*

Pentazen E): Im 3-Phonon-Bereich sind nun ein Frenkel Exziton und drei interne Phononen vorhanden. Für die Fälle a) bis c) ergeben sich keine neuen Erkenntnisse. Bei Fall d) hat sich der Absorptionsbereich im Vergleich zum 2-Phonon-Bereich nur unwesentlich verkleinert. Jedoch sind die Intensitäten nochmals kleiner geworden. Die Absorptionskurven im (xx)-Spektrum zeigen deutlich mehr Strukturen und lokale Maxima. Im (yy)-Spektrum dagegen ist zu Beginn des Absorptionsbereiches ein Peak zu erkennen, dessen Flanke nach links in eine breite Bande mit relativ geringer Intensität übergeht. Genaueres sieht man in den Spektren für $\varepsilon = 0.00001$eV. Mit quadratischer Kopplung ist im (yy)-Spektrum klar ein einzelner Lorentzpeak zu erkennen, der vom Mehrteilchenabsorptionsbereich durch eine Lücke von 0.0027eV getrennt ist. Auch im (xx)-Spektrum tritt dieser einzelne Peak auf. Hier ist die Lücke ein wenig kleiner und beträgt nur 0.0019eV. Im Spektrum mit $\varepsilon = 0.001$eV ist dieser kaum zu sehen, da dieser Peak nur als kleine Beule zu Beginn des Absorptionsbereiches vorhanden ist. Ohne quadratische Kopplung existiert im (xx)- und (yy)-Spektrum am Anfang der Absorption ein Lorentzpeak. Zwischen diesem Peak und dem darauf folgenden existiert eine kleine Lücke, allerdings ist diese so klein, dass sie nicht beziffert werden kann. Im Mehrteilchenabsorptionsbereich sind dann eine ganze Reihe an Einengungen und auch einzelne Peaks zu erkennen.

Pentazen F): Im 4-Phonon-Bereich genügt es erneut den Fall d) zu behandeln, da die Fälle a) bis c) keine Neuerungen zu Tetrazen ergeben. Allgemein ist die Intensität nochmals kleiner geworden, außer im (xx)-Spektrum mit quadratischer Kopplung. Im Absorptionsgebiet befindet sich ein lorentzartiger Peak mit einer größeren Intensität als im 3-Phonon-Bereich. Alle vier Spektren sehen inzwischen den Spektren für die Fälle a) bis c) deutlich ähnlicher als es noch im 2- oder 3-Phonon-Bereich der Fall war. Mit quadratischer Kopplung befindet sich auch hier am Anfang ein Lorentzpeak, dessen linke Flanke in eine Bande übergeht, und die im (xx)-Spektrum recht groß ist. Ohne quadratische Kopplung sind zu Beginn und am Ende zwei große relative Maxima vorhanden, die als lorentzartig bezeichnet werden können. Dazwischen befinden sich zusätzliche lokale Maxima, die vor allem im (xx)-Spektrum zu beobachten sind. Insgesamt ist das Absorptionsgebiet nun doch deutlich kleiner geworden (in etwa 0.06eV) als im Vergleich zum 3-Phonon-Bereich. Die Spektren für $\varepsilon = 0.00001$eV enthüllen die folgende Situation: Mit quadratischer Kopplung sind in beiden Spektren zwei Lorentzpeaks mit einer Halbwertsbreite von 2ε vorhanden. Die Lücke zwischen diesen beträgt sowohl im (xx)- als auch (yy)-Spektrum in etwa 0.003eV. Die Lücke zwischen dem zweiten Peak und dem beginnenden Mehrteilchenabsorptionsbereich hat eine Breite von 0.0019eV. In diesem Absorptionsgebiet selber sind wieder Einengungen zu beobachten. Oh-

ne quadratische Kopplung ist in beiden Spektren jeweils zu Beginn und am Anfang ein Lorentzpeak vorhanden. Dazwischen befindet sich der Mehrteilchenabsorptionsbereich. Auch hier sind Lücken feststellbar, die - wie auch im 3-Phonon-Bereich - nicht beziffert werden können, da diese extrem klein sind.

Pentazen G): Im 5-Phonon-Bereich sind ein Exziton und 5 Quanten der intramolekularen Schwingungsmode der Energie $\hbar\omega_0$ vorhanden. Im Fall d) ergibt sich in diesem Bereich eine deutliche Intensitätsverminderung und eine weitere Verkleinerung des Absorptionsbereiches auf etwa 0.04eV. Ohne quadratische Kopplung sind im Absorptionsbereich zwei deutliche Peaks zu erkennen, mit quadratischer Kopplung einer, an den sich auf der linken Seite wieder eine Bande anschließt. Im (xx)-Spektrum ist diese Bande recht groß und weist eine Art Einengung auf. Betrachtet man die Spektren für $\varepsilon = 0.00001$eV, so sind mit quadratischer Kopplung nach wie vor zwei Lorentzpeaks zu sehen, die nur etwa 0.0013eV voneinander entfernt sind. Dabei ist ein Peak überragend groß, der andere dagegen relativ klein. Im Abstand von etwa 0.0045eV befindet sich nach dem zweiten Peak der Mehrteilchenabsorptionsbereich, der sich durch eine Reihe von Linien darstellt. Ohne quadratische Kopplung sind ebenfalls wieder die beiden Peaks am Beginn und am Ende des Mehrteilchenabsorptionsbereiches zu sehen. Das Absorptionsgebiet selber ist inzwischen so klein, dass nicht mehr unterschieden werden kann, ob eine Lücke zwischen diesen beiden Peaks und der angrenzenden Reihe von Linien besteht oder nicht.

Pentazen H): Der 6-Phonon-Bereich des Falles d) sieht von der Form genauso aus wie die Fälle a) bis c), die auch jenen von Tetrazen in diesem Bereich sehr ähnlich sind. Die Intensität ist nochmals kleiner geworden. Der Absorptionsbereich für die Spektren mit quadratischer Kopplung ist fast gleich geblieben, doch ist jener mit $\Delta\omega_0 = 0$ nochmals kleiner geworden. Im Spektrum mit $\Delta\omega_0 \neq 0$ befinden sich zwei Lorentzpeaks mit einer Halbwertsbreite von 2ε. Nur im (xx)-Spektrum schließt sich eine kleine weitere Erhebung an. Ohne quadratische Kopplung ergeben sich auch zwei Absorptionspeaks, die jedoch beim (xx)-Spektrum wegen des asymmetrischen Kurvenverlaufs keine Lorentzpeaks sein können. Zudem sind die Halbwertsbreiten deutlich größer als im exzitonischen Fall. Für $\varepsilon = 0.00001$eV ist mit quadratischer Kopplung im (xx)-Spektrum nur ein Peak zu erkennen, der vom Mehrteilchenabsorptionsbereich etwa 0.007eV entfernt liegt. Im (yy)-Spektrum ist prinzipiell die gleiche Situation vorhanden, nur lässt sich auf der linken Seite des großen Peaks noch ein zweiter erkennen. Beide Peaks sind 0.007eV vom Mehrteilchenabsorptionsbereich entfernt. Ohne quadratische Kopplung ist festzustellen, dass die beiden äußeren Peaks, die den Mehrteilchenabsorptionsbereich begrenzen, nun so weit aneinander gerückt sind, dass bei den Spektren mit $\varepsilon = 0.001$eV eine

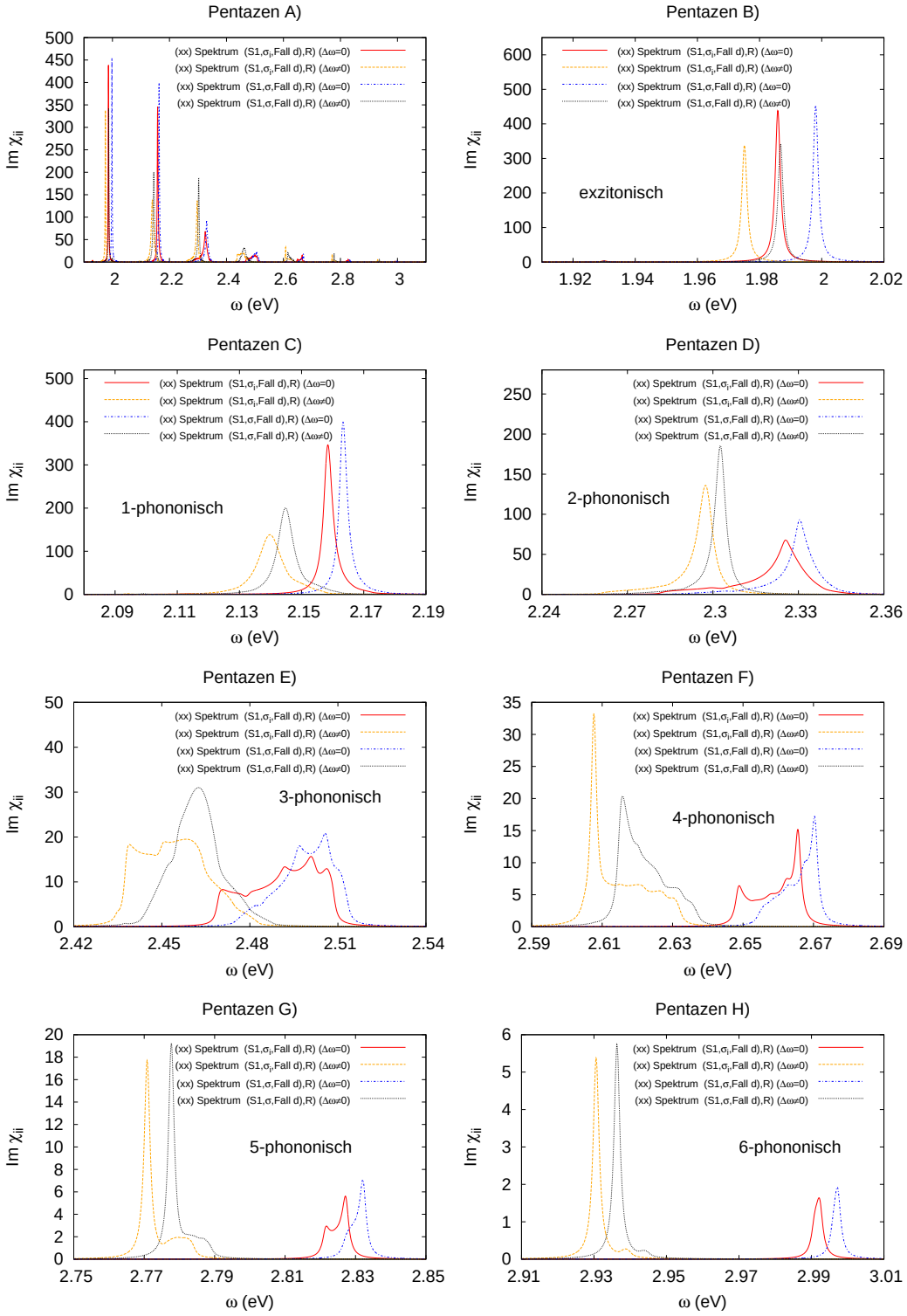


Abbildung 5.19: *(xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und den Exzitonentransfermatrixelementen des Falles d) zwischen den Modellen σ und σ_i, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich. R= Rechteckige Brillouinzone*

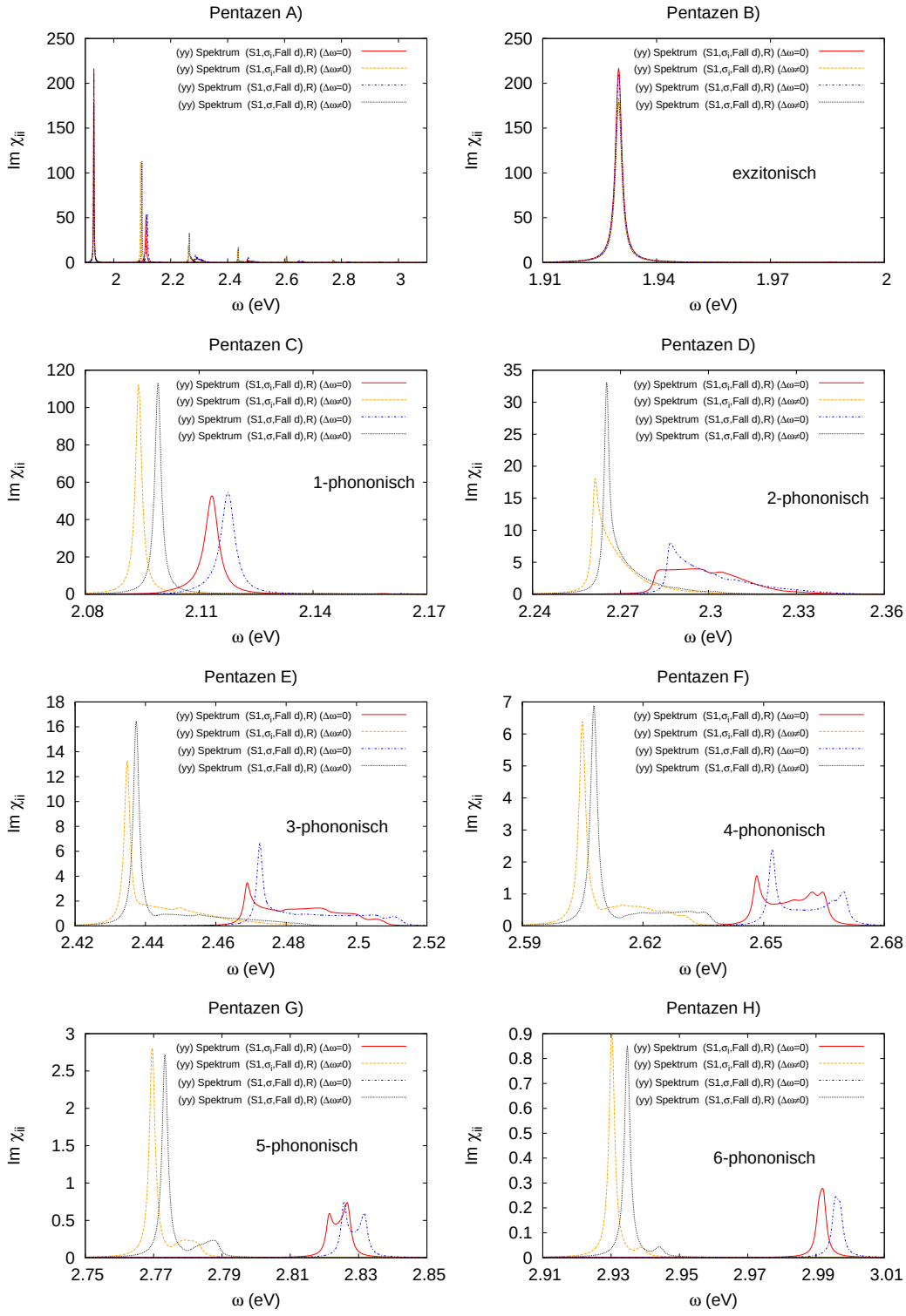


Abbildung 5.20: *(yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1, MED_1 Näherung und den Exzitonentransfermatrixelementen des Falles d) zwischen den Modellen σ und σ_i, jeweils für $(\Delta\omega_0 = 0)$ und $(\Delta\omega_0 \neq 0)$. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich. R= Rechteckige Brillouinzone*

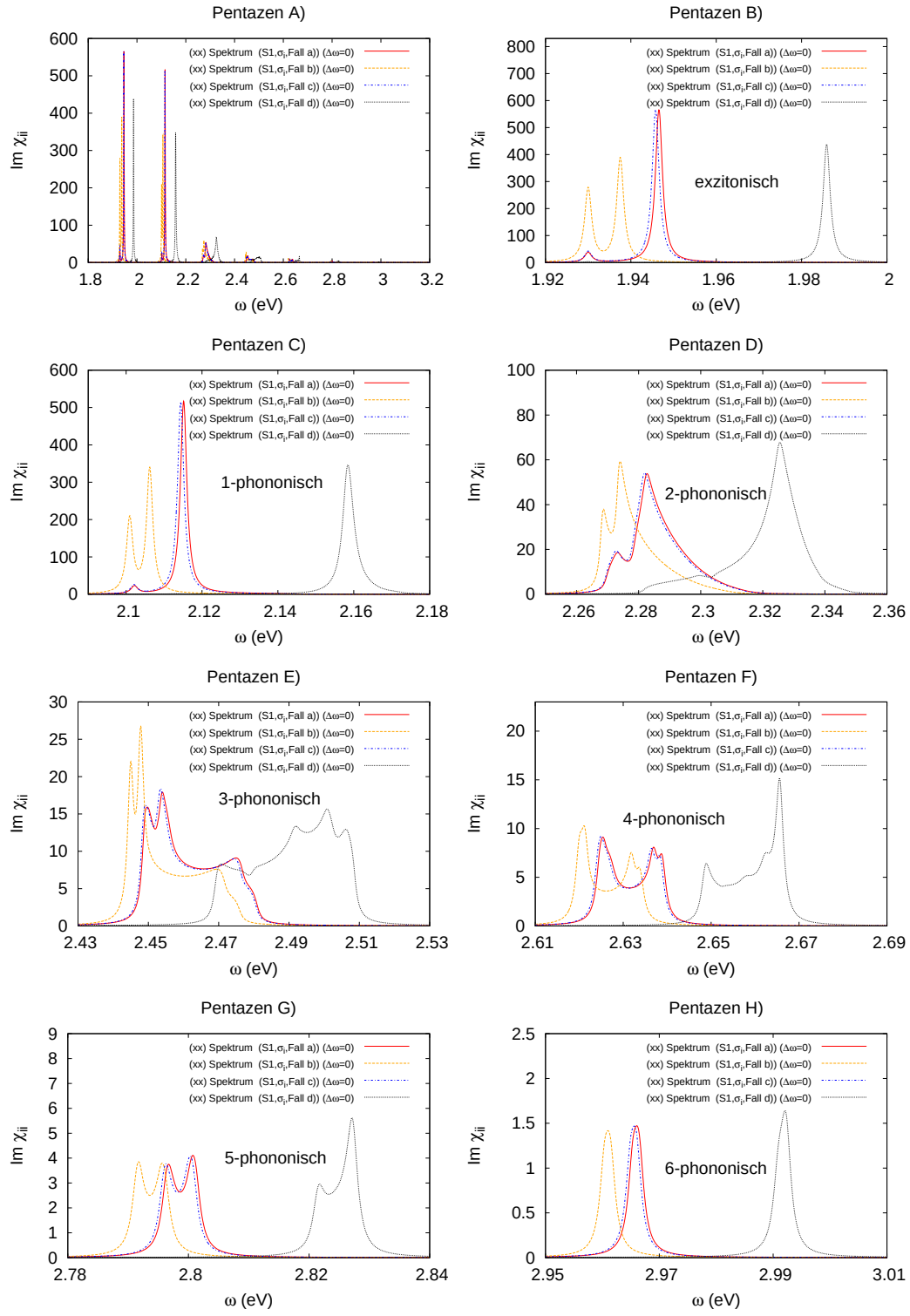


Abbildung 5.21: *(xx)-Absorptionsspektren von Pentazen in der MED_1 Näherung $(S1,\sigma_i,\Delta\omega_0 = 0)$ für die vier verschiedenen Fälle der exzitonischen Transfermatrixelemente M_i mit $i = 1, 2$. Für die 1. Brillouinzone wurde eine genäherte Rechteckform verwendet. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

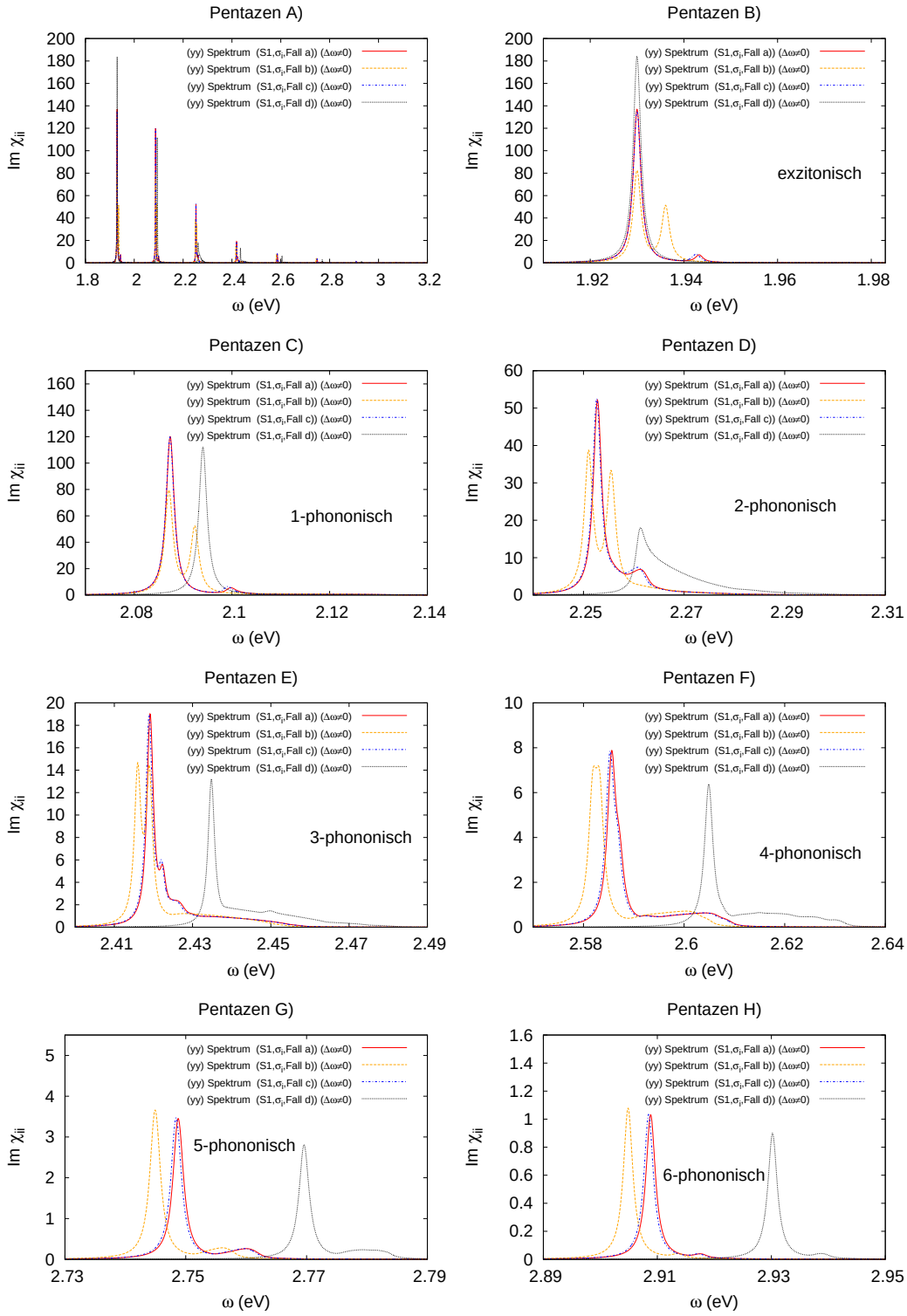


Abbildung 5.22: *(yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen in der MED_1 Näherung ($S1,\sigma_i,\Delta\omega_0 \neq 0$) für die vier verschiedenen Fälle der exzitonischen Transfermatrixelemente M_i mit $i = 1, 2$. Für die 1. Brillouinzone wurde eine genäherte Rechteckform verwendet. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

lorentzartige Form erscheint.

FAZIT: Für Pentazen gelten die gleichen Aussagen wie für Tetrazen, da alle Werte der beiden Polyazenkristalle vergleichbar sind.

Vergleich der σ- mit σ_i-Spektren:

Auch für Pentazen werden die σ- und σ_i-Spektren miteinander verglichen. Der Schwerpunkt liegt jetzt insbesondere auf dem Fall d) mit den großen Transfermatrixelementen M_1 und M_2. In den Abbildungen 5.19 und 5.20 auf den Seiten 217 und 218 sind die (xx)- und (yy)- Spektren mit und ohne quadratische Kopplung dargestellt, einmal für das Modell σ und einmal für σ_i. Die Spektren für σ_i sind gegenüber jenen mit σ nach links, also zu kleineren Energien verschoben. Die Verschiebungen sind deutlicher als bei Fall b) und c), wie bereits am Beispiel des Tetrazens gesehen werden konnte. Desweiteren ergeben sich nicht nur große Intensitätsunterschiede, sondern auch andere Kurvenverläufe wie im 2- ,3- und 4-Phonon-Bereich erkennbar ist. Dies trifft beim (xx)-Spektrum genauso zu wie beim (yy)-Spektrum. Um Fehler zu vermeiden muss für große Transfermatrixelemente, die für den Transport zwischen den Untergittern verantwortlich sind, das Modell σ_i verwendet werden.

Vergleich der Spektren mit verschiedenen Transfermatrixelementen:

In den Abbildungen 5.21 und 5.22 auf den Seiten 219 und 220 werden die Absorptionsspektren mit den verschiedenen Transfermatrixelementen M_1 und M_2 verglichen. Aufgrund der ähnlichen Werte von Pentazen und Tetrazen treten auch fast die gleichen Kurven und Kurvenverläufe auf. Somit treffen die Aussagen, die beim Tetrazen gemacht wurden, auch auf Pentazen zu.

5.1.3.3 Spektrum mit Exzitonen Dispersion im 2-Phonon-Bereich ($\mathbf{MED_2}$)

In dieser Näherung wird im 2-Phonon-Bereich die Dispersion beibehalten und in allen höheren Phonon-Bereichen dagegen vernachlässigt, da in diesen Bereichen immer mindestens ein Quant der intramolekularen Schwingungsmode mehr vorhanden ist als im betrachteten 2-Phonon-Bereich. Auch im 1-Phonon-Bereich wird die Dispersion nicht berücksichtigt, da ein Schwingungsquant

weniger vorliegt. Somit muss nun das folgende Gleichungssystem betrachtet werden:

$$
\begin{aligned}
(0) \;\rightarrow\; & \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - W_\sigma\right] G^{(0)}_{\sigma,\mu} = i\hbar\delta_{\sigma,\mu} + \delta_{\sigma,1} M(0) G^{(0)}_{2,\mu} + \delta_{\sigma,2} M^*(0) G^{(0)}_{1,\mu} + \\
& + E_2^{'} S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(1) \;\rightarrow\; & \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0\right] G^{(1)}_{(\sigma_1)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = E_2^{'}\delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(0)}_{\sigma,\mu} + E_2^{'} g^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \\
& + \hbar\Delta\omega_0 \delta_{\sigma,\sigma_1} S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(2) \;\rightarrow\; & \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 2\hbar\omega_0 - W_\sigma \cos\left(\left\{(k_b)_1 + (k_b)_2\right\} b\right)\right] G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \\
& = \delta_{\sigma,1} M(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)2,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + E_2^{'} g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \\
& + \delta_{\sigma,2} M^*(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)1,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + E_2^{'} \left\{\delta_{\sigma,\sigma_2} G^{(1)}_{(\sigma_1)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \right. \\
& \left. + \delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(1)}_{(\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right\} + \hbar\Delta\omega_0 \left\{\delta_{\sigma,\sigma_2} g^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(2)}_{(\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right\}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(3) \;\rightarrow\; & \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 3\hbar\omega_0\right] G^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3) = E_2^{'} g^{(4)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3) + \\
& + E_2^{'} \left\{\delta_{\sigma,\sigma_3} G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_2)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \delta_{\sigma,\sigma_2} G^{(2)}_{(\sigma_1,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_3) + \right. \\
& \left. + \delta_{\sigma,\sigma_1} G^{(2)}_{(\sigma_2,\sigma_3)\sigma,\mu}(\vec{k}_2, \vec{k}_3)\right\} + \hbar\Delta\omega_0 \left\{\delta_{\sigma,\sigma_3} g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \right. \\
& \left. + \delta_{\sigma,\sigma_2} g^{(3)}_{(\sigma_1,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_3) + \delta_{\sigma,\sigma_1} g^{(3)}_{(\sigma_2,\sigma_3,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2, \vec{k}_3)\right\} \\
& \qquad \vdots \qquad\qquad (5.52)
\end{aligned}
$$

Für die Berechnung der Greensfunktionen $G^{(0)}_{\sigma,\mu}$ aus Gleichung (0) werden die vollständig aufsummierten Greensfunktionen $S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}$ benötigt, die man aus der Gleichung (1) nur für $\sigma_1 = \sigma$ erhalten kann. Da in dieser Gleichung auch keine explizite Abhängigkeit vom Phononenwellenvektor $\vec{k}_1$ auftritt, kann sofort über diesen Wellenvektor summiert und durch N geteilt werden:

$$
(1) \;\rightarrow\; S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu} = \frac{E_2^{'}}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_2} G^{(0)}_{\sigma,\mu} + \frac{E_2^{'}}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_2} S^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}. \qquad (5.53)
$$

Für die Berechnung von $S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}$ ist aber die Kenntnis der aufsummierten Greensfunktion $S^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}$ notwendig, die letztendlich aus der Gleichung (2) erhalten wird. Durch die in dieser Gleichung vorhandenen Dispersionsrelationen treten nun Greensfunktionen mit unterschiedlichen σ_i-Werten auf. Da aber nur

$S^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}$ benötigt wird, sind nur die zwei Fälle

$$\begin{aligned}
&\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma : \\
&\quad \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F' - 2\hbar\omega_0 - W_\sigma \cos\left(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\}\, b\right)\right] G^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \\
&\quad = \delta_{\sigma,1} M(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(\sigma,\sigma)2,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \delta_{\sigma,2} M^*(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(\sigma,\sigma)1,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \\
&\quad + E_2' \left(G^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + G^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right) + \hbar\Delta\omega_0 \left(g^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + g^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right) + \\
&\quad + E_2' g^{(3)}_{(\sigma,\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)
\end{aligned} \tag{5.54}$$

$$\begin{aligned}
&\sigma_1 = \sigma_2 = \lambda \neq \sigma : \\
&\quad \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F' - 2\hbar\omega_0 - W_\sigma \cos\left(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\}\, b\right)\right] G^{(2)}_{(\lambda,\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \\
&\quad = \delta_{\sigma,1} M(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(\lambda,\lambda)2,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \delta_{\sigma,2} M^*(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(\lambda,\lambda)1,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \\
&\quad + E_2' g^{(3)}_{(\lambda,\lambda,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)
\end{aligned}$$

zu betrachten. Für die weiteren Berechnungen werden nun Ausdrücke für die teilweise aufsummierten Greensfunktionen $g^{(3)}_{(\sigma,\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ und $g^{(3)}_{(\lambda,\lambda,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ benötigt. Ab der Gleichung (3) treten im Gleichungssystem (5.52) die Phononenwellenvektoren aufgrund der vernachlässigten Dispersionsrelationen nur mehr in den Greensfunktionen auf. Unter anderem geht aus den beiden Fällen (5.54) hervor, dass in den höheren Gleichungen nur die Kombinationen mit $\sigma_3 = \sigma_4 = ... = \sigma$ zu betrachten sind. Wird die Gleichung (3) mit $\frac{1}{N}$ multipliziert und über alle möglichen $\vec{k}_3$-Werte summiert, Gleichung (4) mit $\frac{1}{N^2}$ multipliziert und über alle möglichen $\vec{k}_3$- und $\vec{k}_4$-Werte summiert, usw. ergeben sich die folgenden Gleichungssysteme für $n \geq 3$:

$$\begin{aligned}
&\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma : \\
&\quad \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F' - 2\hbar\omega_0 - (n-2)\hbar\omega_2\right] g^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \\
&\quad = (n-2) E_2' g^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + E_2' \left\{g^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + g^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right\} + \\
&\quad + \hbar\Delta\omega_0 \left\{g^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + g^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right\} + E_2' g^{(n+1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)
\end{aligned} \tag{5.55}$$

$$\begin{aligned}
&\sigma_1 = \sigma_2 = \lambda \neq \sigma : \\
&\quad \left[\hbar\tilde{\omega} - E_F' - 2\hbar\omega_0 - (n-2)\hbar\omega_2\right] g^{(n)}_{(\lambda,\lambda,\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \\
&\quad = (n-2) E_2' g^{(n-1)}_{(\lambda,\lambda,\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + E_2' g^{(n+1)}_{(\lambda,\lambda,\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2).
\end{aligned}$$

Das Gleichungssystem für $\sigma_1 = \sigma_2 = \lambda \neq \sigma$ lässt sich leicht durch den Ansatz

$$g^{(n)}_{(\lambda,\lambda,\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) = U_n g^{(n-1)}_{(\lambda,\lambda,\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) \tag{5.56}$$

lösen. Durch Einsetzen von $g^{(n+1)}_{(\lambda,\lambda,\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) = U_{n+1} g^{(n)}_{(\lambda,\lambda,\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)$ und Vergleich mit dem Ansatz ergibt sich eine Rekursionsformel für $U_n = U_n(\tilde{\omega})$ mit

$$U_n = \frac{(n-2)E_2^{'}}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 2\hbar\omega_0 - (n-2)\hbar\omega_2 - E_2^{'}U_{n+1}} \qquad \text{für} \quad n \geq 3. \tag{5.57}$$

Um einen Ausdruck in (5.55) für $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ angeben zu können, werden Ausdrücke für $S^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}$ und $g^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1)$ bzw. $g^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)$ benötigt.

Werden im Gleichungssystem (5.52) auf Seite 222 ab der Gleichung (3) für $\sigma_1 = \sigma_2 = \ldots = \sigma$ alle Gleichungen über alle vorhandenen Phononenwellenvektoren in den Gleichungen summiert und durch N^n dividiert[16], erhält man das Gleichungssystem

$$\left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - n\hbar\omega_2\right] S^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu} = nE_2^{'} S^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu} + E_2^{'} S^{(n+1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu} \quad \text{für} \quad n \geq 3,$$

das mittels des Ansatzes

$$S^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu} = R_n S^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu} \tag{5.58}$$

die Rekursionsformel

$$R_n = R_n(\tilde{\omega}) = \frac{nE_2^{'}}{\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - n\hbar\omega_2 - E_2 R_{n+1}} \qquad \text{für} \quad n \geq 3 \tag{5.59}$$

liefert. Werden nun im Gleichungssystem (5.52) auf Seite 222 ab der Gleichung (3) für $\sigma_1 = \sigma_2 = \ldots = \sigma$ alle Gleichungen über alle vorhandenen Phononenwellenvektoren summiert und durch N^{n-1} dividiert[17], außer für den Wellenvektor $\vec{k}_1$, erhält man das Gleichungssystem

$$\left[\hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - \hbar\omega_0 - (n-1)\hbar\omega_2\right] g^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = (n-1)E_2^{'} g^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) +$$

[16] n ist dabei die Anzahl der in der Gleichung n auftretenden, verschiedenen Phononenwellenvektoren $\vec{k}_n$.

[17] Dies entspricht der Anzahl der auftretenden Wellenvektoren in der n-ten Gleichung, außer $\vec{k}_1$.

$$+ E_2' g^{(n+1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + E_2' S^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu} + \hbar\Delta\omega_0 S^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu} \quad \text{für} \quad n \geq 3, \tag{5.60}$$

welches durch den Ansatz

$$g^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) = L_n g^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + (R_n - L_n)\, S^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu} \tag{5.61}$$

gelöst wird und zu der Rekursionsformel

$$L_n = L_n(\tilde{\omega}) = \frac{(n-1)E_2'}{\hbar\tilde{\omega} - E_F' - \hbar\omega_0 - (n-1)\hbar\omega_2 - E_2 L_{n+1}} \qquad \text{für} \quad n \geq 3 \tag{5.62}$$

führt. Insbesondere erhält man den Ausdruck[18]

$$\begin{aligned} g^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + g^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2) = L_n \left\{ g^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + g^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2) \right\} + \\ + 2\,(R_n - L_n)\, S^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}. \end{aligned} \tag{5.63}$$

Mit (5.63) und (5.58) kann dann für $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ das Gleichungssystem (5.55) auf Seite 223 mit Hilfe des Ansatzes

$$\begin{aligned} g^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = U_n g^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + (L_n - U_n) \left\{ g^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + \right. \\ \left. + g^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2) \right\} + (R_n - 2L_n + U_n)\, S^{(n-1)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu} \end{aligned} \tag{5.64}$$

gelöst werden.

Damit gilt:

$$\begin{aligned} g^{(3)}_{(\sigma,\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) &= U_3 G^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + (R_2 - 2L_3 + U_3)\, S^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu} + \\ &\quad + (L_3 - U_3) \left\{ g^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + g^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2) \right\} \\ g^{(3)}_{(\lambda,\lambda,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) &= U_3 G^{(2)}_{(\lambda,\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2). \end{aligned} \tag{5.65}$$

Diese beiden teilweise aufsummierten Greensfunktionen werden dann in die

[18] Für die teilweise aufsummierten Greensfunktionen $g^{(n)}_{(\sigma,\ldots,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)$ erhält man den gleichen Ausdruck wie beim Ansatz (5.61), nur mit $\vec{k}_2$ statt $\vec{k}_1$.

beiden möglichen Fälle (5.54) von Seite 223 eingesetzt, welche sich aus der Gleichung (2) des Gleichungssystems (5.52) ergaben. Verwendet man die Abkürzung

$$C = \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - 2\hbar\omega_0 - (n-2)\hbar\omega_2 - E_2^{'}U_3 \tag{5.66}$$

erhält man die beiden Fälle

$$\begin{aligned}
&\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma: \\
&\quad [C - W_\sigma \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)]\, G^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \\
&\quad = \delta_{\sigma,1} M(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(\sigma,\sigma)2,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \delta_{\sigma,2} M^*(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(\sigma,\sigma)1,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \\
&\quad + E_2^{'}\left(G^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + G^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right) + E_2^{'}(R_3 - 2L_3 + U_3)\, S^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu} + \\
&\quad + \left[\hbar\Delta\omega_0 + E_2^{'}(L_3 - U_3]\right)\left\{g^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) + g^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_2)\right\} \\
&\sigma_1 = \sigma_2 = \lambda \neq \sigma: \\
&\quad [C - W_\sigma \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)]\, G^{(2)}_{(\lambda,\lambda)\sigma,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \\
&\quad = \delta_{\sigma,1} M(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(\lambda,\lambda)2,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \delta_{\sigma,2} M^*(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(\lambda,\lambda)1,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2).
\end{aligned} \tag{5.67}$$

Insgesamt ergeben sich aus den beiden Fällen vier Gleichungen mit:

$$\begin{aligned}
\sigma = 1:\ & [C - W_1 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)]\, G^{(2)}_{(1,1)1,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \\
& - M(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(1,1)2,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = E_2^{'}\left(G^{(1)}_{(1)1,\mu}(\vec{k}_1) + G^{(1)}_{(1)1,\mu}(\vec{k}_2)\right) + \\
& + \left[\hbar\Delta\omega_0 + E_2^{'}(L_3 - U_3]\right)\left\{g^{(2)}_{(1,1)1,\mu}(\vec{k}_1) + g^{(2)}_{(1,1)1,\mu}(\vec{k}_2)\right\} + \\
& + E_2^{'}(R_3 - 2L_3 + U_3)\, S^{(2)}_{(1,1)1,\mu} \\
\sigma = 2:\ & [C - W_2 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)]\, G^{(2)}_{(2,2)2,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \\
& - M^*(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(2,2)1,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = E_2^{'}\left(G^{(1)}_{(2)2,\mu}(\vec{k}_1) + G^{(1)}_{(2)2,\mu}(\vec{k}_2)\right) + \\
& + \left[\hbar\Delta\omega_0 + E_2^{'}(L_3 - U_3]\right)\left\{g^{(2)}_{(2,2)2,\mu}(\vec{k}_1) + g^{(2)}_{(2,2)2,\mu}(\vec{k}_2)\right\} \\
& + E_2^{'}(R_3 - 2L_3 + U_3)\, S^{(2)}_{(2,2)2,\mu}
\end{aligned} \tag{5.68}$$

$$\begin{aligned}
\sigma = 1 \wedge \lambda = 2:\ & [C - W_1 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)]\, G^{(2)}_{(2,2)1,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \\
& = M(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(2,2)2,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \\
\sigma = 2 \wedge \lambda = 1:\ & [C - W_1 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)]\, G^{(2)}_{(1,1)2,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) =
\end{aligned}$$

$$= M^*(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) G^{(2)}_{(1,1)1,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2).$$

Die letzten beiden Gleichungen können problemlos nach $G^{(2)}_{(2,2)1,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ und $G^{(2)}_{(1,1)2,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ aufgelöst und in die entsprechenden beiden ersten Gleichungen eingesetzt werden. Damit bleiben die zwei Relationen[19]

$$\begin{aligned}
&\{[C - W_1 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)] \cdot [C - W_2 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)] + \\
&\quad - |M(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)|^2 \Big\} G^{(2)}_{(1,1)1,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = [C - W_2 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)] \cdot \\
&\quad \cdot \Big\{ E_2' \left(G^{(1)}_{(1)1,\mu}(\vec{k}_1) + G^{(1)}_{(1)1,\mu}(\vec{k}_2) \right) + E_2' (R_3 - 2L_3 + U_3) S^{(2)}_{(1,1)1,\mu} + \\
&\quad + \left[\hbar\Delta\omega_0 + E_2' (L_3 - U_3] \right) \left\{ g^{(2)}_{(1,1)1,\mu}(\vec{k}_1) + g^{(2)}_{(1,1)1,\mu}(\vec{k}_2) \right\} \Big\}
\end{aligned} \tag{5.69}$$

$$\begin{aligned}
&\{[C - W_1 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)] \cdot [C - W_2 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)] + \\
&\quad - |M(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)|^2 \Big\} G^{(2)}_{(2,2)2,\mu}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = [C - W_1 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)] \cdot \\
&\quad \cdot \Big\{ E_2' \left(G^{(1)}_{(2)2,\mu}(\vec{k}_1) + G^{(1)}_{(2)2,\mu}(\vec{k}_2) \right) + E_2' (R_3 - 2L_3 + U_3) S^{(2)}_{(2,2)2,\mu} + \\
&\quad + \left[\hbar\Delta\omega_0 + E_2' (L_3 - U_3] \right) \left\{ g^{(2)}_{(2,2)2,\mu}(\vec{k}_1) + g^{(2)}_{(2,2)2,\mu}(\vec{k}_2) \right\} \Big\}
\end{aligned}$$

übrig. Bei beiden Gleichungen wird dann durch den Ausdruck[20]

$$\begin{aligned}
D'(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \{&[C - W_1 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)] \cdot \\
&\cdot [C - W_2 \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)] - |M(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)|^2 \Big\}
\end{aligned} \tag{5.70}$$

dividiert. Zusätzlich wird mit $\frac{1}{N^2}$ multipliziert und über alle möglichen $\vec{k}_1$- und $\vec{k}_2$-Werte summiert. Für die weitere Auswertung der beiden Gleichungen wird wiederum die bei den betrachteten Polyazenkristallen gültige Beziehung $\hbar\omega_0 \gg |W_\sigma|, |M_\sigma|$ verwendet. Mit Hilfe dieser Relation kann zum Beispiel der Ausdruck

$$\frac{1}{N^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \frac{C - W_\sigma \cos(\{(k_b)_1 + (k_b)_2\} b)}{D'(\vec{k}_1, \vec{k}_2)} G^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1) \tag{5.71}$$

[19] Eigentlich sind es vier Relationen, da μ ebenfalls die beiden Werte 1 und 2 annehmen kann.

[20] Dies ist der Ausdruck in der geschweiften Klammer auf der linken Seite des Gleichheitszeichen bei beiden Gleichungen.

abgeschätzt werden durch

$$\frac{1}{N^2}\sum_{\vec{k}_2,\vec{k}_3}\frac{C-W_\sigma\cos\left(\{(k_b)_2+(k_b)_3\}\,b\right)}{D'(\vec{k}_2,\vec{k}_3)}\cdot\frac{1}{N}\sum_{\vec{k}_1}G^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}(\vec{k}_1).$$

Bei Durchführung der Summation und Verwendung dieser Näherung treten die beiden Gittersummen

$$T'_\sigma=\frac{1}{N^2}\sum_{\vec{k}_1}\sum_{\vec{k}_2}\frac{C-W_\sigma\cos\left(\{(k_b)_1+(k_b)_2\}\,b\right)}{D(\vec{k}_1,\vec{k}_2)}\qquad\text{für }\sigma=1,2\tag{5.72}$$

auf, und die beiden ehemaligen Gleichungen (5.69) liefern einen Zusammenhang zwischen $S^{(2)}_{(\sigma,\sigma)\sigma,\mu}$ und $S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}$:

$$\begin{aligned}&S^{(2)}_{(1,1)1,\mu}=\alpha_2^{'}S^{(1)}_{(1)1,\mu}\qquad\qquad S^{(2)}_{(2,2)2,\mu}=\alpha_1^{'}S^{(1)}_{(2)2,\mu}\\&\alpha_\sigma^{'}=\frac{2E'_2T'_\sigma}{1-\left\{2\hbar\Delta\omega_0+E'_2\left(R_3-U_3\right)\right\}T'_\sigma}\qquad\text{für }\ \sigma=1,2.\end{aligned}\tag{5.73}$$

Dieses Ergebnis kann unmittelbar in (5.53) auf Seite 222 eingesetzt werden, da diese Relation der Gleichung (1) des Gleichungssystems (5.52) entspricht. Dadurch erhält man einen Zusammenhang zwischen $S^{(1)}_{(\sigma)\sigma,\mu}$ und den gesuchten Greensfunktionen $G^{(0)}_{\sigma,\mu}$:

$$\begin{aligned}&S^{(2)}_{(1)1,\mu}=\gamma_2^{'}G^{(0)}_{1,\mu}\qquad\qquad S^{(1)}_{(2)2,\mu}=\gamma_1^{'}G^{(0)}_{2,\mu}\\&\gamma_\sigma^{'}=\frac{E'_2}{\hbar\tilde{\omega}-E'_F-\hbar\omega_2-E'_2\alpha'_\sigma}\qquad\text{für }\ \sigma=1,2.\end{aligned}\tag{5.74}$$

Dieser Zusammenhang kann nun endlich in die Gleichung (0) des Gleichungssystems (5.52) auf Seite 222 eingesetzt werden. Insgesamt erhält man dadurch vier Gleichungen ($\sigma,\mu=1,2$), wobei jeweils zwei Gleichungen miteinander gekoppelt sind. Nach einfachen elementaren Umformungen bekommt man die vier Greensfunktionen

$$G^{(0)}_{1,1}(\vec{k}=0)=i\hbar\frac{\delta_2^{'}}{\delta'_1\delta'_2-|M(\vec{k}=0)|^2}\qquad G^{(0)}_{1,2}(\vec{k}=0)=i\hbar\frac{M(\vec{k}=0)}{\delta'_1\delta'_2-|M(\vec{k}=0)|^2}\tag{5.75}$$

$$G^{(0)}_{2,2}(\vec{k}=0) = i\hbar\frac{\delta_1^{'}}{\delta_1^{'}\delta_2^{'} - |M(\vec{k}=0)|^2} \qquad G^{(0)}_{2,1}(\vec{k}=0) = i\hbar\frac{M^*(\vec{k}=0)}{\delta_1^{'}\delta_2^{'} - |M(\vec{k}=0)|^2}$$

$$\begin{aligned} &\text{mit} \quad \delta_1^{'} = \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - W_1 - E_2^{'}\gamma_2^{'} \\ &\text{und} \quad \delta_2^{'} = \hbar\tilde{\omega} - E_F^{'} - W_2 - E_2^{'}\gamma_1^{'}. \end{aligned}$$

Da $M(\vec{k}=0) = M^*(\vec{k}=0) = M_1 + M_2$ ergibt, stellt sich die lineare dielektrische Suszeptibilität wie folgt dar:

$$\boxed{\begin{aligned} \chi_{xx}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{f}\cos^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{\delta_1^{'} + \delta_2^{'} + 2(M_1+M_2)}{\delta_1^{'}\delta_2^{'} - (M_1+M_2)^2}\right\} \\ \chi_{yy}(\omega) &\overset{w>0}{=\!=} -\frac{Ap_F^2}{f}\sin^2\varphi \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{\delta_1^{'} + \delta_2^{'} - 2(M_1+M_2)}{\delta_1^{'}\delta_2^{'} - (M_1+M_2)^2}\right\}. \end{aligned}} \tag{5.76}$$

Der Imaginärteil der beiden Gleichungen liefert die gesuchten Absorptionskurven. Bei der numerischen Berechnung von diesen wurde der Ausdruck $\frac{Ap_F^2}{f}$ genau wie $\hbar$ auf 1 gesetzt und für ε der Wert $\varepsilon = 0.001$eV verwendet. Bei der Berechung der Gittersummen $T_\sigma^{'}$ wurden diese zuerst im thermodynamischen Limes in ein Integral umgeformt. Als Integrationsgebiet wurde auch bei Pentazen und Tetrazen eine rechteckige 1. Brillouinzone verwendet. Das Doppelintegral wurde dann mit Hilfe der Trapezregel berechnet, wobei die Fläche in 75×75 gleich große Teilflächen zerlegt wurde. Dies war ausreichend um glatte Kurven zu erhalten, die sich auch bei Verkleinerung der Teilflächengröße nicht mehr veränderten. Auch hier wurde die lokale Anregungssenergie E_F als freier Parameter benutzt, um die Kurven so zu verschieben, dass die energetisch kleinste exzitonische Linie bei E_F zum Liegen kommt.

Anthrazen:

In der Abbildung 5.23 auf der nächsten Seite ist das lineare Absorptionsspektrum von Anthrazen in der MED_2 Näherung dargestellt. Das Bild A) zeigt das Gesamtspektrum, in dem auch hier der Intensitätsabfall mit steigender Phononenanzahl zu beobachten ist. Im Bild B) ist der exzitonische Bereich abgebildet. Gut erkennbar ist die Verschiebung der Peaks der beiden (yy)-Spektren auf den lokalen Anregungswert von 3.099eV. Im 1-Phonon-Bereich,

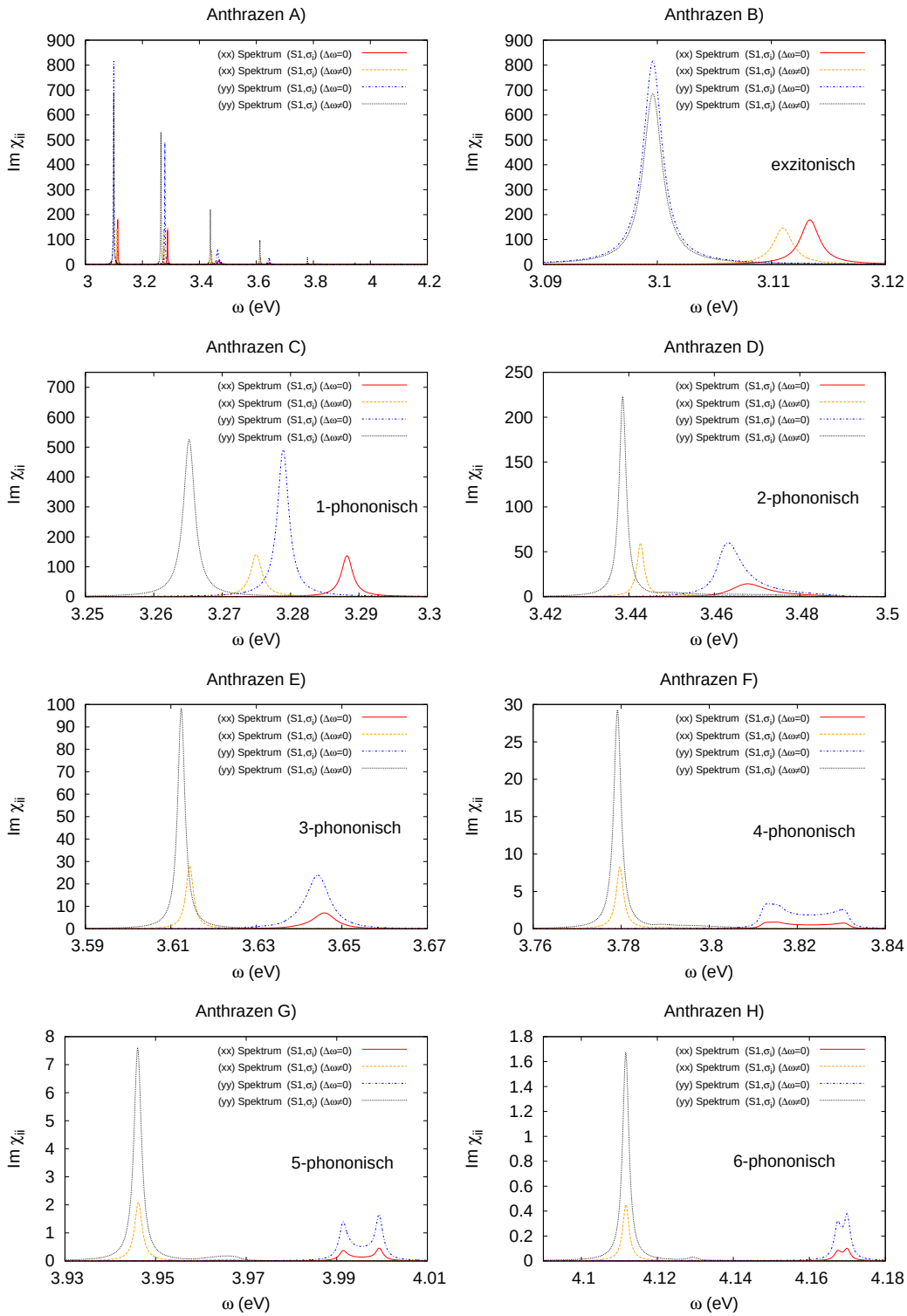


Abbildung 5.23: *(xx)- und (yy)-Absorptionsspektren von Anthrazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1 und MED$_2$ Näherung. Berücksichtigt hierbei wurde das Modell σ_i mit und ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

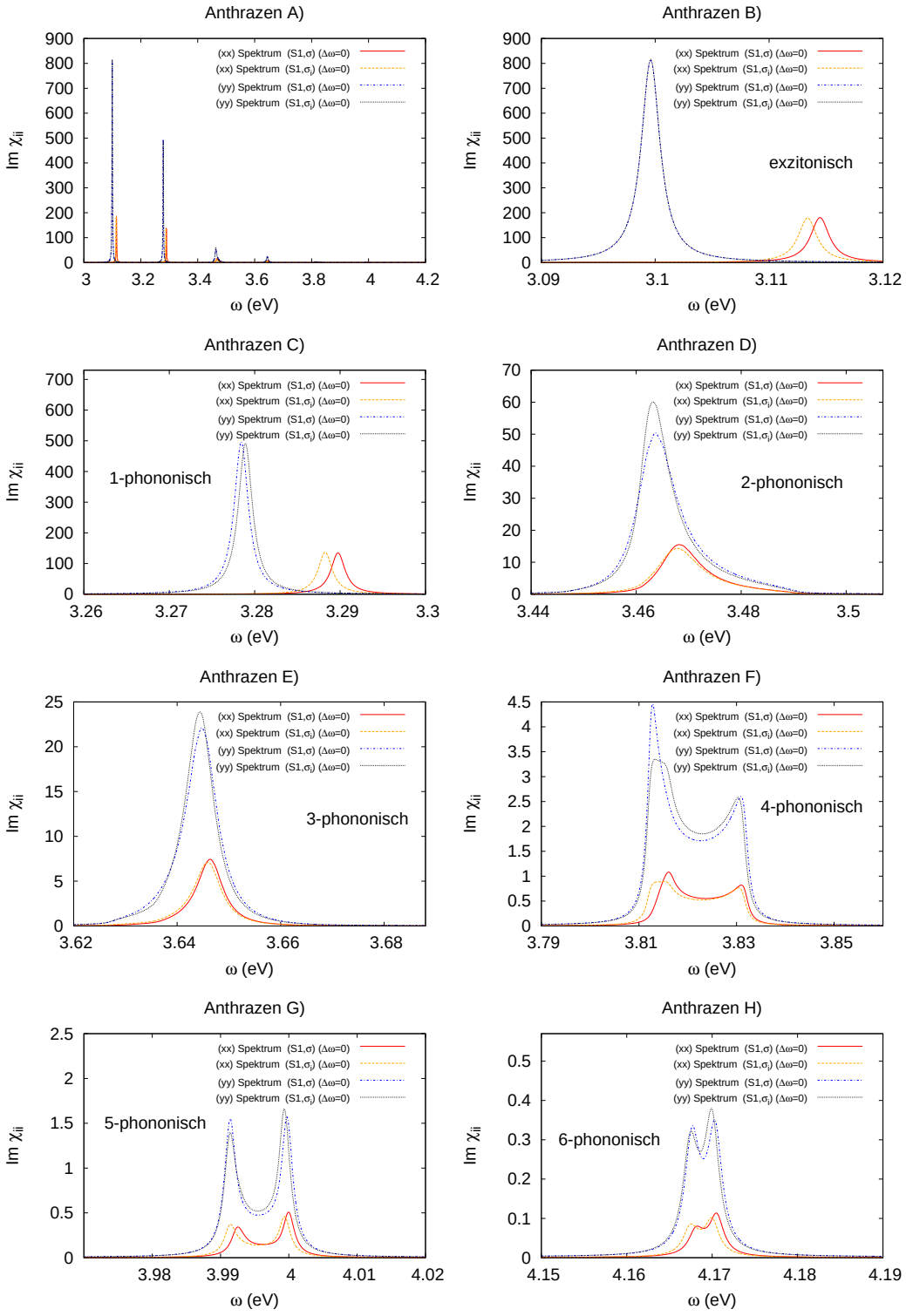


Abbildung 5.24: *Absorptionsspektrenvergleich von Anthrazen für das 2d-Modell in der S1 und MED_2 Näherung zwischen den Modellen σ und σ_i. Die interne Schwingungsmode (1M) koppelt dabei nur linear an das Exziton ($\Delta\omega_0 = 0$). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

der im Bild C) zu sehen ist, liegen vier Lorentzlinien mit jeweils einer Halbwertsbreite von 2ε vor und weisen somit auf gebundene Zustände hin, d.h. das Frenkel Exziton und das Phonon bewegen sich gemeinsam durch den Kristall. Dies steht im Widerspruch zu der MED_1 Näherung, bei der in diesem Bereich die Spektren ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung breitere Lorentzlinien hatten und somit auf quasigebundene Zustände hinweisen. In den Bildern D) bis H) sind der 2- bis 6-Phonon-Bereich dargestellt. In den Spektren mit quadratischer Kopplung tritt zu Beginn immer ein Lorentzpeak mit einer Halbwertsbreite von 2ε auf, dessen rechte Flanke dann in einen sehr flachen, nahezu strukturlosen Bandenbereich übergeht, welcher den Mehrteilchenabsorptionsbereich darstellt. Ohne quadratische Kopplung liegt nur dieser Bereich vor, es existieren keine gebundenen Zustände und somit auch keine Peaks mit Energien außerhalb dieses Bereiches. Während im 2- und 3-Phonon-Bereich ein lokales, mittiges Maximum zu erkennen ist, liegen im 4- bis 6-Phonon-Bereich Mehrteilchenabsorptionsbereiche vor, die am Anfang und am Ende lokale Maxima aufweisen. Auch hier ist ohne und mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung zu beobachten, dass der Mehrteilchenabsorptionsbereich sich mit wachsender Phononenanzahl immer mehr verengt und kleiner wird.

In der Abbildung 5.24 auf der vorherigen Seite werden in der S1 und MED_2 Näherung die beiden Modelle σ und σ_i miteinander verglichen. Ohne die quadratische Exziton-Phonon-Kopplung lassen sich bei genauer Betrachtung kleine Verschiebungen und auch leichte Intensitätsunterschiede erkennen. Im wesentlichen liefern beide Modelle für die hier verwendeten Parameter von Anthrazen nahezu gleiche Lagen und Kurvenverläufe. Dasselbe gilt auch bei vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung, nur fallen dort die Unterschiede noch weniger auf, da die Mehrteilchenabsorptionsbereiche deutlich kleinere Intensitäten aufweisen als im Fall $\Delta\omega_0 = 0$.

Tetrazen:

In der Abbildung 5.25 auf Seite 234 ist das lineare (xx)- und (yy)-Absorptionsspektrum ohne und mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung für Tetrazen in der MED_2 Näherung dargestellt. Für die exzitonischen Transfermatrixelemente M_1 und M_2 wurde die Kombination c) gewählt. Bild A) zeigt das Gesamtspektrum. Hier lässt sich wieder der stetige Abfall der Intensität mit wachsender Phononenanzahl beobachten. Im Bild B) erkennt man den exzitonischen Bereich mit insgesamt acht Lorentzlinien, die alle die Halbwertsbreite 2ε besitzen. Gut sichtbar ist ferner die Verschiebung aller Spektren, so dass der energetisch kleinste exzitonische Peak bei der lokalen Anregungsenergie

$E_F = 2.4375$eV zum Liegen kommt. Bei der Transfermatrixkombination c) sind beide Davydov-Komponenten stets im (xx)- und im (yy)-Spektrum vorhanden. Im Bild C) ist der 1-Phonon-Bereich abgebildet. Auch hier lassen sich acht Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε erkennen. Somit erzeugt die lineare Exziton-Phonon-Kopplung in diesem Bereich gebundene Zustände. Auf Bild D) ist der 2-Phonon-Bereich, der in der MED_2 Näherung von besonderer Bedeutung ist, dargestellt. Ohne die quadratische Exziton-Phonon-Kopplung ist nur mehr ein Mehrteilchenabsorptionsbereich mit zwei lokalen Maxima zu erkennen, die von den beiden Davydov-Komponenten herrühren. Dies deutet auf eine nahezu unabhängige Bewegung des Frenkel Exzitons und der zwei Phononen im Kristall hin. Die Spektren mit quadratischer Kopplung lassen zwei Lorentzpeaks mit einer Halbwertsbreite von etwa 2ε erkennen, wobei die rechte Flanke der zweiten Komponente in eine lange, strukturlose und intensitätsschwache Bande übergeht. Um genau entscheiden zu können, ob es sich bei den beiden Davydov-Komponenten um Ein- oder Zweiteilchenabsorptionsbereiche handelt, müssten für ε deutlich kleinere Werte verwendet werden. Tatsache bleibt aber, dass die quadratische Exziton-Phonon-Kopplung im 2-Phonon-Bereich die Bindung zwischen dem Exziton und den zwei Phononen derart stärkt, dass zumindest quasigebundene oder sogar gebundene Zustände auftreten. Im 3-Phonon-Bereich, der im Bild E) dargestellt ist, sind zunächst nur vier Lorentzkurven zu sehen. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass jeweils eine Davydov-Komponente so nahe bei der anderen ist, dass diese in der Flanke der einen Komponente fast verschwindet. Dies ist nur möglich, weil eine Komponente deutlich kleiner ist als die andere. Eine Auswertung der Halbwertsbreiten der restlichen Lorentzkurven zeigt, dass diese zwischen 20% und 25% größer sind als die Halbwertsbreiten im exzitonischen Bereich. Dies weist auf quasigebundene Zustände hin. In den Bildern F) bis H) sind die 4- bis 6-Phonon-Bereiche dargestellt. Hier zeigt sich im Fall ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung nur ein Mehrteilchenabsorptionsbereich, der sich mit wachsender Phononenanzahl immer mehr einengt. Von angedeuteten zwei lokalen Maxima (4-Phonon-Bereich) geht es über vier (5-Phonon-Bereich) zu zwei (6-Phonon-Bereich) Maxima, die sich immer mehr annähern. Mit quadratischer Kopplung sind zwei Effekte zu beobachten. Die Annäherung der beiden Davydov-Komponenten geschieht langsamer, so dass im 4-Phonon-Bereich noch beide Komponenten erkennbar sind. Zusätzlich verengt sich die lange strukturlose und intensitätsschwache Bande rechts von den großen Peaks, welche den Mehrteilchenabsorptionsbereich darstellen, mit wachsender Phononenanzahl.

Der Einfluss der Transfermatrixelemente M_1 und M_2 wird in der Abbildung 5.26 auf Seite 236 für das (xx)-Spektrum ohne quadratische Exziton-Phonon-

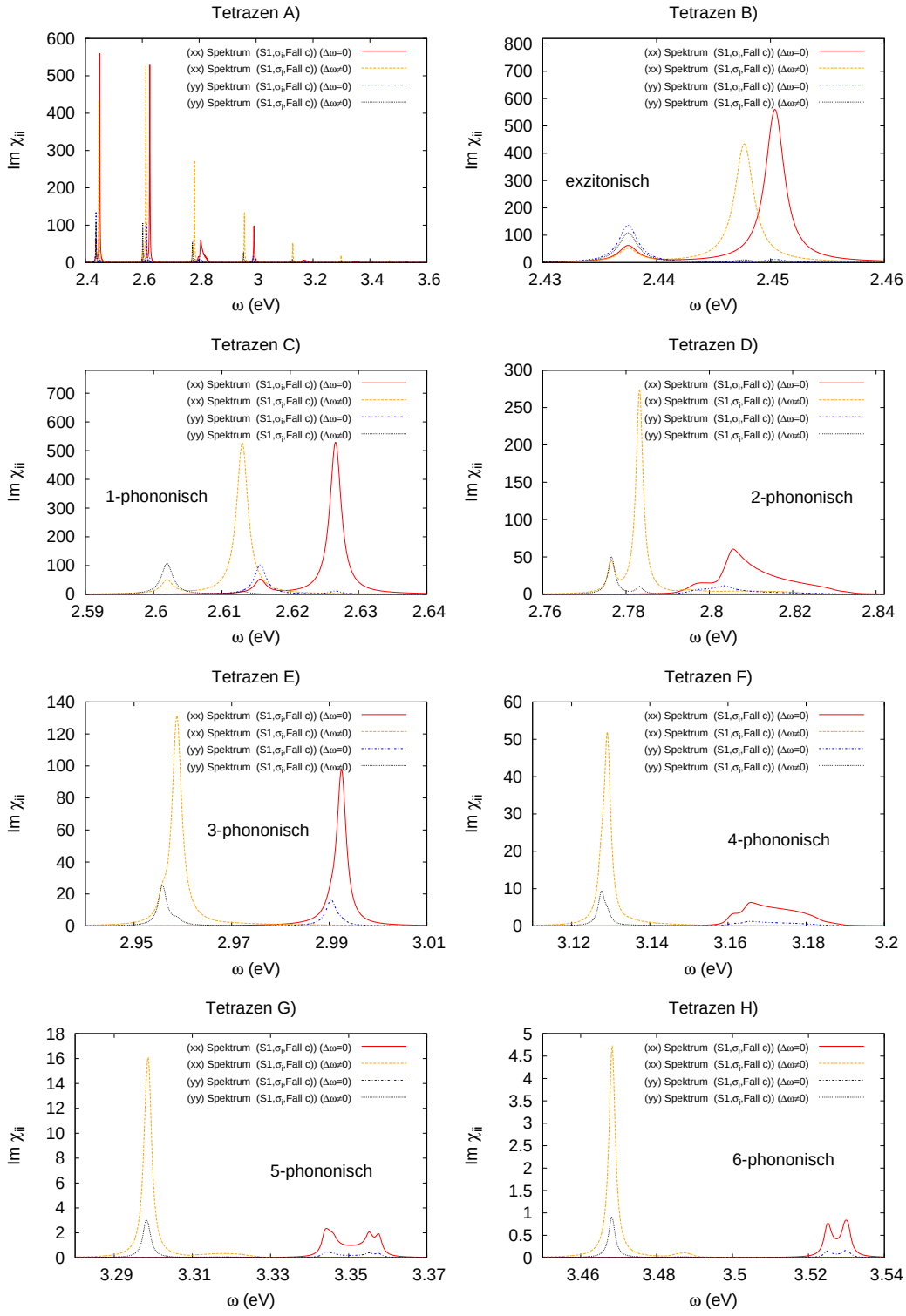


Abbildung 5.25: *(xx)- und (yy)-Absorptionsspektren von Tetrazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1 und MED$_2$ Näherung. Für die exzitonischen Transfermatrixelemente M_1 und M_2 wurde der Fall c) angenommen. Dabei wurde das Modell σ_i mit und ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung verwendet. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

Kopplung untersucht. Die exzitonischen Transfermatrixkombinationen a) und c) sind sich sehr ähnlich, wodurch sich auch nahezu identische Spektren ergeben. Deutlich kleinere Werte liegen im Fall b) vor, wodurch die dazugehörigen Spektren ebenfalls zu niederen Energien verschoben sind. Zusätzlich sind die Intensitäten im exzitonischen und im 1-Phonon-Bereich der beiden Davydov-Komponenten vergleichbar. Für die Kombinationen a) und c) treten dabei deutliche Unterschiede auf und bei der Kombination d) wird eine Komponeten sogar unterdrückt. Da die Kombination d) deutlich größere Transfermatrixelemente enthält als die Fälle a) bis c), sind diese innerhalb eines jeden Phonon-Bereiches deutlich nach rechts zu höheren Energien verschoben. Die lineare Exziton-Phonon-Kopplung ist auch innerhalb der MED_2 Näherung groß genug um ein Frenkel Exziton und ein Phonon zu binden. Überraschenderweise ergeben sich innerhalb dieser Näherung auch im 3-Phonon-Bereich für alle Transfermatrixelementkombinationen quasigebundene Zustände, wobei für den Fall d) eine breitere Lorentzkurve auftritt. Dies deutet darauf hin, dass die Bindung zwischen dem Exziton und den drei Phononen nicht allzu stark ist und zum Beispiel durch Gitterfehler oder Fremdatome leicht auseinander brechen kann. Eine vorhandene quadratische Exziton-Phonon-Kopplung stärkt auch hier die Bindung zwischen dem Frenkel Exziton und den Phononen. Wie bei den Linearen Ketten sorgt diese Kopplung auch hier dafür, dass bei den (yy)-Spektren mindestens ein gebundener Zustand vorhanden ist. In der x-Richtung sieht dies für den 2- und 4-Phonon-Bereich anders aus: Die Abbildung 5.27 auf Seite 237 zeigt in den oberen beiden Bildern den 2-Phonon- und in den unteren beiden den 4-Phonon-Bereich. Rechts sind die (yy)-Spektren und links die (xx)-Spektren mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung für die vier exzitonischen Transfermatrixelementkombinationen. Im Fall d) wird sowohl in x-, als auch y-Richtung jeweils eine Davydov-Komponente nahezu unterdrückt. Im (xx)-Spekturm ist dies die energetisch kleinere Komponente und im (yy)-Spektrum die energetisch größerer Davydov-Komponente. In der Abbildung 5.27 stellt sich im 2-Phonon-Bereich für den Fall d) heraus, dass in x-Richtung die nahezu unterdrückte Komponente einen Peak erzeugt[21] und die zweite Komponente nur mehr als ein großer Mehrteilchenabsorptionsbereich auftritt. In y-Richtung ergibt die erste Komponente einen großen Lorentzpeak mit einer Halbwertsbreite von etwa 2ε, die zweite Komponente stellt wiederum einen energetisch großen, aber sehr intensitätsschwachen Mehrteilchenabsorptionsbereich dar. Im 2-Phonon-Bereich führen die großen Transfer-

[21] Ob es sich dabei um einen Lorentzpeak und somit um einen gebundenen oder quasigebundenen Zustand handelt, kann nicht entschieden werden.

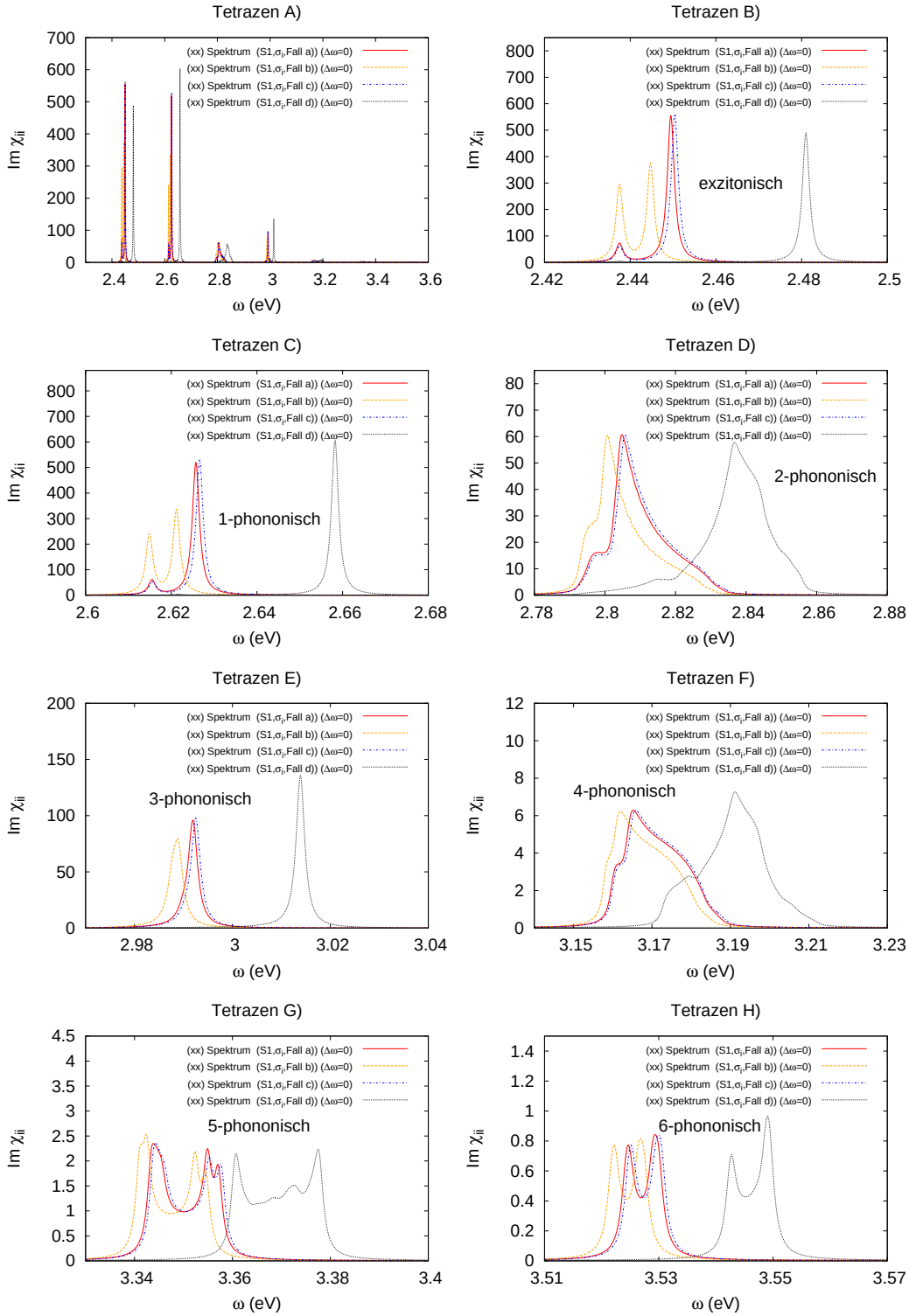


Abbildung 5.26: *(xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Tetrazen in der MED_2 Näherung (S1,σ_i,$\Delta\omega_0 = 0$) für die vier verschiedenen Fälle der exzitonischen Transfermatrixelemente M_i mit $i = 1, 2$. Für die 1. Brillouinzone wurde eine genäherte Rechteckform verwendet. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

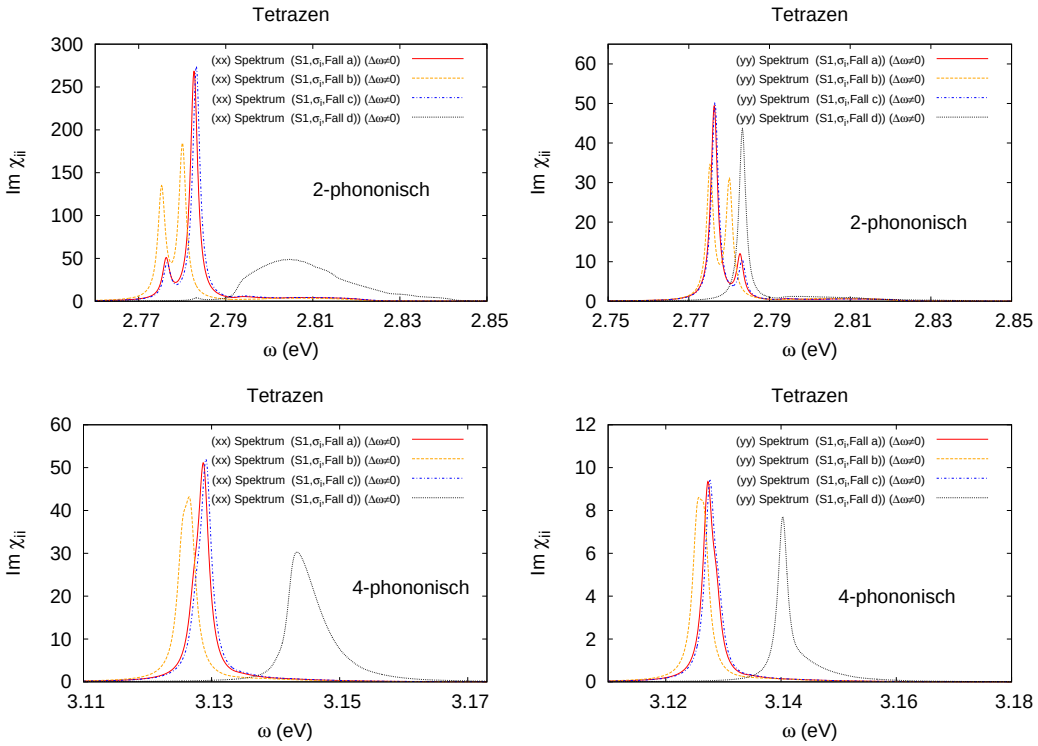


Abbildung 5.27: *Nebeneinander gestellt sind in den* ***oberen zwei Bildern*** *der 2-Phonon-Bereich der (xx)- und (yy)-Spektren und in den* ***unteren beiden Bildern*** *der 4-Phonon-Bereich. Dabei wurde die quadratische Exziton-Phonon-Kopplung berücksichtigt und es ist zu sehen, dass für die exzitonische Transfermatrixkombination d) in den (xx)-Spektren eine andere Situation vorliegt als bei den (yy)-Spektren. Die Verstärkung der Bindung durch die quadratische Kopplung genügt in x-Richtung nicht, um gebundene Zustände zu erzeugen, wie dies in der y-Richtung der Fall ist.*

matrixelemente dazu, dass die energetisch größere Davydov-Komponente nur mehr als Mehrteilchanabsorptionsbereich auftritt und somit eine unabhängige Bewegung vom Frenkel Exziton und den zwei Phononen vorhanden ist. Dies fällt im (yy)-Spektrum nur nicht auf, da diese Komponente nahezu unterdrückt ist. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch im 4-Phonon-Bereich, allerdings lässt sich dabei für die zweite, energetisch größere Davydov-Komponente aufgrund des ausgeprägten lokalen Maximum eine stärkere Bindung zwischen dem Exziton und den vier Phononen erkennen. Die Mehrteilchenabsorptionsbereiche für die drei Fälle a), b) und c) sind bei vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung meist nur als sehr intensitätsschwache und struk-

turlose Banden sichtbar.

Pentazen:

Da Pentazen recht ähnliche Werte hat wie Tetrazen, werden auch in der MED_2 Näherung ähnliche Spektren erwartet. Exemplarisch wird nun die Transfermatrixkombination d) für Pentazen in der Abbildung 5.28 auf der nächsten Seite näher betrachtet. In Bild A) ist das Gesamtspektrum, in Bild B) der exzitonische Bereich und in den Bildern C) bis H) die jeweils phononischen Bereiche dargestellt. Bei solch großen Transfermatrixelementen M_1 und M_2 wird eine Davydov-Komponente unterdrückt. Generell wird in den (yy)-Spektren die energetisch kleinere Komponente dargestellt und die energetisch größere unterdrückt. Bei den (xx)-Spektren ist es umgekehrt, jedoch ist aufgrund der deutlich größeren Intensitäten in diesen Spektren die unterdrückte Komponente leicht sichtbar, wie im exzitonischen Bereich zu erkennen ist. Im 1-Phonon-Bereich sind statt acht nur vier Lorentzprofile mit einer Halbwertsbreite von 2ε zu sehen. In diesem Bereich ist jeweils eine Davydov-Komponente unterdrückt. Im 2-Phonon-Bereich liegt ein ähnliches Bild vor wie bei Tetrazen. Ohne quadratische Kopplung ist eine Unterscheidung zwischen beiden Komponenten nicht mehr möglich, es liegt nur jeweils ein energetisch großer Mehrteilchenabsoprtionsbereich vor. Mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung ist im (xx)-Spektrum zunächst ein kleiner Peak erkennbar, der nahtlos in einen energetisch großen Mehrteilchenabsorptionsbereich mit großer Intensität übergeht. Beim (yy)-Spektrum dagegen ist zunächst ein großer Lorentzpeak sichtbar, dessen rechte Flanke in einen intensitätsschwachen Mehrteilchenabsorptionsbereich übergeht. Im 3-Phonon-Bereich sind erneut nur vier Lorentzprofile erkennbar. Auch hier tritt der gleiche Effekt auf wie beim Tetrazen: im (xx)-Spektrum liegt mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung eine breite Lorentzlinie vor, die auf einen quasigebundenen Zustand hinweist. Dabei handelt es sich um die energetisch größere Davydov-Komponente, denn in x-Richtung wird die energetisch kleinere Komponente unterdrückt. Auch in den anderen Phonon-Bereichen liegt jeweils die gleiche Situation vor wie bei Tetrazen.

In der Abbildung 5.29 auf Seite 240 ist das (yy)- Spektrum ohne vorhandene quadratische Exziton-Phonon-Kopplung für die vier Fälle der exzitonischen Transfermatrixelementkombinationen dargestellt. Der Fall d) wurde bereits angesprochen. Da auch hier die Fälle a) und c) fast vergleichbare Werte haben, ergeben sich auch hier fast die gleichen Spektren. Die Spektren der Kombination b) sind kleiner und liegen somit energetisch vor a) und c). Die Kombination d) weist die größten Werte auf, wodurch die Spektren auch energetisch höher liegen als bei den Fällen a), b) und c). Ab dem 4-Phonon-Bereich kommt es

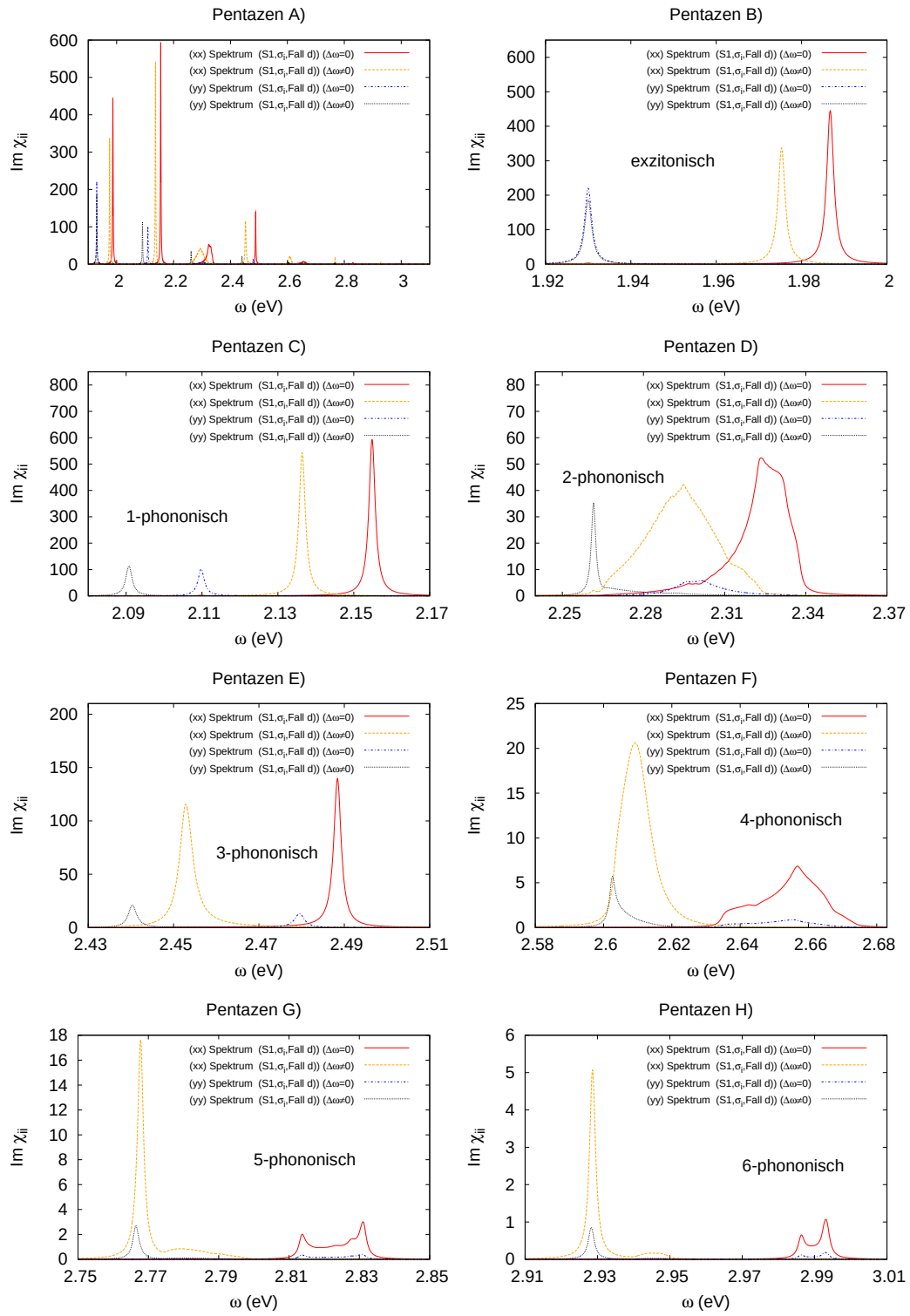


Abbildung 5.28: *(xx)- und (yy)-Absorptionsspektren von Pentazen für das 2d-Modell mit einer internen Phononmode (1M) in der S1 und MED$_2$ Näherung. Für die exzitonischen Transfermatrixelemente M_1 und M_2 wurde der Fall d) angenommen. Dabei wurde das Modell σ_i mit und ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung verwendet. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

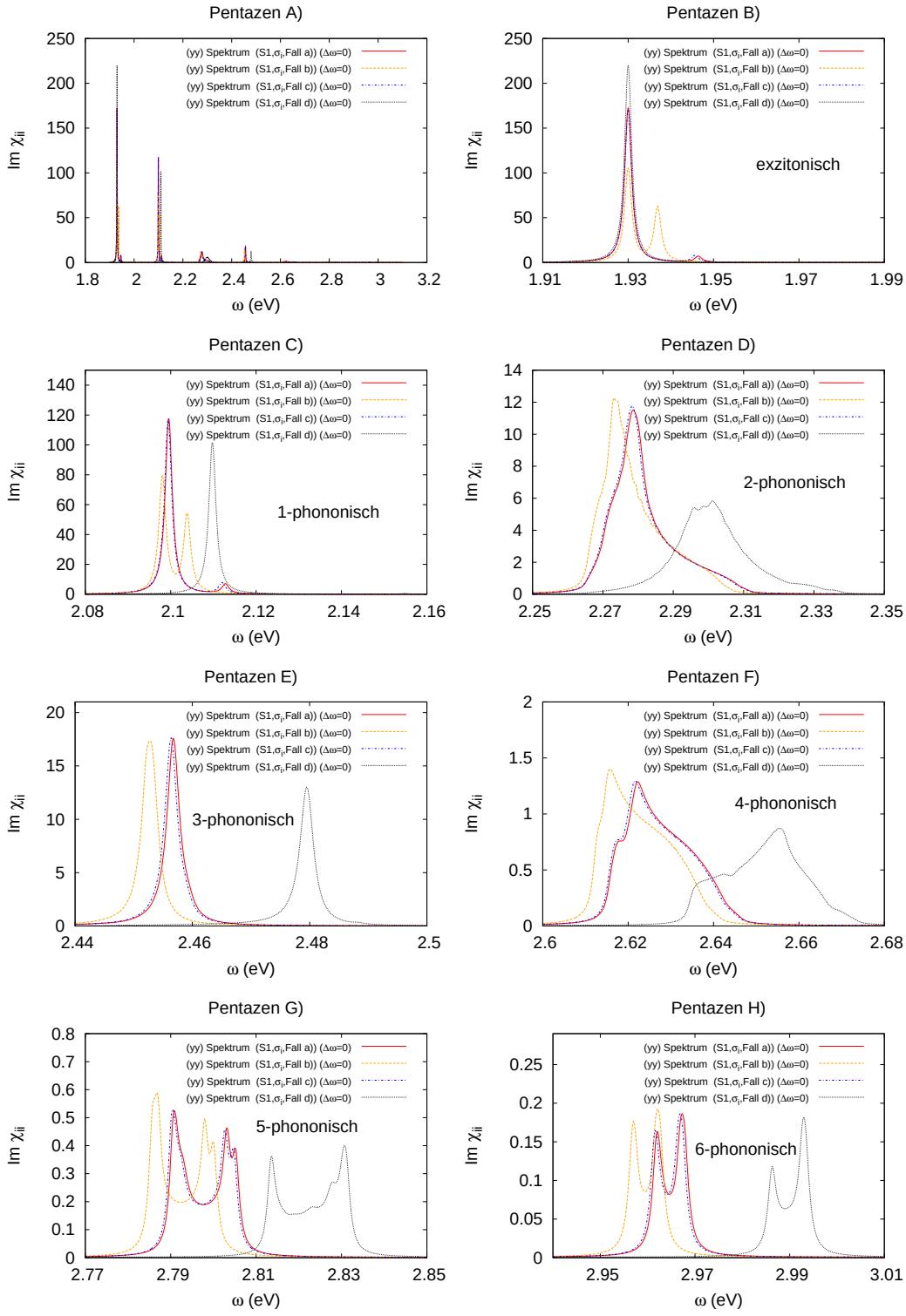


Abbildung 5.29: *(yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen in der MED_2 Näherung ($S1,\sigma_i,\Delta\omega_0 = 0$) für die vier verschiedenen Fälle der exzitonischen Transfermatrixelemente M_i mit $i = 1, 2$. Für die 1. Brillouinzone wurde eine genäherte Rechteckform verwendet. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

bei den Mehrteilchenabsorptionsbereichen der Spektren mit $\Delta\omega_0 = 0$ zu einer Einengung der Absorptionsbereiche mit wachsender Phononenanzahl. Die Einengung tritt auch bei den Spektren mit $\Delta\omega_0 \neq 0$ auf, allerdings erzeugt die quadratische Kopplung jeweils einen Einteilchenabsorptionsbereich, der auf einen gebundenen Zustand hinweist. Somit liegt auch hier das gleiche Bild vor wie beim Tetrazen.

5.1.3.4 $\mathbf{MED_{1/2}}$ Näherung (Mit Exziton Dispersion im 1- und 2-Phonon-Bereich)

Die Rechnungen und Spektren befinden sich in der Arbeit AusDar.

5.1.3.5 Lagenvergleich der OED, $\mathbf{MED_1}$, $\mathbf{MED_2}$ und $\mathbf{MED_{1/2}}$ Näherungen

Abschließend werden die einzelnen Näherungen für jeden Phonon-Bereich miteinander verglichen.

Anthrazen:

In der Abbildung 5.30 auf der nächsten Seite sind die (yy)-Spektren ohne und in der Abbildung 5.31 auf Seite 243 die (xx)-Spektren mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung für die vier Näherungen dargestellt. In Bild A) ist das Gesamtspektrum und in Bild B) der exzitonische Bereich abgebildet. Bei den (yy)-Spektren ist die Position aufgrund der Verschiebung der Spektren auf den niedrigsten exzitonischen Peak gleich; es sind nur minimale Intenstitätsunterschiede bemerkbar. In den entsprechenden (xx)-Spektren treten dagegen in diesem Bereich Verschiebungen auf, die jedoch minimal sind. Im 1-Phonon-Bereich ergeben für $\Delta\omega_0 \neq 0$ alle Näherungen nur Lorentzprofile mit 2ε. Ohne quadratische Kopplung weist nur die MED_1 Näherung auf einen quasigebundenen Zustand hin, bei den anderen Näherungen ergeben sich Lorentzprofile mit einer Halbwertsbreite von 2ε die zu gebundenen Zuständen gehören. Im 2-Phonon-Bereich treten dann doch Unterschiede

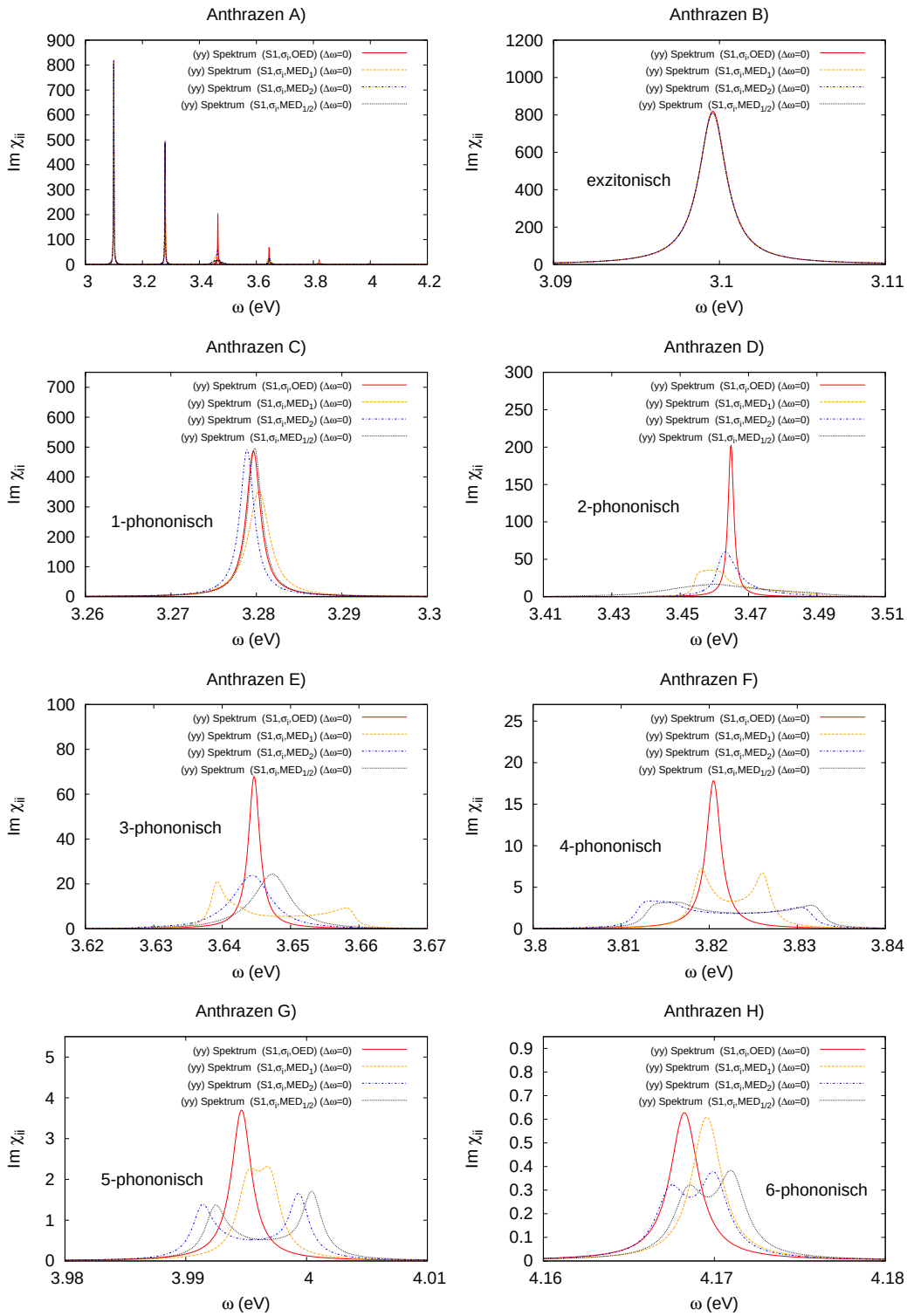


Abbildung 5.30: *Vergleich der Näherungen für die (yy)-Spektren von Anthrazen ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung und einer internen Phononmode (1M). Angewandt wurde das Modell σ_i in der S1 Näherung. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

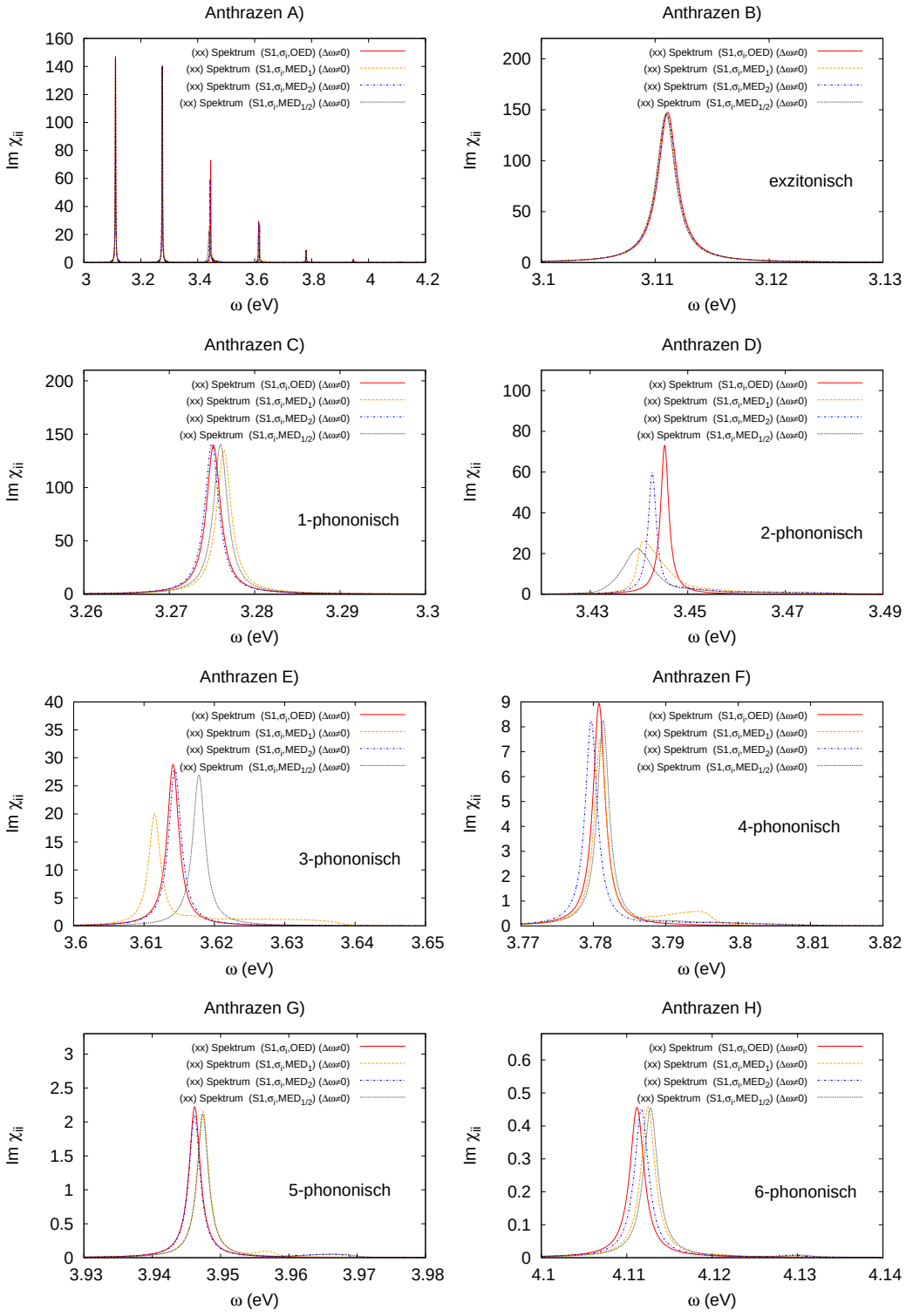


Abbildung 5.31: *Vergleich der Näherungen für die (xx)-Spektren von Anthrazen mit vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung und einer internen Phononmode (1M). Angewandt wurde das Modell σ_i in der S1 Näherung. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

im Kurvenverlauf auf. Während für $\Delta\omega_0 = 0$ die MED_1 und MED_2 Näherungen einen Mehrteilchenabsorptionsbereich mit Struktur beschreiben, ergibt die $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung nur einen breiten, intensitätsschwachen Absorptionsbereich. Eine vorhandene quadratische Kopplung dagegen stärkt die Bindung zwischen dem Exziton und den zwei Phononen. Die MED_1 und $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherungen erzeugen nach wie vor nur einen Mehrteilchenabsorptionsbereich, der aber eine breite Glockenkurve darstellt. Ab dem 3-Phonon-Bereich sind sich die Spektren der MED_2 und $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung sehr ähnlich. Dies bedeutet, dass die Kurvenverläufe selber nicht zu unterscheiden sind, sie sind nur gegeneinander verschoben, wobei die Kurven der $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung gegenüber jenen der MED_2 Näherung zu höheren Energie verschoben sind. Dies gilt ohne und mit vorhandener quadratischer Kopplung. Für $\Delta\omega_0 = 0$ ist ab dem 3-Phonon-Bereich auch die Einengung des vorhandenen Mehrteilchenabsorptionsbereiches gut zu erkennen, wobei man den Eindruck gewinnt, dass die MED_2 und $\mathrm{MED}_{1/2}$ der MED_1 Näherung um einen Bereich hinterher hinkt.

Tetrazen und Pentazen:

In der Abbildung 5.32 auf der nächsten Seite sind für Tetrazen die (xx)-Spektren ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung für die vier Näherungen dargestellt. Für die exzitonischen Transfermatrixelemente M_1 und M_2 wurde die Kombination a) gewählt und für Pentazen die Kombination b). In der Abbildung 5.33 auf Seite 246 ist das (yy)-Spektrum mit quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung zu sehen. Vieles, was bei Anthrazen besprochen wurde, trifft auch auf Tetrazen und Pentazen zu, vor allem bei den betrachteten Kombinationen a), b) und c). Zu beachten ist allerdings, dass nun beide Davydov-Komponenten sowohl im (xx)-, als auch (yy)-Spektrum vorhanden sind. Bei vorhandener quadratischer Kopplung weist meist nur eine Komponente auf einen gebunden Zustand hin, die andere dagegen deutet auf einen quasigebundenen. Zu beachten ist ferner, dass mit wachsender Phononenanzahl die Komponenten immer näher aneinander rücken, so dass nur mehr eine Lorentzlinie auftaucht. In der MED_2 und $\mathrm{MED}_{1/2}$ geschieht dies bereits bei vorhandener quadratischer Kopplung im 3-Phonon-Bereich, bei der MED_1 Näherung erst ab dem 4-Phonon-Bereich. Für $\Delta\omega_0 = 0$ tritt der gleiche Effekt auf wie beim Anthrazen. Ab dem 3-Phonon-Bereich kommt es zu einer Einengung des Mehrteilchenabsorptionsbereiches und man gewinnt den Eindruck, dass die Kurvenverläufe der MED_1 Näherung immer um einen Bereich weiter sind als die Kurven der MED_2 und $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung, deren Kurven sich nur durch einen Energieshift unterscheiden.

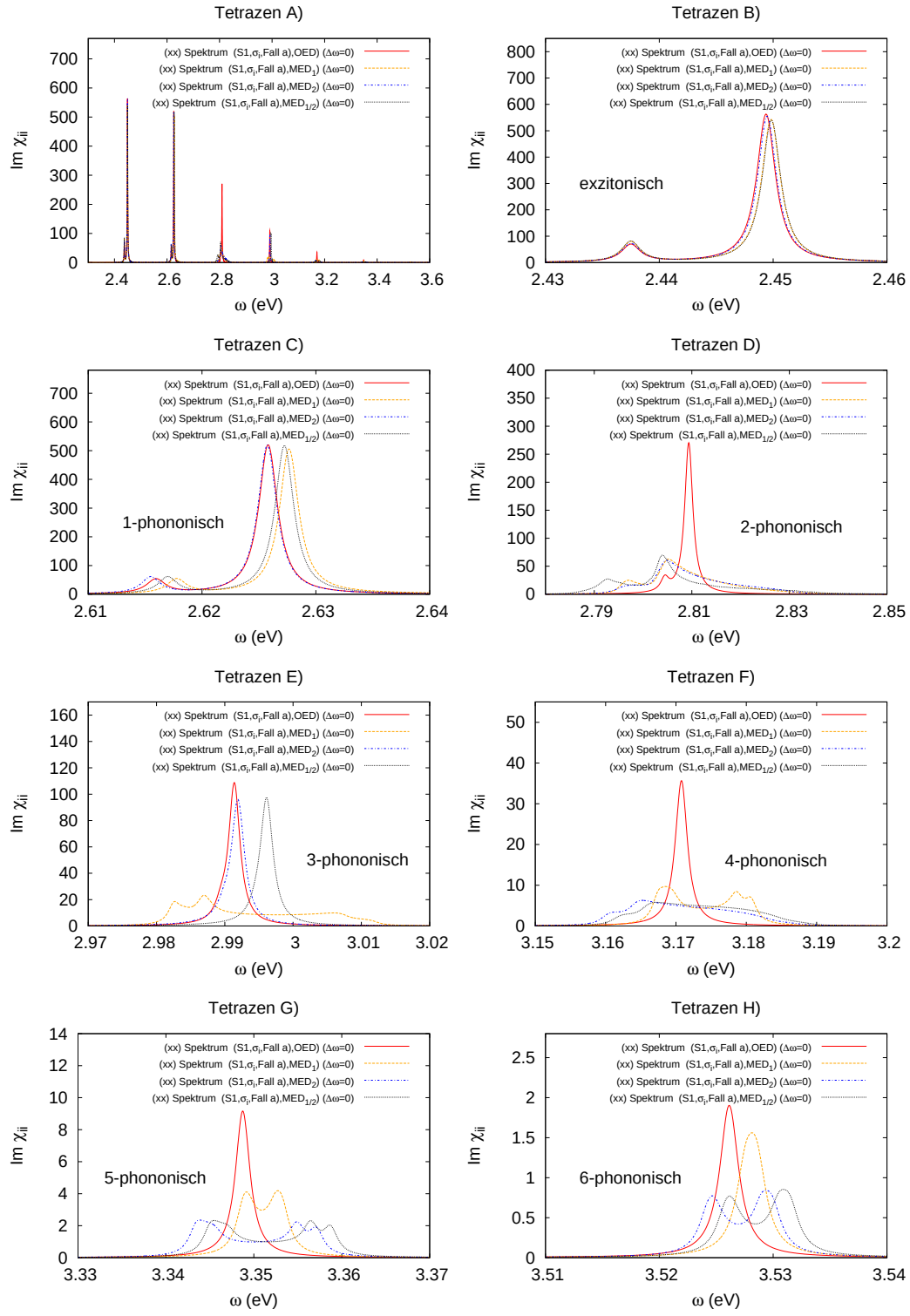


Abbildung 5.32: *Vergleich der Näherungen für die (xx)-Spektren von Tetrazen ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung und einer internen Phononmode (1M). Angewandt wurde das Modell σ_i in der S1 Näherung. Für die exzitonischen Transfermatrixelemente M_1 und M_2 wurde die Kombination a) gewählt. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

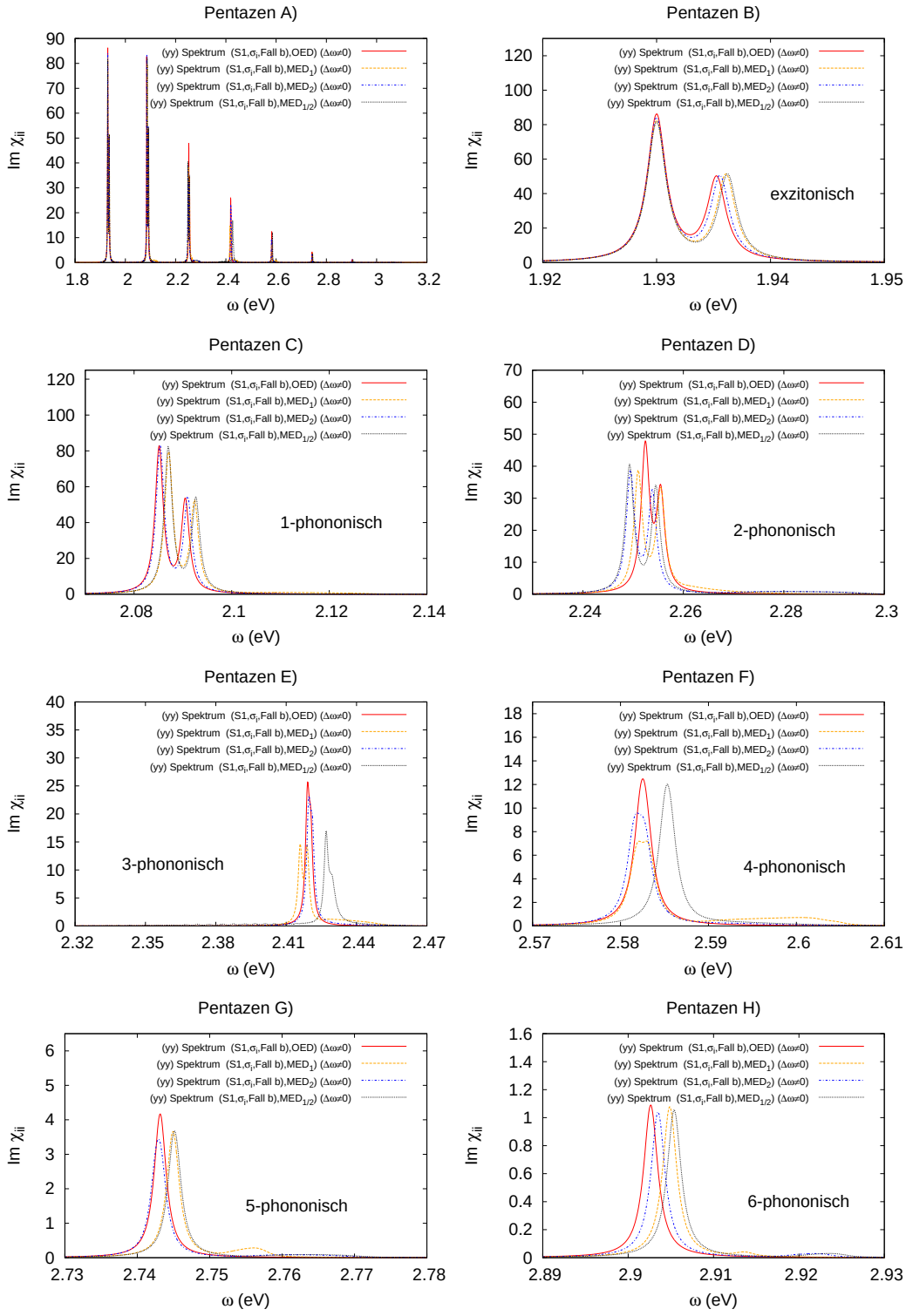


Abbildung 5.33: *Vergleich der Näherungen für die (yy)-Spektren von Pentazen mit vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung und einer internen Phononmode (1M). Angewandt wurde das Modell σ_i in der S1 Näherung. Für die exzitonischen Transfermatrixelemente M_1 und M_2 wurde die Kombination b) gewählt. A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

5.1.4 Berechnung der Spektren mit Exziton-Phonon-Kopplung und den exakten Vertauschungsrelationen (S2)

Die Berechnung der Spektren mit den exakten Vertauschungsrelationen befindet sich in der Arbeit AusDar.

5.2 2-dimensionales Kristallmodell mit zwei intramolekularen Schwingungsmoden

Die Berechnung der Spektren mit zwei verschiedenen internen Phononmoden befindet sich in der Arbeit AusDar.

5.3 Weitere Berechnungen

In der Arbeit AusDar wurden weitere Berechnungen, Herleitungen und Simulationen durchgeführt. An dieser Stelle wird lediglich ein Überblick darüber gegeben:

① 2d-Modell mit einer Schwingungsmode
- Berechnung der Gittersummen mit richtiger 1.Brillouinzone für trikline Kristalle + Spektrenberechnung für S1 und S2
- Spektrum ohne Exziton-Phonon-Kopplung
- S1, Modell σ_i: Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung: $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung
- S2, Modell σ_i: Spektren mit Exziton-Phonon-Kopplung: OED bis $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung
- S1, Modell σ: Spektrum mit Exziton-Phonon-Kopplung: OED bis $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung
- S2, Modell σ: Spektren mit Exziton-Phonon-Kopplung: OED bis $\mathrm{MED}_{1/2}$ Näherung
- Vergleichspektren zwischen Modell σ und σ_i

② 2d-Modell mit zwei Schwingungsmoden

– S1, Modell σ: OD und MD_1 Näherung
– S1, Modell σ_i: OD und MD_1 Näherung

Kapitel 6

Zusammenfassung und Vergleich

Das Hauptziel dieser Arbeit war die vibronischen Spektren von Frenkel Exzitonen für die Polyazenkristalle Anthrazen, Tetrazen und Pentazen in einem 2-dimensionalen Gitter zu berechnen, welches durch die (ab)-Ebene der realen 3-dimensionalen Kristalle modeliert wurde. Desweiteren wurde, neben periodischen Randbedingungen, angenommen, dass sich nur ein Frenkel Exziton im System befinden soll. Die betrachtete (ab)-Ebene kann dabei nur durch Elementarzellen in dieser Ebene aufgebaut werden, in denen sich zwar zwei gleiche Moleküle, aber mit unterschiedlicher Orientierung zueinander befinden. Dementsprechend ist es sinnvoll, das gesamte 2-dimensionale Gitter in zwei Untergitter einzuteilen. Der Transport des Frenkel Exzitons innerhalb der Untergitter wird durch die Transfermatrixelemente W_1 und W_2 beschrieben, der Transport zwischen den Gittern durch M_1 und M_2[1]. Zusätzlich wird berücksichtigt, dass das Translationsgitter der 3-dimensionalen Kristalle im Fall von Anthrazen monoklin (mit der Folge, dass $W_1 = W_2 = W$ und $M_1 = M_2 = M$ ist) und im Fall von Tetrazen und Pentazen triklin ist. Ebenfalls fließt eine dispersionslose, totalsymmetrische intramolekulare Schwingungsmode der Frequenz ω_0 mit ein, die sowohl linear, als auch quadratisch an das Exziton koppelt und erst durch diese Ankopplung an das Exziton mobil sein kann. Dabei gilt für die betrachteten Kristallbeispiele, wie auch generell bei den Molekülkristallen, dass die Energie der intramolekularen Schwingungsmode wesentlich größer ist, als die Transfermatrixelemente des Frenkel Exzitons: $\hbar\omega_0 \gg |M_i|, |W_i|$ mit $i = 1, 2$. Der Gesamthamiltonoperator wurde zuerst kanonisch transformiert um die linearen Kopplungsterme zu eliminieren. Die Transformation der Ope-

[1] Die Transfermatrixelemente M_1 und M_2 wurden direkt mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkung berechnet.

ratoren des Frenkel Exzitons führte dann auf die vibronischen Operatoren, die die Wechselwirkung zwischen der lokalen elektronischen Anregung und der intramolekularen Schwingung am Molekül bestimmen [72]. Die Absorptionsspektren wurden dann im Rahmen der Lineraren Antworttheorie und dem Greensfunktionenformalismus für $T = 0$K berechnet. Dafür sind allerdings die Vertauschungsrelationen zwischen den internen phononischen und den vibronischen Operatoren notwendig. Hierbei wurden in einem ersten Schritt S1 die Rechnungen speziell für diese drei Kristallbeispiele ausgeführt und die vorhandenen Größenverhältnisse ausgenutzt. Bei der Näherung S1 konnten deshalb vereinfachte Vertauschungsrelationen verwendet werden. In einem zweiten Schritt S2 wurde mit den exakten Vertauschungsrelationen gerechnet[2]. Zwar verlängerten sich die Berechnungen dadurch beträchtlich, aber die erhaltenen Spektren können somit auch auf andere Systeme angewandt werden, für die allerdings die grundsätzliche Bedingung $\hbar\omega_0 \gg |J|$ erfüllt sein muss, wobei J das allgemeine, exzitonische Transfermatrixelement darstellt. Diese Beziehung wird benötigt um überhaupt Spektren rechnerisch erhalten zu können. Die zeitliche Ableitung der Greensfunktionen führte auf ein unendlich langes, hierarchisches Gleichungssystem, in dem die phononischen Wellenvektoren nicht nur implizit in den Greensfunktionen, sondern auch explizit in den exzitonischen Dispersionsrelationen auftraten. Dies macht eine exakte, analytische Berechnung unmöglich. Lalov und Zhelyazkov haben gezeigt, wie mit Hilfe der grundsätzlichen Bedingung $\hbar\omega_0 \gg |J|$ das Gleichungssystem der Greensfunktionen behandelt werden kann [35]. Jede Gleichung dieses unendlich langen Systems beschreibt einen Phonon-Bereich, d.h. Gleichung (0) beschreibt den exzitonischen Bereich, Gleichung (1) den 1-Phonon-Bereich, ..., Gleichung (n) den n-Phonon-Bereich usw.. In jeder Gleichung n sind aber einerseits n intramolekulare Schwingungsquanten mit der Energie $n\hbar\omega_0$ vorhanden und andererseits die exzitonische Dispersionsrelation, die aus einer Kosinusfunktion besteht, multipliziert mit dem exzitonischen Transfermatrixelement. Ist vor allem der exzitonische Bereich von Interesse, so können in allen Gleichungen alle Dispersionsrelationen gegenüber $\hbar\omega_0$ vernachlässigt werden. Dies wird als OED Näherung bezeichnet. Interessiert der 1-Phonon-Bereich, so wird in diesem Bereich die exzitonische Dispersionsrelation beibehalten, und in allen anderen Phonon-Bereichen wegen der Bedingung $\hbar\omega_0 \gg |J|$ dagegen vernachlässigt. Dies ist die MED_1 Näherung. Bei der MED_n Näherung wird somit in

[2] Die sich daraus ergebenden Änderungen betreffen nur die Spektren mit vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung, für $\Delta\omega_0 = 0$ müssen die Spektren für S1 und S2 identisch sein.

der Gleichung n des unendlich langen Gleichungssystems für die Greensfunktionen die exzitonische Dispersionsrelation beibehalten und in allen anderen Bereichen vernachlässigt. Diese Vorgehensweise, die Lalov und Zhelyazkov als Erste an wandten, kann somit als dispersiver Ansatz bezeichnet werden. Dieser dispersive Ansatz stellt insgesamt eine Erweiterung und Verbesserung der dynamischen Theorie von Broude, Rashba und Sheka dar [37,40,41,44]. Innerhalb der dynamischen Theorie wurde unter Ausnutzung der Beziehung $\hbar\omega_0 \gg |J|$ gezeigt, dass alle Prozesse, bei denen die Phononenanzahl geändert wird, vernachlässigt werden können. Dadurch wird nur mehr die dynamische Bewegung von stabilen, wechselwirkenden Quasiteilchen erfasst. In jedem Spektrum ist immer ein Zweiteilchen- oder Mehrteilchenabsorptionsbereich vorhanden, der sich aus der unabhängigen Bewegung von Frenkel Exziton und Phonon ergibt. Daneben kann es auch Einteilchenabsorptionsbereiche geben, die auf die gemeinsame Bewegung von Frenkel Exziton und Phonon hinweisen. Mit Hilfe des dynamischen Ansatzes ist es nur möglich den exzitonischen Bereich und einen ausgewählten Phonon-Bereich zu betrachten, aber nicht mehr. Darin liegt ein Vorteil des dispersiven Ansatzes, mit dem man einen ausgewählten Phonon-Bereich ebenso genau betrachten kann wie auch die anderen Phonon-Bereiche. Ein weiterer Vorteil des dispersiven Ansatzes liegt in der Unabhängigkeit von der Kopplungsstärke, wodurch dieser für jeden Kopplungsbereich anwendbar ist.

Um konkrete Aussagen über die Spektren für das 2-dimensionale Modell und deren Ursachen machen zu können, wurden zunächst die Spektren der Einzelmoleküle, dann die der Linearen Ketten und zum Abschluss die des 2-dimensionalen Modells bestimmt. Ausgehend vom 2-dimensionalen Modell wurde ein kartesisches Koordinatensystem (xy) festgelegt, das durch die Übergangsdipolmomente der Moleküle innerhalb der Elementarzelle bestimmt wurde. Die x-Achse ergibt sich dabei durch vektorielle Additon und die y-Achse durch die Subtraktion der beiden Übergangsdipolmomente [56], von denen angenommen wird, dass sie entlang der kurzen M-Achse der Moleküle liegen. Die Spektren wurden zusätzlich so verschoben, dass die kleinste exzitonische Null-Phononlinie genau bei der jeweiligen lokalen Anregungsenergie E_F zum Liegen kommt.

Beim Einzelmolekül ergaben sich in allen Phonon-Bereichen (exzitonischer Bereich = 0-Phonon-Bereich) Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε, die ohne vorhandene quadratische Exziton-Phonon-Kopplung den Abstand ($\hbar$ wurde auf 1 gesetzt) ω_0 haben und mit dieser Kopplung den Abstand $\omega_2 = \omega_0 + \Delta\omega_0$ besitzen. Außer gebundenen Zuständen zwischen Frenkel Exziton und internen Phononen kommt innerhalb dieses Modells auch nichts an-

deres in Frage.

Bei den Linearen Ketten gibt es, sofern das 2-dimensionale Modell betrachtet wird, zwei Möglichkeiten. Zum einen werden nur Ketten betrachtet, bei denen der Transport der lokalen Anregungsenergie innerhalb eines Untergitters erfolgt. Die dazugehörenden exzitonischen Transfermatrixelemente sind W_1 und W_2. Die Übergangsdipolmomente der Frenkel Exzitonen innerhalb der Kette sind folglich alle parallel. Bei den für diese Ketten berechneten Spektren befinden sich die Peaks und Absorptionskurven in den (xx)- und (yy)-Spektren immer an der gleichen Position, allerdings mit unterschiedlicher Intensität. Zum anderen gibt es aber auch Ketten, die aus Molekülen bestehen, die abwechselnd zu den zwei verschiedenen Untergittern gehören. Die dazugehörenden exzitonischen Transfermatrixelemente sind M_1 und M_2, und es treten jeweils abwechselnd die beiden Übergangsdipolmomente auf. Im Spektrum sichtbar wird dadurch die Davydov-Aufspaltung. Für alle drei betrachteten Kristallbeispiele ist eine Davydov-Komponente im (xx)-Spektrum und die andere im (yy)-Spektrum vorhanden. Dies trifft für das 2-dimensionale Modell nur mehr auf Anthrazen zu. Somit existieren verschiedene Absorptionspositionen und auch unterschiedliche Absorptionskurven in den beiden Polarisationsrichtungen. Für die Ketten mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, aber auch für das 2-dimensionale Modell wurden jeweils zwei Modelle benutzt: Im Modell σ wird davon ausgegangen, dass die Kopplung zwischen Exziton und Phonon so groß und/oder das exzitonische Transfermatrixelement so klein ist, dass sich Exziton und Phonon immer im gleichen Untergitter befinden. Im Modell σ_i wird diese Einschränkung aufgehoben. Sowohl für S1 als auch für S2 wurden die OED, MED_1, MED_2 und $\text{MED}_{1/2}$ Spektren bestimmt. Prinzipiell ist die S1 Näherung gegenüber S2 für die betrachteten Kristallbeispiele bei den Linearen Ketten eine gute und vertretbare Näherung. Gröbere Unterschiede in Form von unterschiedlichen Kurvenverläufen traten nur bei sehr großen exzitonischen Transfermatrixelementen auf, wie beim Fall d) für M_1 und M_2 beim Tetrazen und Pentazen und dort auch nur meist im 2- und 3-Phonon-Bereich.

Für die Linearen Ketten mit nur einem Molekül pro Elementarzelle und den exzitonischen Transfermatrixelementen W_1 und W_2 bzw. W ergaben sich innerhalb der benutzten Näherung folgende Resultate:

- OED Näherung: In jedem Phonon-Bereich liegen Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε vor. Der Abstand zwischen den Phonon-Bereichen ist aufgrund des Transfermatrixelements im exzitonischen Bereich größer als ω_0 (Fall $\Delta\omega_0 = 0$) bzw. ω_2 (Fall $\Delta\omega_0 \neq 0$). Die Intensitäten der Lorentzkurven werden mit wachsender Phononenanzahl immer

kleiner.

- MED_1 Näherung: Mit quadratischer Kopplung existiert für die Ketten der hier betrachteten Kristallbeispiele mit den exzitonischen Transfermatrixelementen W_i $(i = 1, 2)$ immer ein Einteilchenabsorptionsbereich, der zu einem gebundenen Zustand gehört und ein Mehrteilchenabsorptionsbereich, der aus der unabhängigen Bewegung von Frenkel Exziton und Phonon herrührt. Ohne quadratische Kopplung existiert für Anthrazen im 1-Phonon-Bereich nur ein quasigebundener Zustand (in Übereinstimmung mit [37]) und für Tetrazen und Pentazen ein gebundener. Die lineare Kopplungskonstante ist so groß, dass für alle drei Kristallbeispiele ein Frenkel Exziton und ein internes Phonon gebunden sind, aber nicht mehr. Dies ist in den höheren Phonon-Bereichen durch das Fehlen von Einteilchenabsorptionsbereichen erkennbar. Ebenfalls auffallend ist mit wachsender Phononenanzahl eine Einengung der Mehrteilchenabsorptionsbereiche. Eine vorhandene quadratische Exziton-Phonon-Kopplung verstärkt folglich die Bindung zwischen den Quasiteilchen.

- MED_2 Näherung: Alle drei Kristallbeispiele weisen im 1-Phonon-Bereich Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε auf und deuten somit auf gebundene Zustände hin. Dies gilt auch für Anthrazen und steht im Widerspruch zu [37] und der MED_1 Näherung. Der 2-Phonon-Bereich ist für $\Delta\omega_0 = 0$ im Vergleich zur MED_1 Näherung etwas breiter und kleiner, die grundsätzlichen Aussagen bleiben aber dieselben. Die lineare Kopplungskonstante reicht aus, um ein Frenkel Exziton und ein internes Phonon zu binden, aber nicht mehr. Eine vorhandene quadratische Exziton-Phonon-Kopplung verstärkt die Bindung zwischen Exziton und Phonon. Da $|W_2| > |W_1|$, sind die Spektren für W_2 gegenüber den Spektren mit W_1 nach rechts zu höheren Energien verschoben.

- $\text{MED}_{1/2}$ Näherung: Im 1-Phonon-Bereich treten genau wie bei der MED_2 Näherung nur Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε auf und weisen somit, auch für Anthrazen, auf gebundene Zustände hin. Für $\Delta\omega_0 = 0$ ist im 2-Phonon-Bereich der Mehrteilchenabsorptionsbereich noch breiter und niedriger geworden. Interessant ist der 3-Phonon-Bereich für $\Delta\omega_0 \neq 0$: Für Tetrazen und Pentazen tritt ein geteilter Mehrteilchenabsorptionsbereich auf mit deutlichen Hinweisen auf einen quasigebundenen Zustand. Ansonsten sind sich die Spektren der $\text{MED}_{1/2}$ und MED_2 Näherung sehr ähnlich.

Für die Linearen Ketten mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und den exzitonischen Transfermatrixelementen M_1 und M_2 für die Fälle a) bis d) bzw. M ergaben sich innerhalb der benutzten Näherungen folgende Ergebnisse:

- OED Näherung: In allen Phonon-Bereichen sind stets nur Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε vorzufinden, die somit auf gebundene Zustände schließen lassen. Deutlich sichtbar sind auch die unterschiedlichen Positionen der Peaks im (xx)- und (yy)-Spektrum innerhalb eines gegebenen Phonon-Bereiches aufgrund der Davydov-Aufspaltung. Mit wachsender Phononenanzahl werden diese Abstände immer kleiner. Im 6-Phonon-Bereich ist von einer Davydov-Aufspaltung nichts mehr zu sehen. Auch der Abstand zwischen den Kurven für $\Delta\omega_0 = 0$ und $\Delta\omega_0 \neq 0$ wird dabei stets größer. Insgesamt sind die Spektren mit vorhandener Exziton-Phonon-Kopplung gegenüber jenen mit $\Delta\omega_0 = 0$ nach links zu kleineren Energien verschoben. Auch die Intensität wird mit wachsender Phononenanzahl immer kleiner. Ebenso zeigt sich, dass die Spektren immer mehr nach rechts zu höheren Energien wandern, wenn der Betrag der exzitonischen Transfermatrixelemente anwächst.

- MED_1 Näherung: Für Anthrazen, mit dem im Vergleich zu W recht kleinen exzitonischen Transfermatrixelement M, ergeben sich im 1-Phonon-Bereich gebundene Zustände. Auch in den anderen Phonon-Bereichen weisen die Absorptionskurven für $\Delta\omega_0 = 0$ stets auf quasigebundene Zustände hin. Mit vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung ist immer ein überragender Einteilchenabsorptionsbereich vorhanden, der durch eine Energielücke von einem recht kleinen, manchmal sogar nicht wahrnehmbaren Mehrteilchenabsorptionsbereich getrennt ist. Natürlich ist auch in der MED_1 Näherung die Davydov-Aufspaltung sichtbar und ebenso die Verkleinerung des Abstandes zwischen den beiden Komponenten, so dass ab dem 5- bzw. 6-Phonon-Bereich keine Aufspaltung mehr bemerkbar ist. Auch für Tetrazen und Pentazen liegen die nahezu gleichen Ergebnisse vor, vorausgesetzt das exzitonische Transfermatrixelement ist klein. Liegt es aber in der Größenordnung des Falles d), so ergeben sich andere Absorptionskurven. Hierbei muss auch zwischen den Polarisationsrichtungen unterschieden werden. Im (xx)-Spektrum ist ohne quadratische Exziton-Phonon-Kopplung im 1-Phonon-Bereich ein quasigebundener oder sogar ein gebunder Zustand vorhanden. Für $\Delta\omega_0 \neq 0$ liegt dagegen ein großer Mehrteilchenabsorptionsbereich vor. Mit wachsender Phononenanzahl ist dann mit vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung sowohl ein Ein- als auch Zweiteilchenabsorptionsbereich erkennbar. Die Lücke zwischen beiden wird immer größer und der

Mehrteilchenabsorptionsbereich verengt sich. Ab dem 3-Phonon-Bereich ist auch für $\Delta\omega_0 = 0$ ein Ein- und ein Zweiteilchenabsorptionsbereich sichtbar, und auch dieser Bereich verengt sich mit wachsender Phononenanzahl immer mehr. Hinzu kommt, dass die Lücke zwischen den Bereichen immer kleiner wird, so dass ab dem 6-Phonon-Bereich der Ein- und verengte Mehrteilchenabsorptionsbereich fast an der gleichen Position sind. Das (yy)-Spektrum dagegen ist unauffällig. Mit quadratischer Kopplung ist in jedem Phonon-Bereich ein Ein- und Zweiteilchenabsorptionsbereich erkennbar, die durch eine Lücke voneinander getrennt sind. Der Mehrteilchenbereich engt sich mit wachsender Phononenanzahl immer mehr ein. Ohne quadratische Kopplung liegt im 1-Phonon-Bereich ein gebundener Zustand vor und im 2-Phonon-Bereich ein quasigebundener. Ab dem 3-Phonon-Bereich ist ebenfalls in jedem Phonon-Bereich ein Ein- und ein Zweiteilchenabsorptionsbereich vorhanden, die durch eine Energielücke voneinander getrennt sind. Mit wachsender Phononenanzahl engt sich der Mehrteilchenabsorptionsbereich ein und gleichzeitig wird der energetische Abstand zwischen den beiden Bereichen ebenfalls immer kleiner.

- MED_2 Näherung: Für Anthrazen ergibt sich im Prinzip die gleiche Konstellation wie in der MED_1 Näherung, nur die Absorptionskurve im 2-Phonon-Bereich ist für $\Delta\omega_0 = 0$ breiter geworden. Auch auf Tetrazen und Pentazen trifft das gleiche zu, vorausgesetzt das exzitonische Transfermatrixelement ist klein. Dennoch ist auch hier für kleine M_i Werte ein Unterschied zwischen dem (xx)- und (yy)-Spektrum erkennbar. Die Bindung der Quasiteilchen ist in y-Richtung stärker als in x-Richtung. Beobachtbar ist dies im Spektrum an den Absorptionskurven, die im (xx)-Spektrum für $\Delta\omega_0 = 0$ breiter sind als im (yy)-Spektrum. Für große Transfermatrixelemente wie im Fall d) ergeben sich nicht nur Unterschiede im Vergleich zu den kleineren Transfermatrixelementen, sondern auch im Blick auf die MED_1 Näherung. Mit quadratischer Kopplung ist in jedem Phonon-Bereich ein Ein- und ein Zweiteilchenbereich sichtbar, allerdings sind die Mehrteilchenbereiche in den (xx)-Spektren erheblich größer als in den (yy)-Spektren. Ohne quadratische Kopplung sind sich die (xx)- und (yy)-Spektren recht ähnlich, allerdings existiert im 2-Phonon-Bereich des (xx)-Spektrums noch ein Einteilchenbereich, der im (yy)-Spektrum nicht vorhanden ist.

- $\text{MED}_{1/2}$ Näherung: Für kleine Transfermatrixelemente ergibt sich kaum ein Unterschied zu den vorherigen Näherungen. Eine Ausnahme bildet wiederum der Fall d) des Tetrazens und Pentazens, wobei vor allem in den

(xx)-Spektren deutliche Veränderungen auftreten. Diese betreffen den 2-, 3- und 4-Phonon-Bereich. Anstelle der Einteilchenbereiche sind hier große Mehrteilchenabsorptionsbereiche sichtbar, die in der MED_2 Näherung in dieser Größe nicht vorhanden waren. Die (yy)-Spektren bleiben davon fast unberührt.

Abschließend wurde das 2-dimensionale Modell behandelt. Auch hier wurden die Modelle σ und σ_i in der S1 Näherung und dem Schritt S2 berechnet mit den Näherungen OED, MED_1, MED_2 und $MED_{1/2}$. Zudem wurden die Spektren von Tetrazen und Pentazen mit einer genäherten rechteckigen, aber auch mit einer sechseckigen 1.Brillouinzone berechnet. Dabei treten, abhängig von der Größe der exzitonischen Transfermatrixelemente M_i ($i = 1, 2$), nur minimalste Verschiebungen und Intensitätsunterschiede auf, die kaum erwähnenswert sind, so dass man zu der Einsicht kommen muss, dass für Tetrazen und Pentazen die rechteckige 1. Brillouinzone eine sehr gute Näherung darstellt. Auch die Modelle σ und σ_i ähneln sich sehr für kleine exzitonische Transfermatrixelemente, obwohl kleinere Verschiebungen und leichte Intensitätsunterschiede auftreten. Diese Intensitätsunterschiede werden allerdings für große Transfermatrixelemente ebenfalls größer, da es zu Umverteilungen kommt. Für das Modell σ_i mit Schritt S2 und einer rechteckigen 1. Brillouinzone ergeben sich die folgenden Ergebnisse:

- OED Näherung: In allen Phonon-Bereichen sind Lorentzkurven mit einer Halbwertsbreite von 2ε zu erkennen. Die beiden Davydov-Komponenten sind für Anthrazen aufgeteilt, eine Komponente erscheint im (xx)- und die andere im (yy)-Spektrum. Bei Tetrazen und Pentazen sind jeweils beide Komponenten sowohl im (xx)- als auch im (yy)-Spektrum vorhanden. Je größer die exzitonischen Transfermatrixelemente M_1 und M_2 sind, desto größer ist auch der Abstand zwischen beiden Komponenten[3]. Dabei wird eine Komponente kleiner und die andere größer, so dass ab einer bestimmten Größe eine Komponente nahezu vollständig unterdrückt wird. Sind beide Komponenten sichtbar, so wird mit wachsender Phononenanzahl der Abstand zwischen beiden Komponenten immer kleiner, so dass letztendlich im Spektrum nur mehr eine Lorentzlinie erkennbar ist.

- MED_1 Näherung: Für Anthrazen liegen im 1-Phonon-Bereich ohne qua-

[3] Für W_1 und W_2 wurde nur jeweils ein Wert verwendet. Somit kann der Abstand der beiden Davydov-Komponenten nur durch die Variation der M_i-Werte verändert werden.

dratische Exziton-Phonon-Kopplung quasigebundene Zustände vor. Die Bindung zwischen den Quasiteilchen ist in x-Richtung stärker als in y-Richtung. Im 2-Phonon-Bereich sind nur Mehrteilchenabsorptionsbereiche vorhanden. Ab dem 3-Phonon-Bereich ist der Zweiteilchenabsorptionsbereich begrenzt durch zwei Lorentzlinien, die relativ nahtlos in den Zweiteilchenbereich übergehen. Mit wachsender Phononenanzahl verengt sich dieser Bereich immer mehr, so dass schließlich im 6-Phonon-Bereich nur mehr zwei Lorentzpeaks vorhanden sind, die sehr nahe beieinander stehen. Mit vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung ist ab dem 3-Phonon-Bereich sowohl im (xx)- als auch im (yy)-Spektrum immer ein Ein- und ein Zweiteilchenabsorptionsbereich vorhanden, die durch eine Energielücke voneinander getrennt sind. Mit wachsender Phononenanzahl engt sich der Zweiteilchenbereich ein, die Lücke bleibt aber nahezu konstant. Im 1-Phonon-Bereich sind in beiden Spektren nur Lorentzlinien mit einer Halbwertsbreite von 2ε vorhanden. Im 2-Phonon-Bereich liegt im (yy)-Spektrum ein Ein- und ein Zweiteilchenbereich vor, im (xx)-Spektrum nur ein Mehrteilchenbereich, dessen Beginn eine Lorentzkurve ist. Somit liegt in y-Richtung ein gebundener Zustand vor und in x-Richtung ein quasigebundener. Für Tetrazen und Pentazen wurden die Spektren bestimmt für vier M_1, M_2 Paare, wobei die Fälle a), b) und c) sehr ähnliche Bilder ergaben. Die Transfermatrixelemente für Fall d) sind besonders groß und liegen in der Größenordnung der W_1, W_2 Werte. Insgesamt existieren im 1-Phonon-Bereich für die Fälle a) bis c) gebundene Zustände und für Fall d) quasigebundene. Eine vorhandene quadratische Kopplung verstärkt auch hier die Bindung zwischen den Quasiteilchen, dennoch muss man speziell für den Fall d) eine Unterscheidung bezüglich der Polarisationsrichtungen vornehmen. In y-Richtung tritt für $\Delta\omega_0 \neq 0$ ein gebundener Zustand auf, für $\Delta\omega_0 = 0$ nur ein quasigebundener. In x-Richtung dagegen liegen nur quasigebundende Zustände vor, wobei mit vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung die Bindung zwischen Exziton und Phonon kleiner ist als ohne diese Kopplung. Ansonsten ergeben sich ab dem 3-Phonon-Bereich nahezu die gleichen Aussagen wie für Anthrazen.

- MED_2 Näherung: Im Prinzip betreffen die Änderungen nur den 2- und 3-Phonon-Bereich, ab dem 4-Phonon-Bereich treten die gleichen Tendenzen auf wie innerhalb der MED_1 Näherung. Die Absorptionskurven im 2-Phonon-Bereich werden für den Fall $\Delta\omega_0 = 0$ breiter und weisen vor allem für Fall d) mehrere lokale Maxima auf. Im 3-Phonon-Bereich dagegen liegen Lorentzkurven vor, die etwas breiter sind als im exzitonischen Fall.

- $MED_{1/2}$ Näherung: Für $\Delta\omega_0 \neq 0$ treten kaum Unterschiede zur MED_2 Näherung auf. Für $\Delta\omega_0 = 0$ werden im 2-Phonon-Bereich die Absorptionskurven nochmals breiter als bei der MED_2 Näherung. Ansonsten sind sich aber die MED_2 und $MED_{1/2}$ Näherung recht ähnlich.

Zusammenfassend kann somit auch für das 2-dimensionale Modell gesagt werden, dass die lineare Exziton-Phonon-Kopplung groß genug ist, um ein Frenkel Exziton und ein Phonon, aber zu klein, um ein Frenkel Exziton und mehrere interne Phononen zu binden. Eine vorhandene quadratische Exziton-Phonon-Kopplung verstärkt die Bindung zwischen den Quasipartikeln, so dass in Abhängigkeit vom Transfermatrixelement und von der Richtung auch in höheren Phonon-Bereichen gebundene und quasigebundene Zustände auftreten können.

In den Abbildungen 6.1 bis 6.4 auf den Seiten 259 bis 262 wurde für Anthrazen und Pentazen (Fall d) mit W_2 und M_2) der Versuch gemacht innerhalb einer Näherung die Spektren für das Einzelmolekül, einer Linearen Kette mit W, einer Linearen Kette mit M und dem 2-dimensionales Modell in einer Bilderserie zu vergleichen. In der Abbildung 6.1 auf der nächsten Seite ist das (xx)-Spektrum von Anthrazen für $\Delta\omega_0 = 0$ innerhalb der MED_1 Näherung dargestellt. Deutlich zu sehen ist, dass die Absorptionskurven des 2d-Modells gegenüber dem Einzelmolekül und den beiden Linearen Ketten zu höheren Energien verschoben sind. Mit wachsender Phononenanzahl verschieben sich aber die Absorptionskurven der Linearen Kette mit zwei Molekülen pro Elementarzelle in Richtung der Kurven des 2d-Modells. In der Abbildung 6.2 auf Seite 260 sind die (yy)-Spektren für $\Delta\omega_0 = 0$ innerhalb der MED_2 Näherung dargestellt. Auch hier zeigen sich die gleichen Verschiebungen wie in der vorhergehenden Abbildung. Betrachtet man den 3- und 4-Phonon-Bereich, so erkennt man deutlich eine Verbreiterung der Absorptionskurven für die linearen Ketten mit M und dem 2d-Modell. Diese Verbreiterung und die Ausbildung von zwei Maxima, eines am Beginn und eines am Ende dieses Bereiches, ist eindeutig auf die zwei Moleküle mit unterschiedlicher Orientierung in der Elementarzelle zurückzuführen. In der Abbildung 6.3 auf Seite 261 sind die (xx)-Spektren für Pentazen (Fall d)) in der MED_2 Näherung mit vorhandener quadratischer Exziton-Phonon-Kopplung dargestellt. Gut erkennbar ist ebenfalls die deutliche Verbreiterung der Absorptionskurven im 2-Phonon-Bereich durch die zwei Moleküle in der Elementarzelle. Für das Einzelmolekül und die Kette mit nur einem Molekül pro Elementarzelle ist in allen Phonon-Bereichen eine Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite von 2ε vorhanden und weist somit auf gebundene Zustände hin. In der Abbildung 6.4 auf Seite 262 sind dann die (yy)-Spektren für Pentazen (Fall d)) in der MED_1 Näherung

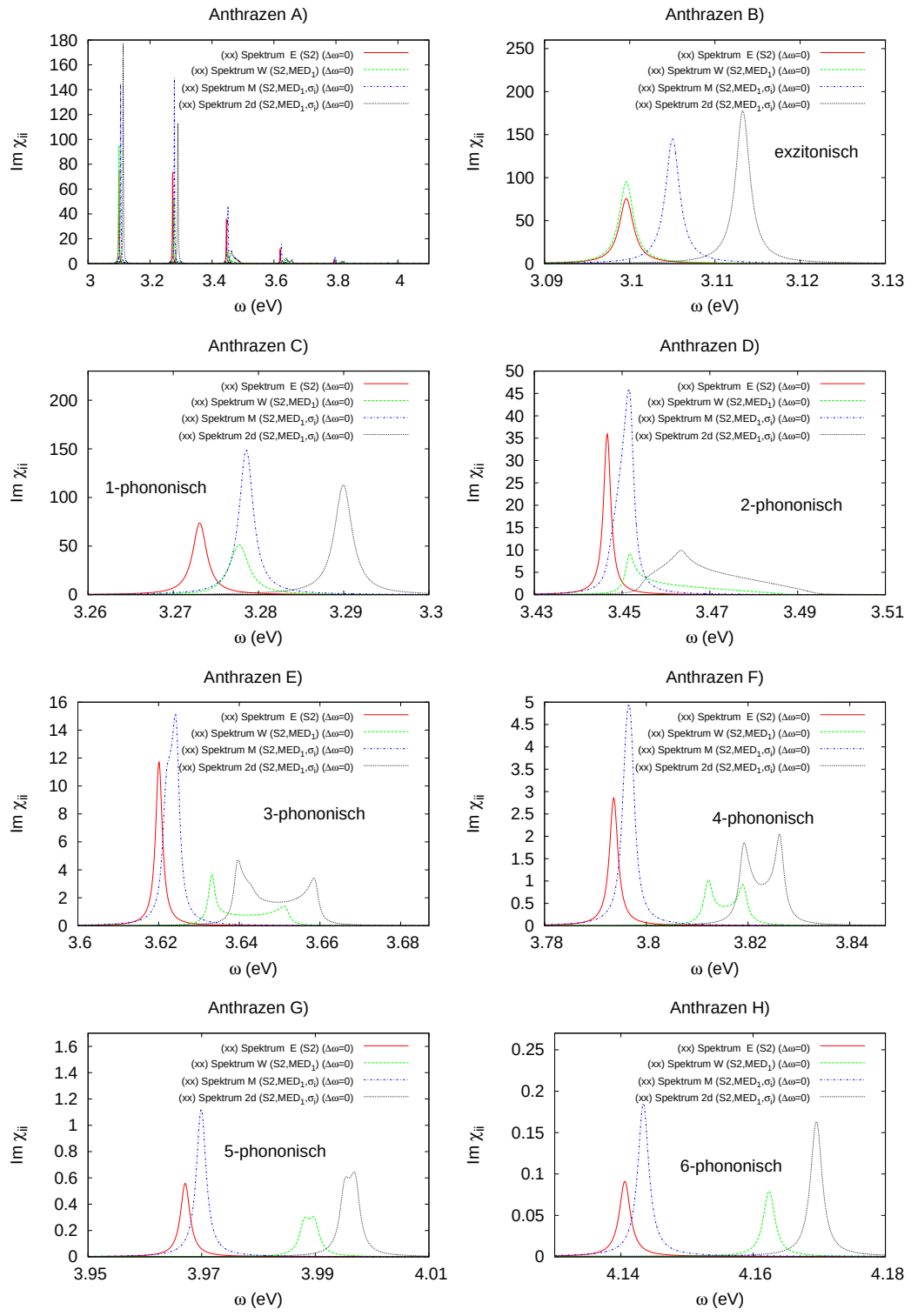


Abbildung 6.1: *(xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Anthrazen in der MED_1 Näherung für $\Delta\omega_0 = 0$ zwischen dem Einzelmolekül (E), der Linearen Kette mit Transfermatrixelement M (1 Molekül pro Elementarzelle), der Linearen Kette mit Transfermatrixelement W (2 Moleküle pro Elementarzelle, Modell σ_i) und dem 2-dimensionalen Modell mit den Transfermatrixelementen M und W (Modell σ_i). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

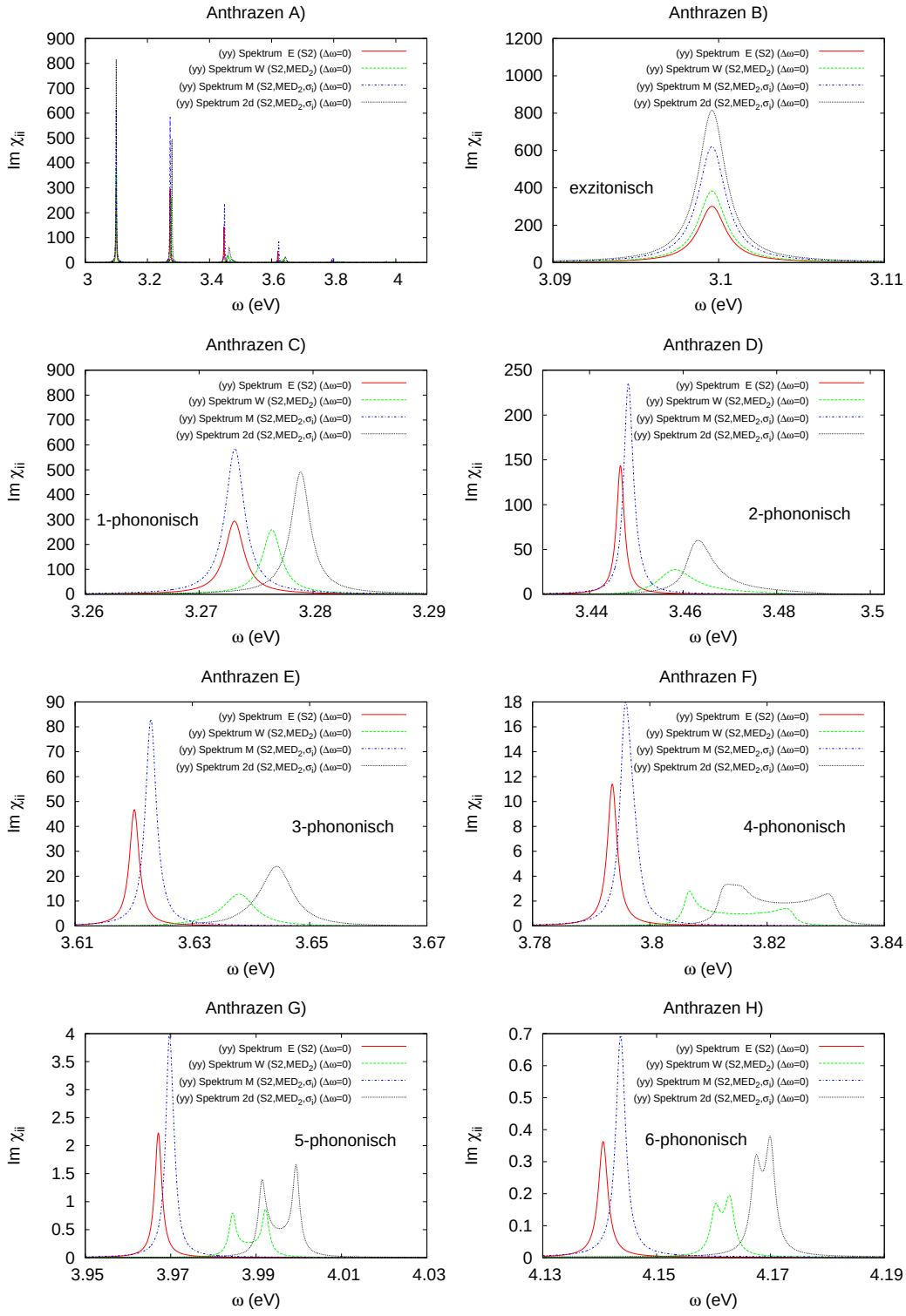


Abbildung 6.2: *(yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Anthrazen in der MED_2 Näherung für $\Delta\omega_0 = 0$ zwischen dem Einzelmolekül (E), der Linearen Kette mit Transfermatrixelement M (1 Molekül pro Elementarzelle), der Linearen Kette mit Transfermatrixelement W (2 Moleküle pro Elementarzelle, Modell σ_i) und dem 2-dimensionalen Modell mit den Transfermatrixelementen M und W (Modell σ_i). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

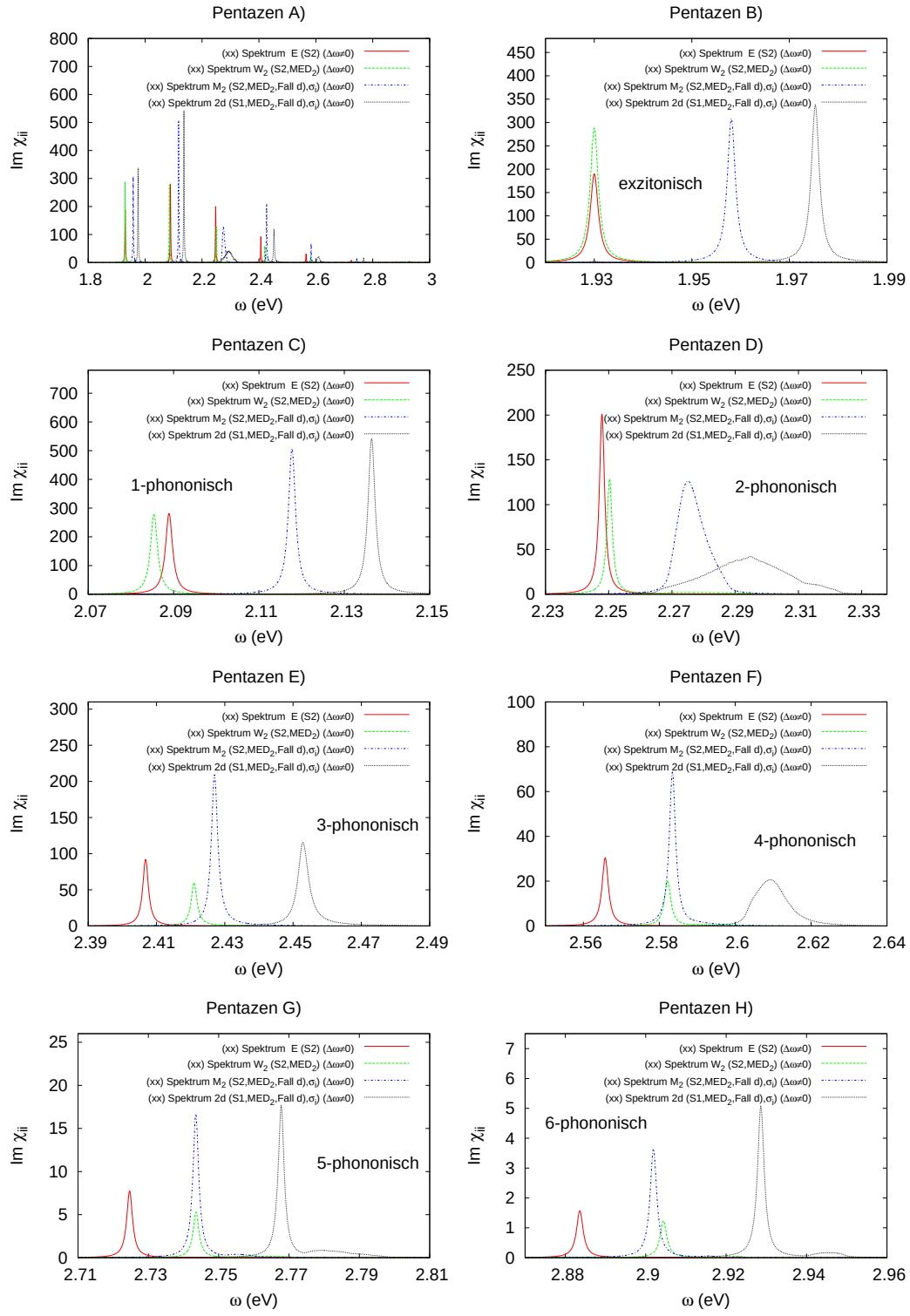


Abbildung 6.3: *(xx)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen in der MED_2 Näherung für $\Delta\omega_0 \neq 0$ zwischen dem Einzelmolekül (E), der Linearen Kette mit Transfermatrixelement M_2 (1 Molekül pro Elementarzelle, Fall d)), der Linearen Kette mit Transfermatrixelement W_2 (2 Moleküle pro Elementarzelle, Modell σ_i) und dem 2-dimensionalen Modell mit den Transfermatrixelementen M_2 und W_2 (Modell σ_i, Fall d)). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

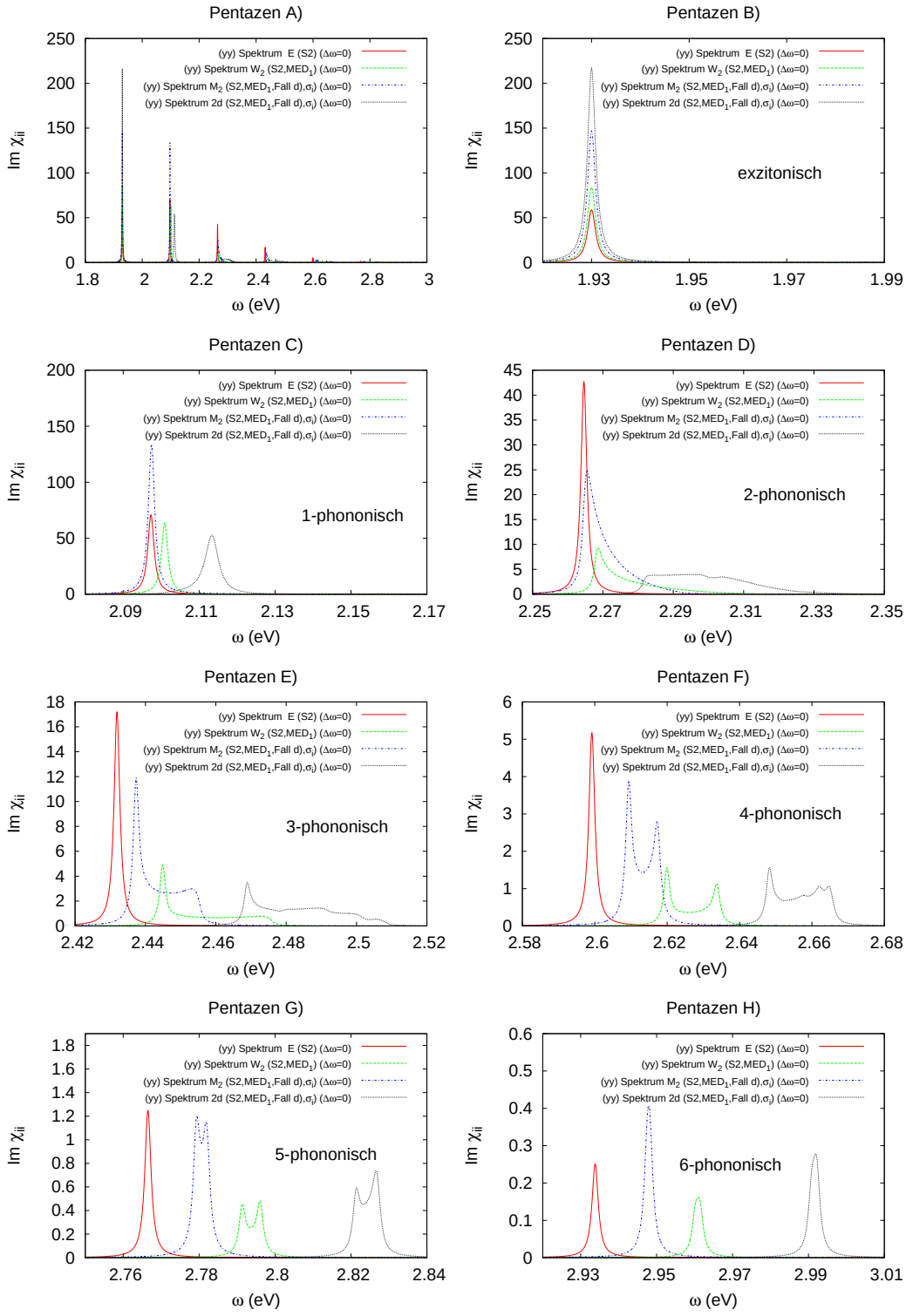


Abbildung 6.4: *(yy)-Absorptionsspektrenvergleich von Pentazen in der MED_1 Näherung für $\Delta\omega_0 = 0$ zwischen dem Einzelmolekül (E), der Linearen Kette mit Transfermatrixelement M_2 (1 Molekül pro Elementarzelle, Fall d)), der Linearen Kette mit Transfermatrixelement W_2 (2 Moleküle pro Elementarzelle, Modell σ_i) und dem 2-dimensionalen Modell mit den Transfermatrixelementen M_2 und W_2 (Modell σ_i, Fall d)). A) allgemeine Struktur der Absorptionsspektren; B) bis H) entsprechender exzitonischer, 1-phononischer bis 6-phononischer Frequenzbereich.*

ohne vorhandene Exziton-Phonon-Kopplung abgebildet. Gut sichtbar ist im exzitonischen Bereich das Zusammenfallen der Lorentzkurven auf die lokale Anregungsenergie $E_F = 1.93\text{eV}$ und das Auseinanderdriften der Absorptionskurven in den einzelnen Phonon-Bereichen aufgrund der verschiedenen exzitonischen Transfermatrixelemente. Im 1-Phonon-Bereich wird auch deutlich, dass für das 2d-Modell nur ein quasigebundener Zustand vorliegen kann, für die anderen Modelle dagegen sind gebundene Zustände vorhanden. Ebenfalls gut sichtbar ist die Größe der Mehrteilchenabsorptionsbereiche im 2- und 3-Phonon-Bereich, wobei der Zweiteilchenbereich des 2d-Modells aufgrund der Transfermatrixelemente W_2 und M_2 am größten ist. Die Einengung der Mehrteilchenabsorptionsbereiche ab dem 4-Phonon-Bereich betrifft alle Modelle gleichermaßen, nur aufgrund der unterschiedlichen energetischen Breiten geschieht dies bei der Linearen Kette mit dem Transfermatrixelement M_2 schneller. Die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle hat keinen Einfluss darauf. Die Einengung ist ein Effekt der gemachten Näherung und zeigt einfach, dass die Dispersionsrelation im 1-Phonon-Bereich auf höhere Phonon-Bereiche (ab dem 6-, bzw. 7-Phonon-Bereich usw.) kaum bis keinen Einfluss hat.

In einem zweiten Schritt wurde eine zusätzliche zweite interne Phononmode der Frequenz ω_1 hinzugenommen, die ebenfalls linear und quadratisch an das Exziton koppelt, selber noch über eine leichte Dispersion verfügt und somit mobil sein kann mit dem Transfermatrixelement $|R|$. Die Berechnung der Spektren wurde durchgeführt für das Einzelmolekül[4], die Linearen Ketten mit einem und mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und dem 2d-Modell. Bei den Ketten und dem 2d-Modell wurde als Näherung wiederum der dispersive Ansatz verwendet. Selbstverständlich wurden alle Spektren (außer für das 2d-Modell) in der S1 Näherung und den exakten Vertauschungsrelationen (S2) berechnet. Dabei wurden für das phononische Transfermatrixelement verschiedene Werte angenommen. Die Ergebnisse für die Ketten und für das 2d-Modell waren immer gleich: Erst wenn das phononische Transfermatrixelement in der Größenordnung des exzitonischen Transfermatrixelements vorliegt, treten deutliche Veränderungen im Spektrum auf, aber nur in den Komplexen eines gegebenen Phonon-Bereiches, in denen mehr ω_1-Phononen vorliegen als

[4] Beim Einzelmolekül wurde für die zweite Phononmode das phononische Transfermatrixelement auf Null gesetzt.

ω_0-Phononen. Nach [48] verfügen die Kristalle Anthrazen, Tetrazen und Pentazen über interne Phononen mit kleiner Dispersion, aber das phononische Transfermatrixelement kommt mit Sicherheit nicht in Nähe der exzitonischen Werte. Folglich kann natürlich die phononische Dispersion getrost gegenüber der exzitonischen vernachlässigt werden [37]. Die berechneten Spektren wurden auf einen Anthrazenkristall mit „realen Werten“ angewandt, um ein vollständiges Spektrum zu erhalten und um es mit [132] vergleichen zu können, da dort nur ein Teilspektrum berechnet wurde. Die Ergebnisse von [132] wurden bestätigt. Darüber hinaus wurde in der hier vorliegenden Arbeit die bisher fehlenden Absorptionsbereiche der Spektren zusätzlich berechnet und dargestellt. Somit konnte auch geklärt werden, welche Zustände für die Absorptionskurven verantwortlich sind.

Wie bereits mehrmals erwähnt, gibt es experimentelle Beweise für den Einfluss von Charge-Transfer Exzitonen im Spektrum. Der nächste Schritt besteht nun daraus auch Charge-Transfer Exzitonen zu berücksichtigen, an die die internen Phononen ebenfalls linear und quadratisch ankoppeln. Zur Vereinfachung kann zunächst angenommen werden, dass die Kopplungskonstante für Elektron und Loch, die ja beim Charge-Transfer Exziton an benachbarten Molekülen positioniert sind, die gleiche ist[5]. Ferner kann in einem ersten Schritt die Kopplung zwischen Frenkel und Charge-Transfer Exziton vernachlässigt werden, in einem zweiten Schritt sollte diese aber ebenfalls berücksichtigt werden. Mit Hilfe des dispersiven Ansatzes könnte man dann die linearen Absorptionsspektren berechnen, die Positionen der Absorptionskurven mit [158] vergleichen und versuchen die Zustände, die hinter den Kurven stehen, zu identifizieren. Dies ist keine leichte Aufgabe, da es beim 2-dimensionalen Modell 12 verschiedene Charge-Transfer Exzitonen gibt.

Ein weiterer Schritt wäre die Beschränkung der Exzitonen im Material aufzuheben. Bisher wurde angenommen, dass nur ein Exziton im System vorhanden ist. Es könnten jedoch zwei oder auch mehrere Exzitonen zugelassen werden. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Exzitonen nur einen boso-

[5] In [196] wird für Anthrazen, Tetrazen und Pentazen berichtet, dass die Kopplung zwischen Loch und intramolekularen Schwingungen deutlich kleiner ist als zwischen Elektron und der Schwingung. Mit größer werdender Kettenlänge konvergieren beide Kopplungsgrößen aber auf den gleichen Wert.

nischen Charakter haben solange die Exzitonendichte vernachlässigbar klein ist [106].

Auch recht interessant sind die Absorptionsspektren der Polyazenkristalle unter äußerem Druck und vor allem die Änderungen die sich dadurch im Spektrum manifestieren. Dieses Thema war nicht nur vor 40 Jahren aktuell [197–201], sondern ist es auch heute noch [202–205][6]. In [204] wird zum Beispiel gezeigt, wie sich die kristalline Struktur von Anthrazen unter einem Druck von bis zu 10 GPa verändert. Die kristallographischen Gitterachsen verkürzen und der Winkel β vergrößert sich, wodurch der Ebenenabstand kleiner wird. Aufgrund der ungleichmäßigen Verkürzung in der a- und b-Richtung im Kristall werden benachbarte Moleküle mit wachsendem Druck immer paralleler. Dies kann in einem Modell derart einfließen, dass die exzitonischen Transfermatrixelemente erhöht und die Übergangsdipolmomente, sowohl vom Betrag, als auch von der Richtung abgeändert werden. Bei Berücksichtigung von Frenkel und Charge-Transfer Exzitonen[7] wäre es interessant zu sehen, wie sich die Absorptionsspektren ändern.

[6] Neben verbesserten und neuen Methoden (zum Beispiel der Benutzung der Dichtefunktionaltheorie in [202]) steht auch eine viel gößere Rechenkapazität zur Verfügung.

[7] Unter dem Druck dürfte sich auch die Mobilität der Charge-Transfer Exzitonen derart erhöhen, dass diese nicht mehr vernachlässigbar ist.

Literaturverzeichnis

[1] M. Bendikov, F. Wudl und D. F. Perepichka.
Tetrathiafulvalenes, Oligoacenenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics
Chemical Review 2004, 104, 4891 - 4945
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[2] R. Rieger und K. Müllen.
Forever Young: polycyclic aromatic hydrocarbons as model cases for structural and optical studies
Journal of Physical Organic Chemistry 2010, 23, 315 - 325
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[3] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey und J. L. Brédas.
Charge Transport in Organic Semiconductors
Chemical Reviews 2007, 107, 926 - 952
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[4] J. E. Anthony.
Functionalized Acenes und Heteroacenes for Organic Electronics
Chemical Reviews 2006, 106, 5028 - 5048
◇ (Zitiert auf den Seiten 1 und 13)

[5] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski und S. R. Marder.
Rylene and Related Diimides for Organic Electronics
Advanced Materials 2011, 23, 268 - 284
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[6] R. Schroeder, L. A. Majewski und M. Grell.
A study of the threshold voltage in pentacene organic field-effect transis-

tors
Applied Physics Letters, Vol. 83, No. 15, 2003
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[7] S. Katsuta, D. Miyagi, H. Yamada, T. Okujima, S. Mori, K. Nakayama und H. Uno.
Synthesis, Properties, and Ambipolar Organic Field-Effect Transistor Performances of Symmetrically Cyanated Pentacene and Naphthacene as Air-Stable Acene Derivatives
Organic Letters (2001), Vol. 13, No. 6, 1454 - 1457
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[8] C. D. Dimitrakopoulos und P. R. L. Malenfant.
Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics
Advanced Materials 2002, 14, No. 2, January 16, 99 - 117
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[9] H. E. Katz, Z. Bao und S. L. Gilat.
Synthetic Chemistry for Ultrapure, Processable, and High-Mobility Organic Transistor Semiconductors
Accounts of Chemical Research Vol. 34, No. 5, 2001, 359 - 369
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[10] K. Ito, T. Suzuki, Y. Sakamoto, D. Kubota, Y. Inoue, F. Sato und S. Tokito.
Oligo(2,6-anthrylene)s: Acene-Oligomer Approach for Organic Field-Effect Transistor
Angewandte Chemie 2003, 115, No. 10
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[11] C.-T. Chien, C.-C. Lin, M. Watanabe, Y.-D. Lin, T.-H. Chao, T.-c-Chiang, X.-H. Huang, Y.-S. Wen, C.-H. Tu, C.-H. Sun und T. J. Chow.
Tetracene-based field-effect transistors using solution processes
Journal of Materials Chemistry 2012, 22, 13070
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[12] Y. Xia, V. Kalihari, C. D. Frisbie, N. K. Oh und J. A. Rogers.
Tetracene air-gap single-crystal field-effect transistors
Applied Physics Letters 90, 162106 (2007)
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[13] S. Katsuta, K. Tanaka, Y. Maruya, S. Mori, S. Masuo, T. Okujima, H. Uno, K.-i. Nakayama und H. Yamada.
Synthesis of pentacene-, tetracene- and anthracene bisimides using double-cyclization reaction mediated by bismuth(III) triflate
Chemical Communications, 2011, 47, 10112 - 10114
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[14] S. F. Nelson, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach und T. N. Jackson.
Temperature-independent transport in high-mobility pentacene transistors
Applied Physics Letters 72, 1854 (1998)
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[15] H. Klauk.
Organic thin-film transistors
Chemical Society Reviews, 2010, 39, 2643 - 2666
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[16] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel und H. von Seggern.
Light-Emitting Field-Effect Transistor Based on a Tetracene Thin Film
Physical Review Letters Vol. 91, No. 15 (2003)
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[17] M. Pope, H. P. Kallmann und P. Magnante.
Electroluminescence in Organic Crystals
The Journal of Chemical Physics 38, 2042 (1963)
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[18] S. A. Odom, S. R. Parkin und J. E. Anthony.
Tetracene Derivatives as Potential Red Emitters for Organic LEDs
Organic Letters (2003), Vol. 5, No. 23, 4245 - 4248
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[19] J. L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil und V. Coropceanu.
Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges
Accounts of Chemical Research Vol. 42, No. 11, Nov. 2009, 1691 - 1699
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[20] Y. Yi, V. Coropceanu und J. L. Brédas.
Exciton-Dissociation and Charge-Recombination Processes in Pentacene/C_{60} Solar Cells: Theoretical Insight into the Impact of

Interface Geometry
Journal of American Chemical Society 2009, 131, 15777 - 15783
◇ (Zitiert auf den Seiten 1 und 2)

[21] A. Rao, M. W. B. Wilson, J. M. Hodgkiss, S. Albert-Seifried, H. Bässler und R. H. Friend.
Exciton Fission and Charge Generation via Triplet Excitons in Pentacene/C_{60} Bilayers
Journal of the American Chemical Society 2010, 132, 12698 - 12703
◇ (Zitiert auf den Seiten 1 und 2)

[22] Z. R. Hong, R. Lessmann, B. Maennig, Q. Huang, K. Harada, M. Riede und K. Leo.
Antenna effects and improved efficiency in multiple heterojunction photovoltaic cells based on pentacene, zinc phthalocyanine, and C_{60}
Journal of Applied Physics 106, 064511 (2009)
◇ (Zitiert auf Seite 1)

[23] P. J. Jadhav, A. Mohanty, J. Sussmann, J. Lee und M. A. Baldo.
Singlet Exciton Fission in Nanostructured Organic Solar Cells
Nano Letters 2011, 11, 1495 - 1498
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[24] B. Ehrler, M. W. B. Wilson, A. Rao, R. H. Friend und N. C. Greenham.
Singlet Exciton Fission-Sensitized Infrared Quantum Dot Solar Cells
Nano Letters 2012, 12, 1053 - 1057
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[25] D. N. Congreve, J. Lee, N. J. Thompson, E. Hontz, S. R. Yost, P. D. Reusswig, M. E. Bahlke, S. Reineke, T. Van Voorhis und M. A. Baldo.
External Quantum Efficiency Above 100% *in a Singlet-Exciton-Fission-Based Organic Photovoltaic Cell*
Science Vol. 340, No. 6130, pp. 334 - 337 (2013)
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[26] P. M. Zimmermann, F. Bell, D. Casanova und M. Head-Gordon.
Mechanism for Singlet Fission in Pentacene and Tetrancene: From Single Exciton to Two Triplets
Journal of the American Society 2011, 133, 19944 - 19952
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[27] J. Burgos, M. Pope, Ch. E. Swenberg und R. R. Alfano.
Heterofission in Pentacene-Doped Tetracene Single Crystals
Physica Status Solidi (b) 83, 249 (1977)
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[28] N. Geacintov, M. Pope und F. Vogel.
Effect of Magnetic Field on the Fluorescence of Tetracene Crystals: Exciton Fission
Physical Review Letters, Vol. 22, No. 12 (1969)
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[29] R. E. Merrifield, P. Avakian und R. P. Groff.
Fission of singlet excitons into pairs of triplet excitons in tetracene crystals
Chemical Physics Letters Vol. 3, No. 6 (1969)
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[30] Z. Birech, M. Schwoerer, T. Schmeiler, J. Pflaum und H. Schwoerer.
Ultrafast dynamics of excitons in tetracene single crystals
The Journal of Chemical Physics 140, 114501 (2014)
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[31] H. Sponer, G. Nordheim, A. L. Sklar und E. Teller.
Analysis of the Near Ultraviolet Electronic Transition of Benzene
The Journal of Chemical Physics 7, 207 (1939)
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[32] D. E. Freeman.
The Ultraviolet Emission Spectrum of Naphthalene Vapor
Journal of Molecular Spectroscopy 6, 305 - 311 (1961)
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[33] R. N. Jones.
The Ultraviolet Absorption Spectra of Anthracene Derivatives
Chemical Reviews, 1947, 41 (2), pp. 353 - 371
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[34] J. Ferguson, L. W. Reeves und W. G. Schneider.
Vapor Absorption Spectra and Oscillator Strengths of Naphtalene, Anthracene, and Pyrene
Canadian Journal of Chemistry, 1957, 35(10): 1117 - 1136, 10.1139/v57-

152
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[35] I. J. Lalov und I. Zhelyazkov.
Vibronic approach in the theory of the excitonic spectra of molecular crystals
Physical Review B 75, 245435 (2007)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 3, 4, 9, 11, 12, 14, 19, 25, 26, 28, 30, 31, 33, 35, 36, 37, 54, 71, 82, 86, 89, 166, 168, 169, 172, 178, 200 und 250)

[36] J. Frenkel.
On the Transformation of Light into Heat in Solids. I
Physical Review Vol. 37, Page 17 (1931)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 8 und 14)

[37] V. L. Broude, E. I. Rashba und E. F. Sheka.
Spectroscopy of molecular excitons
Springer Verlag, Berlin (1985)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 3, 11, 12, 19, 25, 30, 31, 35, 36, 37, 79, 80, 88, 122, 143, 152, 168, 172, 178, 196, 200, 251, 253 und 264)

[38] V. M. Agranovich.
Excitations in organic solids
Oxford Science Publications, Oxford University Press, New York (2009)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 3, 9, 10, 13, 15, 30, 37 und 167)

[39] A. S. Davydov.
Theory of molecular excitons
Plenum Press, New York (1971)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 3, 9, 10, 11, 13, 30, 31, 35, 79, 136, 167, 168 und 169)

[40] E. I. Rashba.
Theory of Vibronic Spectra of Molecular Crystals
Soviet Physics JETP 23, 708 (1966)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 3, 11, 30, 31, 88, 136, 168, 169, 196 und 251)

[41] E. I. Rashba.
Dynamic Theory of Vibronic Spectra of Molecular Crystals
Soviet Physics JETP 27, 292 (1968)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 3, 11, 30, 31, 88, 136, 168, 169, 196 und 251)

[42] M. R. Philpott.
Weak-Coupling Theory of the Vibrational Structure of Molecular Exciton States
The Journal of Chemical Physics 47, 2534 (1967)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 3, 30, 89 und 168)

[43] M. R. Philpott.
Theory of the Coupling of Electronic and Vibrational Excitations in Molecular Crystals and Helical Polymers
The Journal of Chemical Physics 55, 2039 (1971)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 3, 30, 89 und 168)

[44] E. F. Sheka.
Electron-Vibrational Spectra of Molecules and Crystals
Soviet Physics Uspekhi 14, 484 (1972)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 3, 11, 30, 36, 88, 152, 168, 196, 200 und 251)

[45] W. T. Simpson und D. L. Peterson.
Coupling Strength for Resonance Force Transfer of Electronic Energy in Van der Waals Solids
The Journal of Chemical Physics 26, 588 (1957)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 3 und 89)

[46] R. E. Merrifield.
Theory of the Vibrational Structure of Molecular Exciton States
The Journal of Chemical Physics 40, 445 (1964)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2 und 3)

[47] A. Suna.
Green's Function Approach to Exciton-Phonon Interactions
Physical Review Vol. 135, No. 1A, 111 - 123 (1964)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2 und 11)

[48] M. Schwoerer, H. C. Wolf.
Organische Molekulare Festkörper
WILEY-VCH Verlag, Weinheim (2005)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 18, 20, 36, 79, 85, 143, 167 und 264)

[49] D. S. McClure.
Energy Transfer in Molecular Crystals and in Double Molecules
Canadian Journal of Chemistry Vol. 36 (1958)

◇ (Zitiert auf Seite 2)

[50] R. M. Macnab und K. Sauer.
Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of Anthracene, [D10]-Anthracene, and Acridine in n-Alkane Matrices at 4°K
The Journal of Chemical Physics 53, 2805 (1970)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 11, 36, 86 und 172)

[51] J. W. Sidman.
Electronic and Vibrational States of Anthracene
The Journal of Chemical Physics 25, 115 (1956)
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[52] N. J. Kruse und G. J. Small.
Polarized Fluorescence and Absorption Spectra of Tetracene in p-Terphenyl
The Journal of Chemical Physics Vol. 56, No. 6 (1972)
◇ (Zitiert auf Seite 2)

[53] P. Petelenz und M. Slawik, K. Yokoi und M. Zgierski.
Theoretical calculation of the electroabsorption spectra of polyacene crystals
The Journal of Chemical Physics 105, 4427 (1996)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 9, 10, 14, 19, 24, 25, 26, 28, 166 und 167)

[54] M. Pope und C. E. Swenberg.
Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers
Oxford University Press (1999) Second Edition
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 7, 13 und 167)

[55] I. J. Lalov und I. Zhelyazkov.
Vibronic spectra of mixed Frenkel and charge transfer excitons
Physical Review B 74, 035403 (2006)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 4, 9, 12, 14, 30, 31, 166 und 168)

[56] M. Hoffmann, K. Schmidt, T. Fritz, T. Hasche, V. M. Agranovich und K. Leo.
The Lowest Energy Frenkel and Charge-Transfer Excitons in Quasi-One-Dimensional Structures: Application to MePTCDI and PTCDA Crystals
Chemical Physics 258, 73 - 96 (2000)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 3, 17 und 251)

[57] M. Pope, J. Burgos und J. Giachino.
Charge-Transfer Exciton State und Energy Levels in Tetracene Crystals
The Journal of Chemical Physics, Vol. 43, No. 9 (1965)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 9 und 14)

[58] S.-i. Choi, J. Jortner, S. A. Rice und R. Silbey.
Charge-Transfer Exciton States in Aromatic Molecular Crystals
The Journal of Chemical Physics, Vol. 41, No. 11 (1964)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 9 und 14)

[59] J. P. Hernandez und S.-i. Choi.
Optical Absorption by Charge-Transfer Excitons in Linear Molecular Crystals
The Journal of Chemical Physics, Vol. 50, No. 4 (1969)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 9 und 14)

[60] M. Pope und J. Burgos.
Charge-transfer Exciton State and Ionic Energy Levels in Anthracene Crystal
Molecular Crystals. 1966. Vol. 1, pp. 395 - 415
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 10 und 14)

[61] P. J. Bounds und W. Siebrand.
Charge-Transfer Excitons in Anthracene Crystals and their Role in Optical Charge Carrier Generation
Chemical Physics Letters, Vol. 75, No. 3 (1980)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 10 und 14)

[62] P. J. Bounds, P. Petelenz und W. Siebrand.
Charge-Transfer Excitons in Anthracene Crystals. A Theoretical Investigation of their Optical Absorption and Thermal Dissociation
Chemical Physics 63 (1981) 303 - 320, North-Holland Publishing Company
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 10 und 14)

[63] L. Sebastian, G. Weiser und H. Bässler.
Charge Transfer Transitions in Solid Tetracene and Pentacene studied by Electroabsorption
Chemical Physics 61 (1981) 125 - 135, North-Holland Publishing Company

◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 10 und 14)

[64] I. J. Lalov, C. Supritz und P. Reineker.
Vibronic spectra of charge transfer excitons and of mixed charge transfer and Frenkel excitons
Chemical Physics Vol. 332, Issue 1, 108 - 114 (2007)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 14 und 88)

[65] M. H. Henessy, Z. G. Zoos, R. A. Pascal Jr., A. Girlando.
Vibronic structure of PTCDA stacks: the exciton-phonon-charge-transfer dimer
Chemical Physics 245 (1999) 199 - 212
◇ (Zitiert auf den Seiten 2 und 3)

[66] I. J. Lalov, C. Supritz und P. Reineker.
Dynamic theory of vibronic spectra of charge transfer excitons
Chemical Physics Vol. 309, Issues 2-3 (2005) 189 - 199
◇ (Zitiert auf den Seiten 2, 4 und 14)

[67] M. Hoffmann und Z. G. Soos.
Optical absorption spectra of the Holstein molecular crystal for weak and intermediate electronic coupling
Physical Review B 66, 024305 (2002)
◇ (Zitiert auf den Seiten 2 und 3)

[68] D. W. Schlosser und M. R. Philpott.
Singlet excitons in crystalline naphthalene, anthracene, tetracene and pentacene
Chemical Physics 49, 181 (1980)
◇ (Zitiert auf den Seiten 3 und 14)

[69] R. Schuster, M. Knupfer und H. Berger.
Exciton Band Structure of Pentacene Molecular Solids: Breakdown of the Frenkel Exciton Model
Physical Review Letters 98, 037402 (2007)
◇ (Zitiert auf den Seiten 3 und 14)

[70] M. Grobosh, R. Schuster, T. Pichler und M. Knupfer.
Analysis of the anisotropy of excitons in pentacene crystals using reflectivity measurements and electron energy-loss spectroscopy
Physical Reviev B 74, 155202 (2006)

◇ (Zitiert auf Seite 3)

[71] A. S. Davydov und A. A. Serikov.
Vibronic Spectra of Crystals at Arbitrary Shifts of the Atomic Equilibrium Positions in the Molecules
Physica Status Solidi 42, 603 (1970)
◇ (Zitiert auf den Seiten 3, 11, 31, 33, 88, 136 und 169)

[72] A. S. Davydov und A. A. Serikov.
Vibronic spectra of molecular crystals under totally symmetric vibrations
Physica Status Solidi B 44, 127 (1971)
◇ (Zitiert auf den Seiten 3, 11, 31, 33, 88, 136, 169 und 250)

[73] S. R. Forrest.
Ultrathin Organic Films Grown by Molecular Beam Deposition and Related Techniques
Chemical Review 1997, 97, 1793 - 1896
◇ (Zitiert auf Seite 3)

[74] I. J. Lalov und I. Zhelyazkov.
Excitonic and vibronic structure of absorption spectra of Me-PTCDI and PTCDA crystals
Chemical Physics, Vol. 321, Issues 1-2, January 2006, pp. 223 - 231
◇ (Zitiert auf Seite 3)

[75] E. Hädicke und F. Graser.
Structure of Eleven Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) Pigments
Acta Crystallographica (1986). C42, 189 - 195
◇ (Zitiert auf Seite 3)

[76] I. J. Lalov und I. Zhelyazkov.
Excitonic and vibronic spectra of Frenkel excitons in a two-dimensional simple lattice
Chemical Physics 410, 71 - 80 (2013)
◇ (Zitiert auf den Seiten 3, 12, 39 und 82)

[77] I. J. Lalov und I. Zhelyazkov.
Coupling of charge-transfer excitons, Frenkel excitons, and vibrations in a two-dimensional quadratic lattice
Chemical Physics 423, 127 - 134 (2013)
◇ (Zitiert auf den Seiten 3, 12 und 82)

[78] T. Hartmann, Ch. Warns, I. J. Lalov und P. Reineker
Dynamics of Frenkel Excitons in 2-Dimensional Molecular Crystals
Journal of Luminescence 169, Part B (2016) 616 - 621
◇ (Zitiert auf den Seiten 3, 12 und 39)

[79] I. J. Lalov, T. Hartmann und P. Reineker.
Vibronic spectra of Frenkel excitons in a 2-dimensional polyacene lattice
to be puplished
◇ (Zitiert auf den Seiten 3, 12 und 39)

[80] I. J. Lalov, C. Warns und P. Reineker.
Model of mixed Frenkel and charge-transfer excitons in donor-acceptor molecular crystals: investigation of vibronic spectra
New Journal of Physics 10, 085006 (2008)
◇ (Zitiert auf den Seiten 3, 10, 12, 14 und 89)

[81] I. J. Lalov, C. Supritz und P. Reineker.
Vibronic spectra of charge-transfer excitons in donor-acceptor molecular crystals
Chemical Physics Vol. 352, Issues 1-3 (2008) 1 - 10
◇ (Zitiert auf den Seiten 3, 12 und 89)

[82] H. A. Kramers und G. H. Wannier.
Statistics of a Two-Dimensional Ferromagnet. Part I
Physical Review Vol. 60 (1941)
◇ (Zitiert auf Seite 4)

[83] L. Onsager.
Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition
Physical Review Vol. 65, No. 3 and 4 (1944)
◇ (Zitiert auf Seite 4)

[84] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus.
Electronic structure of chiral graphene tubules
Applied Physics Letters 60, 2204 (1992)
◇ (Zitiert auf Seite 4)

[85] A. K. Geim.
Graphene: Status and Prospects

Science Vol. 324, 19. June 2009
◇ (Zitiert auf Seite 4)

[86] W. Yang, K. R. Ratinac, S. P. Ringer, P. Thordarson, J. J. Gooding und F. Braet.
Carbon Nanomaterials in Biosensors: Should You Use Nanotubes or Graphene
Angewandte Chemie Int. Ed. 2010, 49, 2114 - 2138
◇ (Zitiert auf Seite 4)

[87] J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz und P. Bäuerle.
Synthese der ersten vollständig α-konjugierten makrocyclischen Oligothiophene: Cyclo[n]thiophene mit einstellbaren Hohlräumen im Nanometerregime
Angewandte Chemie 2000, 112, Nr. 19, 3623 - 3628
◇ (Zitiert auf Seite 4)

[88] F. Zhang, G. Götz, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley und P. Bäuerle.
Riesige Cyclo[n]thiophene mit ausgedehnter π-Konjugation
Angewandte Chemie 2009, 121, 6758 - 6762
◇ (Zitiert auf Seite 4)

[89] M. Bednarz, P. Reineker, E. Mena-Osteritz und P. Bäuerle.
Theoretical study of the size confinement effect in linear π-conjugated oligomers
Chemical Physics 342 (2007) 191 - 200
◇ (Zitiert auf Seite 4)

[90] M. Bednarz, P. Reineker, E. Mena-Osteritz und P. Bäuerle.
Optical absorption spectra of linear and cyclic thiophenes-selection rules manifestation
Journal of Luminescence 110 (2004) 225 - 231
◇ (Zitiert auf Seite 4)

[91] C.-Qi Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen und P. Bäuerle.
Functionalized 3D Oligothiophene Dendrons and Dendrimers - Novel Macromolecules for Organic Electronics
Angewandte Chemie 2007, 119, 1709 - 1713
◇ (Zitiert auf Seite 4)

[92] T. Hartmann.
Optische und elektronische Eigenschaften von Dendrimeren an Oberflächen
Diplomarbeit, Universität Ulm, 2008
◇ (Zitiert auf Seite 4)

[93] M. Hoffmann.
Frenkel und Charge-Transfer Excitons in Quasi-One-Dimensional Molecular Crystals with Strong Intermolecular Orbital Overlap
Dissertation, Dresden (2000)
◇ (Zitiert auf den Seiten 10 und 17)

[94] Ch. E. Mortimer.
Chemie, Das Basiswissen der Chemie
Georg Thieme Verlag Stuttgart New York 1987, 5. Auflage
◇ (Zitiert auf Seite 7)

[95] V. C. Sinclair, J. M. Robertson und A. McL. Mathieson.
The Crystal and Molecular Structure of Anthracene. II. Structure Investigation by the Triple Fourier Series Mehtod
Acta Crystallographica (1950) 3, 251
◇ (Zitiert auf den Seiten 7 und 13)

[96] D. W. J. Cruickshank.
A Detailed Refinement of the Crystal and Molecular Structure of Anthracene
Acta Crystallographica (1956) 9, 915
◇ (Zitiert auf Seite 7)

[97] J. M. Robertson.
The Crystalline Structure of Anthracene. Quantitative X-Ray-Investigation
Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, Vol. 140, Nr. 840 (Apr. 1, 1933), pp. 79 - 98
http://www.jstor.org/stable/95896
Zuletzt gesichtet: 29.08.2015
◇ (Zitiert auf Seite 7)

[98] L. Pauling.

The Nature of the Chemical Bond
Cornell University Press, 1960, third edition
◇ (Zitiert auf Seite 7)

[99] P. Reineker.
Exakte Behandlung der kohärenten und inkohärenten Exzitonenbewegung und ihr Einfluß auf die Linienform der optischen und Spinresonanz
Dissertation, Universtität Stuttgart (1970)
◇ (Zitiert auf den Seiten 7, 8, 20 und 166)

[100] V. I. Baranov und A. N. Solov'ev.
Calculation and Analysis of the Excited States and Fine Structure of Vibronic Spectra of Anthracene, Anthracene-d_{10}, and Tetracene
Optics and Spectroscopy, Vol. 96, No. 3, 2004, pp. 335 - 343
Translated from Optika i Spektroskopiya, Vol. 96, No. 3, 2004, pp. 380 - 387
◇ (Zitiert auf Seite 7)

[101] M. Dierksen und S. Grimme.
Density functional calculations of the vibronic structure of electronic absorption spectra
Journal of Chemical Physics, Vol. 120, No. 8 (2004)
◇ (Zitiert auf Seite 7)

[102] I. A. Fedorov, Y. N. Zhuravlev und V. P. Berveno.
Electronic structure and chemical bond in naphthalene and anthracene
Physical Chemistry Chemical Physics 2011, 13, 5679 - 5686
◇ (Zitiert auf Seite 7)

[103] J. Franck und E. Teller.
Migration and Photochemical Action of Excitation Energy in Crystals
Journal of Chemical Physics, Vol. 6 (1938)
◇ (Zitiert auf den Seiten 7 und 10)

[104] D. W. Schlosser und M. R. Philpott.
Energy transfer in molecular crystals: Nondipolar Coulomb exciton transfer interactions in crystalline naphtalene und anthracene
The Journal of Chemical Physics 77, 1969 (1982)
◇ (Zitiert auf den Seiten 8, 14, 78 und 166)

[105] L. B. Clark und M. R. Philpott.
Anisotropy of the Singlet Transitions of Crystalline Anthracene
The Journal of Chemical Physics Vol. 53, No. 10 (1970)
◇ (Zitiert auf Seite 8)

[106] H. Haken.
Quantenfeldtheorie des Festkörpers.
B.G.Teubner Stuttgart 1993, 2. Auflage
◇ (Zitiert auf den Seiten 8, 9, 20, 30, 32 und 265)

[107] G. Czycholl.
Theoretische Festkörperphysik
Springer Verlag Berlin Heidelberg (2008) 3., aktualisierte Auflage
◇ (Zitiert auf den Seiten 8, 16, 32, 101 und 166)

[108] R. E. Merrifield.
Exciton Multiplicities
The Journal of Chemical Physics 23, 402 (1955)
◇ (Zitiert auf den Seiten 8 und 166)

[109] H. Haken und P. Reineker.
The Coupled Coherent and Incoherent Motion of Excitons and its Influence on the Line Shape of Optical Absorption
Zeitschrift für Physik 249, 253 - 268 (1972)
◇ (Zitiert auf Seite 8)

[110] H. Haken und G. Strobl.
An Exactly Solvable Model for Coherent and Incoherent Exciton Motion
Zeitschrift für Physik 262, 135 - 148 (1973)
◇ (Zitiert auf den Seiten 8 und 166)

[111] V. M. Kenkre und P. Reineker.
Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates (Springer Tracts in Modern Physics)
Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1982
◇ (Zitiert auf Seite 8)

[112] H. Sternlicht und H. M. McConnell.
Paramagnetic Excitons in Molecular Crystals
Journal of Chemical Physics, Vol. 35, No. 5 (1961)
◇ (Zitiert auf den Seiten 8 und 166)

[113] V. May und O. Kühn.
Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems
WILEY-VCH Berlin (2000) 1. Auflage
◇ (Zitiert auf den Seiten 8, 20, 32 und 166)

[114] R. E. Merrifield.
Ionized States in a One-Dimensional Molecular Crystal
The Journal of Chemical Physics 34, 1835 (1961)
◇ (Zitiert auf Seite 9)

[115] P. Petelenz und V. H. Smith Jr..
Theoretical Interpretation of the Electroabsorption Spectrum of the Anthracene Crystal
Chemical Physics 131 (1989) 409 - 421, North-Holland, Amsterdam
◇ (Zitiert auf Seite 9)

[116] R. M. Hochstrasser und J. D. Whiteman.
Exciton Band Structure and Properties of a Real Linear Chain in a Molecular Crystal
The Journal of Chemical Physics, Vol. 56, No. 12 (1972)
◇ (Zitiert auf den Seiten 9, 84 und 141)

[117] R. Schmidberger und H. C. Wolf.
ESR of Triplet Excitons i 1.4 Dibromo-Naphtalene Linear Excitons
Chemical Physics Letters Vol. 16, No. 2 (1972)
◇ (Zitiert auf Seite 9)

[118] P. Petelenz und M. Slawik.
Two-dimensional model of charge transfer excitons in polyacene crystals
Chemical Physics 157, 169 - 182 (1991)
◇ (Zitiert auf den Seiten 9 und 14)

[119] M. Slawik und P. Petelenz.
Theoretical interpretation of the electroabsorption spectra of polyacene crystals. I. Role of Frenkel states
The Journal of Chemical Physics 107, 7114 (1997)
◇ (Zitiert auf den Seiten 9 und 14)

[120] M. Slawik und P. Petelenz.
Theoretical interpretation of the electroabsorption spectra of polyacene

crystals. II. Charge-transfer states
The Journal of Chemical Physics 111, 7576 (1999)
◇ (Zitiert auf den Seiten 9 und 14)

[121] P. J. Bounds, W. Siebrand, I. Eisenstein, R. W. Munn und P. Petelenz.
Calculation and spectoscopic assignment of charge-transfer states in solid anthracene, tetracene and pentacene
Chemical Physics 95 (1985) 197 - 212, North-Holland, Amsterdam
◇ (Zitiert auf Seite 10)

[122] C. Supritz.
Energietransport und optische Absorption in Nanostrukturen
Dissertation, Universität Ulm (2007)
http://vts.uni-ulm.de/doc.asp?id=6085
Zuletzt gesichtet: 29.08.2015
◇ (Zitiert auf den Seiten 8, 10, 20 und 88)

[123] I. J. Lalov und I. Zhelyazkov
Model of Excitonic and Vibronic Spectra of a PTCDA Crystal
Chemical Physics Research Journal, Vol. 1, Number 2/3, pp. 75 - 92, (2006)
◇ (Zitiert auf Seite 10)

[124] K. Schmidt.
Quantum confinement in linear molecular chains with strong mixing of Frenkel and charge-transfer excitons
Physics Letters A 293 (2002) 83 - 92
◇ (Zitiert auf Seite 10)

[125] K. Schmidt.
Electronic excited states in quasi-one-dimensional organic solids with strong coupling of Frenkel and charge-transfer excitons
Dissertation, TU Dresden, Institut für Angewandte Photophysik (2002)
http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:swb:14-1048602425703-44009
Zuletzt gesichtet: 29.08.2015
◇ (Zitiert auf Seite 10)

[126] N. W. Ashcroft und D. N. Mervin.
Festkörperphysik
Oldenbourg Verlag München Wien (2007), 3., verbesserte Auflage
◇ (Zitiert auf den Seiten 10, 12, 14, 16, 19 und 85)

[127] R. Gross und A. Marx.
Festkörperphysik
Oldenbourg Verlag München (2012)
◇ (Zitiert auf den Seiten 10, 12, 14, 16, 19 und 85)

[128] J. M. Hollas.
Moderne Methoden in der Spektroskopie
Vieweg Verlag Braunschweig/Wiesbaden (1995)
◇ (Zitiert auf den Seiten 10 und 32)

[129] P. Atkins und R. Friedmann.
Molecular Quantum Mechanics (Fifth edition)
Oxford University Press (2011)
◇ (Zitiert auf den Seiten 10 und 32)

[130] R. B. Campbell und J. M. Robertson.
The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene and pentacene
Acta Crystallographica 15, 289 (1962)
◇ (Zitiert auf den Seiten 9, 13, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 und 167)

[131] R. W. Munn und R. Silbey.
Theory of exciton transport with quadratic exciton-phonon coupling
The Journal of Chemical Physics 68, 2439 (1978)
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 30, 31, 136 und 168)

[132] I. J. Lalov und I. Zhelyazkov.
Combination bands in vibronic spectra of molecular crystals
Chemical Physics 352, 185 - 196 (2008)
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 82 und 264)

[133] J. Bernard, M. Orrit, J. M. Turlet und Ph. Kottis.
Pure electronic, vibronic, and two-particle surface excitons on the anthracene crystal. II. Experimental study and analysis of the (0,1) region
The Journal of Chemical Physics 78, 2857 (1983)
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 36 und 172)

[134] M. Orrit, J. Bernard, J. M. Turlet und Ph. Kottis.
Pure electronic, vibronic, and two-particle surface excitons on the anthracene crystal. I. General theoretical basis, experimental study, and

analysis of the (0,0) region
The Journal of Chemical Physics 78, 2847 (1983)
◇ (Zitiert auf Seite 11)

[135] J. Klafter und J. Jortner.
Some features of two-particle exciton-phonon excitations in molecular crystals
Chemical Physics 47, 25 - 48 (1980)
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 36, 86 und 172)

[136] F. Schwabl.
Quantenmechanik für Fortgeschrittene (QM II)
Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (2005) 4. Auflage
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 32, 37 und 173)

[137] W. Nolting.
Grundkurs der theoretischen Physik Band 7: Viel-Teilchen-Theorie
Vieweg-Verlag (1990) 4. Auflage
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 37 und 173)

[138] R. Kubo.
Statistical-mechanical theory of irreversible processes
Journal of the Physical Society of Japan, 12, 570 - 586 (1957)
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 37 und 173)

[139] G. Rickayzen.
Greens's functions and Condensed Matter
Academic Press (1980)
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 37 und 173)

[140] K. Elk und W. Gasser.
Die Methode der Greenschen Funktionen in der Festkörperphysik
Akademie-Verlag Berlin (1979)
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 37 und 173)

[141] W. Gasser, E. Heiner und E. Elk.
Greensche Funktionen in Festkörper- und Vielteiclchenphysik
WILEY-VCH (2001) 1. Auflage
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 37, 38 und 173)

[142] J. Jäckle.

Einführung in die Transporttheorie
Vieweg-Verlag (1978)
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 37 und 173)

[143] L. D. Landau und E. M. Lifshitz.
Statistische Physik Teil 1
Lehrbuch der Theoretischen Physik: Band V
Akademie Verlag Berlin 1987
◇ (Zitiert auf den Seiten 11, 37 und 173)

[144] C. Kittel.
Einführung in die Festkörperphysik
Oldenbourg Verlag, München Wien (1991), 9., verbesserte Auflage
◇ (Zitiert auf den Seiten 12, 14, 16, 79, 167 und 168)

[145] K. Kopitzki.
Einführung in die Festkörperphysik
b. G. Teubner Stuttgart (1993), 3., durchgesehene Auflage
◇ (Zitiert auf den Seiten 12, 14 und 16)

[146] J. M. Robertson, V. C. Sinclair und J. Trotter.
The Crystal and Molecular Structure of Tetracene
Acta Crystallographica 14, 697 (1961)
◇ (Zitiert auf den Seiten 13, 22 und 167)

[147] R. B. Campbell, J. M. Robertson und J. Trotter.
The Crystal and Molecular Structure of Pentacene
Acta Crystallographica 14, 705 (1961)
◇ (Zitiert auf den Seiten 13, 18, 19, 20, 22 und 167)

[148] D. P. Craig und S. H. Walmsley.
Excitons in Molecular Crystals
W. A. Benjamin, New York (1968)
◇ (Zitiert auf den Seiten 13, 79 und 167)

[149] R. S. Knox.
Theory of Excitons
Academic Press New York (1963)
◇ (Zitiert auf den Seiten 13, 79 und 167)

[150] M. R. Philpott.

Dipole Davydov Splittings in Crystalline Anthracene, Tetracene, Naphthalen, and Phenanthrene
The Journal of Chemical Physics 50, 5117 (1969)
◇ (Zitiert auf den Seiten 13, 79 und 167)

[151] P. Cudazzo, F. Sottile, A. Rubio und M. Gatti.
Exciton dispersion in molecular solids
Journal of Physics: Condensed Matter 27 (2015) 113204
◇ (Zitiert auf Seite 14)

[152] L. Sebastian, G. Weiser, G. Peter und H. Bässler.
Charge-Transfer transitions in crystalline anthracene and their role in photoconductivity
Chemical Physics 75 (1983) 103 - 114
◇ (Zitiert auf Seite 14)

[153] Q. Yang, M. Muntwiler und X.-Y. Zhu.
Charge transfer excitons and image potential states on organic semiconductor surfaces
Physical Review B 80, 115214 (2009)
◇ (Zitiert auf Seite 14)

[154] X.-Y. Zhu, Q. Yang und M. Muntwiler.
Charge-Transfer Excitons at Organic Semiconductor Surfaces and Interfaces
Accounts of chemical research 42, 17779 (2009)
◇ (Zitiert auf Seite 14)

[155] B. Petelenz, P. Petelenz, H. F. Shurvell und V. H. Smith Jr.
Reconsideration of the electroabsorption spectra of the tetracene and pentacene crystals
Chemical Physics 119 (1988) 25 - 39
◇ (Zitiert auf Seite 14)

[156] M. L. Tiago, J. E. Northrup und S. G. Louie.
Ab initio calculation of the electronic and optical properties of solid pentacene
Physical Review B 67, 115212 (2003)
◇ (Zitiert auf Seite 14)

[157] H. Yamagata, J. Norton, E. Hontz, Y. Olivier, D. Beljonne, J. L. Brédas,

R. J. Silbey und F. C. Spano.
The nature of singlet excitons in oligoacene molecular crystals
The Journal of Chemical Physics 134, 204703 (2011)
◇ (Zitiert auf Seite 14)

[158] C. Warns, I. Lalov und P. Reineker.
Coupling of Frenkel excitons, charge transfer excitons and vibrations in linear absorption spectra of polyacene crystals
Physics Procedia 13, 33 (2011) (Proc. of DPC'10)
◇ (Zitiert auf den Seiten 14, 17, 19, 24, 25, 26, 28, 191 und 264)

[159] A. P. Langner.
Wachstum und optische Anregung in dünnen Tetracenfilmen auf einkristallinen Oberflächen
Dissertation Bonn (2005)
◇ (Zitiert auf Seite 13)

[160] I. J. Lalov, C. Supritz und P. Reineker.
Vibronic spectra of charge transfer excitons and of mixed charge transfer and Frenkel excitons
Journal of Luminescence Vol. 122 - 123, pp. 399 - 401 (2007)
◇ (Zitiert auf Seite 14)

[161] C. Warns, I. Lalov und P. Reineker.
Donor-acceptor molecular aggregates: Vibronic spectra of mixed Frenkel and charge-transfer excitons
Journal of Luminescence Vol. 129, 1840 - 1844 (2009)
◇ (Zitiert auf Seite 14)

[162] I. J. Lalov und I. Zhelyazkov.
Frenkel Excitons–Charge-Transfer Excitons–Phonon Coupling in One-Component Molecular Crystals
Bulgarian Journal of Physics 38, 85 (2011)
◇ (Zitiert auf Seite 14)

[163] R. E. Merrifield.
Propagation of Electronic Excitation in Insulating Crystals
The Journal of Chemical Physics, Vol. 28, No. 4, 647 (1958)
◇ (Zitiert auf den Seiten 14, 78 und 166)

[164] J. Niemax.

Tetracen - Kristallzucht und elektronischer Transport
Dissertation, Universtität Stuttgart (2005)
http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2005/2234
Zuletzt gesichtet: 29.08.2015
◇ (Zitiert auf den Seiten 15 und 167)

[165] H. Jex.
Vorlesungsmitschrieb Grundlagen V: Festkörperphysik
WS 1994\95
◇ (Zitiert auf den Seiten 15, 16 und 167)

[166] K. Hummer, P. Puschnig und C. Ambrosch-Draxl.
Lowest Optical Excitations in Molecular Crystals: Bound Excitons versus Free Electron-Hole Pairs in Anthracene
Physical Review Letters Vol. 92, No. 14 (2004)
◇ (Zitiert auf Seite 18)

[167] M. Henzler und W. Göpel.
Oberflächenphysik des Festkörpers
B. G. Teubner Stuttgart 1994, 2. durchgesehende Auflage
◇ (Zitiert auf Seite 19)

[168] M. Hoffmann.
Skript zur Vorlesung Organische Halbleiter
Skript zur Vorlesung Organische Halbleiter, Dresden (2006)
http://pprs1.phy.tu-dresden.de/~mi-hoffm/Pdf/ScriptOrgHL06.pdf
Zuletzt gesichtet: 29.08.2015
◇ (Zitiert auf Seite 20)

[169] H. Haken.
Die Theorie des Exzitons im festen Körper
Fortschritte der Physik 6, 271 - 334 (1958)
◇ (Zitiert auf Seite 20)

[170] P. Reineker, M. Schulz und B. M. Schulz.
Theoretische Physik II: Elektrodynamik
WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim (2006)
◇ (Zitiert auf Seite 20)

[171] R. Silbey.
Electronic Energy Transfer in Molecular Crystals

Annual Reviw of Physical Chemistry 27: 203 - 223 (1976)
◇ (Zitiert auf den Seiten 30 und 168)

[172] R. Silbey und R. W. Munn.
General theory of electronic transport in molecular crystals. I. Local linear electron-phonon coupling
The Journal of Chemical Physics 72, 2763 (1980)
◇ (Zitiert auf den Seiten 30, 31 und 168)

[173] E. Bright Wilson, Jr., J. C. Decius und P. C. Cross.
Molecular Vibrations
The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra
Dover Publications, Inc. New York 1980
◇ (Zitiert auf den Seiten 30 und 168)

[174] I. V. Hertel und C. -P. Schulz.
Atome, Moleküle und optische Physik 2
Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik
Springer Verlag Berlin Heidelberg 2010
◇ (Zitiert auf Seite 32)

[175] M. Wagner.
Unitary Transformations in Solid State Physics
North-Holland Physics Publishing (1986)
◇ (Zitiert auf den Seiten 31, 32, 136 und 169)

[176] I. G. Lang und Y. A. Firsov.
Kinetic theory of semiconductors with low mobility
Soviet Physics JETP, 16, 1301 - 1312 (1963)
◇ (Zitiert auf Seite 31)

[177] T. D. Lee, F. E. Low und D. Pines.
The motion of slow electrons in a polar crystal.
Physical Review, 90, 297 - 302, (1953)
◇ (Zitiert auf Seite 31)

[178] E. Schmutzer.
Grundlagen der Theoretischen Physik (Teil III)
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1991), 2., durchgesehene Auflage in vier Teilen
◇ (Zitiert auf Seite 32)

[179] F. Schwabl.
Quantenmechanik
Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1993) 4. Auflage
◇ (Zitiert auf Seite 32)

[180] E. Rebhan.
Theoretische Physik II
Spektrum Akademischer Verlag (2005) 1.Auflage
◇ (Zitiert auf Seite 32)

[181] R. P. Feynman.
An Operator Calculus Having Applications in Quantum Electrodynamics
Physical Review, Vol. 84, No. 1 (1951)
◇ (Zitiert auf Seite 32)

[182] A. Engelmann.
Energietransport und optische Absorption von Dendrimeren
Dissertation, Ulm (2000)
◇ (Zitiert auf den Seiten 37, 82 und 173)

[183] P. Reineker, A. Engelmann und V. I. Yudson.
Excitons in dendrimers: optical absorption and energy transport
Journal of Luminescence 94-95 (2001) pp. 203 - 206
◇ (Zitiert auf den Seiten 37, 82 und 173)

[184] H. Haken und W. Schottky.
Allgemeine optische Auswahlregeln in periodischen Kristallgittern
Zeitschrift für Physik, Bd. 144, S. 91 - 107 (1956)
◇ (Zitiert auf den Seiten 84, 87 und 141)

[185] M. R. Philpott und J. W. Lee.
Some remarks on the calculation and use of retarded and static dipole sums in molecular exciton theory
The Journal of Chemical Physics, Vol. 58, No. 2 (1973)
◇ (Zitiert auf den Seiten 84 und 141)

[186] G. W. Robinson.
Electronic and Vibrational Excitons in Molecular Crystals
Annual Review of Physical Chemistry, Vol. 21: 429 - 474 (1970)
DOI 10.1146/annurev.pc.21.100170.002241

◇ (Zitiert auf den Seiten 84, 85 und 141)

[187] Y. B. Levinson und E. I. Rashba.
Electron-phonon and exciton-phonon bound states
Report on Progress in Physics 36, 1499 - 1564 (1973)
◇ (Zitiert auf Seite 88)

[188] A. Witkowski und W. Moffitt.
Electronic Spectra of Dimers: Derivation of the Fundamental Vibronic Equation
The Journal of Chemical Physics, Vol. 33, No. 3 (1960)
◇ (Zitiert auf Seite 89)

[189] M. D. Clarke, D. P. Craig und L. A. Dissado.
Strong and Weak Exciton-Phonon Coupling in Molecular Crystals
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1978, Vol. 44, pp. 309 - 322
◇ (Zitiert auf Seite 89)

[190] P. Reineker, M. Schulz und B. M. Schulz.
Theoretische Physik V: Statistische Physik und Thermodynamik
WILEY-VCH, Weinheim (2010)
◇ (Zitiert auf Seite 101)

[191] W. Nolting.
Grundkurs Theoretische Physik Band 6
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2007) 6. Auflage
◇ (Zitiert auf Seite 101)

[192] G. Mahler.
Skript zur Vorlesung: Thermodynamik und Statistik
Universität Stuttgart, WS 2001/2002 Version September 2005
http:itp1.uni-stuttgart.de/institut/arbeitsgruppen/mahler/thermostat.pdf
Zuletzt gesichtet: 29.08.2015
◇ (Zitiert auf Seite 101)

[193] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig.
Taschenbuch der Mathematik
Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, Frankfurt am Main (2005), 6., vollständig überarbeitete und ergänzte Auflage 2005
◇ (Zitiert auf den Seiten 101 und 118)

[194] W. Vogt.
Adaptive Verfahren zur numerischen Quadratur und Kubatur
Technische Universtität Ilmenau (2006)
http://www.tu- ilmenau.de/fileadmin/media/math/Preprints/2006/06_01_vogt.pdf
Zuletzt gesichtet: 29.08.2015
◇ (Zitiert auf den Seiten 101 und 118)

[195] A. Köhler und H. Bässler.
What controls triplet exciton transfer in organic semiconductors
Journal of Materials Chemistry 2011, 21, 4003
◇ (Zitiert auf Seite 166)

[196] V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, T. G. Bill und J. L. Brédas.
Hole- and Electron-Vibrational Couplings in Oligoacene Crystals: Intramolecular Contributions
Physical Review Letters Vol. 89, No. 27 (2002)
◇ (Zitiert auf Seite 264)

[197] R. B. Aust, W. H. Bentley und H. G. Drickamer.
Behavior of Fused-Ring Aromatic Hydrocarbons at Very High Pressure
The Journal of Chemical Physics 41, 1856 (1964)
◇ (Zitiert auf Seite 265)

[198] H. W. Offen und E. H. Park.
Effect of Pressure on the $\pi - \pi^*$ Absorption Spectra of Anthracene, Acridine, and Phenazine
The Journal of Chemical Physics 43, 1848 (1965)
◇ (Zitiert auf Seite 265)

[199] H. W. Offen.
Absorption Spectrum of Solid Anthracene-TNB Complex under Pressure
The Journal of Chemical Physics Vol. 42, No. 1 (1965)
◇ (Zitiert auf Seite 265)

[200] I. Shirotani, Y. Kamura und H. Inokuchi.
Effect of Pressure on the Absorption Spectra of Oriented and Amorphous Organic Films
Molecular Crystals and Liquid Crystals Vol. 28, pp. 345 - 353 (1974)

◇ (Zitiert auf Seite 265)

[201] T. T. Nakashima und H. W. Offen.
Crystal Spectra of Tetracene and Rubrene under Pressure
The Journal of Chemical Physics 48, 4817 (1968)
◇ (Zitiert auf Seite 265)

[202] K. Hummer, P. Puschnig und C. Ambrosch-Draxl.
Ab initio study of anthracene under high pressure
Physical Review B 67, 184105 (2003)
◇ (Zitiert auf Seite 265)

[203] Z. A. Dreger, E. Balasubramaniam, Y. M. Gupta und A. G. Joly.
High-Pressure Effects on the Electronic Structure of Anthracene Single Crystals: Role of Nonhydrostaticity
The Journal of Physical Chemistry A 2009, 113, 1489 - 1496
◇ (Zitiert auf Seite 265)

[204] M. Oehzelt, R. Resel und A. Nakajama.
High-pressure structural properties of anthracene up to 10GPa
Physical Review B 66, 174104 (2002)
◇ (Zitiert auf Seite 265)

[205] B. Schatschneider, S. Monaco, A. Tkatchenko und J.-J. Liang.
Understanding the Structure and Electronic Properties of Molecular Crystals Under Pressure: Application of Dispersion Corrected DFT to Oligoacenes
The Journal of Physical Chemistry A 2013, 117, 8323 - 8331
◇ (Zitiert auf Seite 265)

[•] Weiterhin wurden in der Arbeit *„Vibronische Spektren von Frenkel Exzitonen: Berechnung der linearen Absorptionsspektren von Polyazenkristallen, ausgehend vom Molekül bis zum 2-dimensionalen Modell“* die folgenden Quellen benutzt, verwendet und zitiert:

[•] W. Greiner.
Quantenmechanik Einführung
Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, Frankfurt am Main (2005), 6., überarbeitete und erweiterte Auflage 2005

[•] H. Haug und S. W. Koch.

Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors
World Scientific (2009) 5. Auflage

[•] A. Abragam.
Principles of Nuclear Magnetism
Oxford University Press, USA, Auflage: Reprint (27.Oktober 1983)

[•] H. Risken.
Vorlesungsmanuskript Quantenmechanik
Universität Ulm (1992) 3. Latex-Auflage

[•] P. Reineker, M. Schulz und B. M. Schulz.
Theoretische Physik III: Quantenmechanik 1
WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim (2007)

[•] G. S. Uhrig.
Festkörperphysik I
Vorlesungsskript Version 1.Februar 2012 WS 2011/12 Technische Universität Dortmund
http://t1.physik.tu-dortmund.de/uhrig/teacher/fkt1_ws1112/fkt_ws1112.pdf
Zuletzt gesichtet: 14.01.2013

[•] S. Mukamel.
Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy
Oxford University Press, New York Oxford (1995)

[•] C. Cohen-Tannoudji, B. Din und F. Laloë.
Quantenmechanik Band 1
Walter de Gruyter Berlin New York (2009) 4. durchgesehene und verbesserte Auflage

[•] V. Agranovich und S. Mukamel.
Note on retardation effects in the dielectric optical response
Solid State Communications, Vol. 80, No. 1, pp. 85 - 88 (1991)

[•] U. A. Pittelkow.
Gewöhnliche Differentialgleichungen (DFln)
Vorlesungsmanuskript SS1986 Universität Ulm

[•] H. Risken und H. D. Vollmer.
Solutions and Applications of Tridiagonnal Vector Recurrence Relations
Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter 39, 339 - 346 (1980)

[•] H. Risken, H. D. Vollmer und M. Mörsch.
Matrix Continued Fraction Solutions of the Kramers Equation and Their Inverse Friction Expansions
Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter 40, 343 - 352 (1981)

[•] A. Scheuing, P. Reineker, C. Durst und E. Sigmund.
Non-Adiabatic Electron-Phonon Interaction: Inestigation using Continued Fractions
Journal of Luminescence 38, 137 - 138 (1987) North-Holland, Amsterdam

[•] A. Scheuing, P. Reineker, C. Durst und E. Sigmund.
Nonadiabatic Electron-Phonon-Interaction
Physica Status Solidi (b) 142, 179 (1987)

[•] P. A. M. Dirac.
The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation
Proceedings of the Royal Society of London A 114 (1927)

[•] M. R. Philpott und J.-M. Turlet.
Surface, subsurface and bulk exciton transitions of crystalline anthracene
The Journal of Chemical Physics 64, 385 (1976)

[•] P. A. M. Dirac.
The Physical Interpretation fo the Quantum Dynamics
Proceedings of the Royal Society of London, Ser. A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, Vol. 113, No. 765 (1927), pp. 621 - 641

[•] W. Walter.
Einführung in die Theorie der Distributionen
Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, 3. Auflage (1994)

[•] W. Nolting.
Grundkurs Theoretische Physik 3: Elektrodynamik
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (2007), 8. Auflage

[•] M. Tenenbaum und H. Pollard.
Ordinary Differential Equations
Dover Publications, Inc. New York (1985)

[•] F. C. Spano.
Vibronic Coupling in J-Aggregates
Kapitel 2 aus "J-Aggregates, Volume 2"World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2012), Editor: T. Kobayashi

[•] I. Barvik, C. Warns und P. Reineker.
Exciton transfer in dimers under dichotomic colored noise: Memory functions of the generalized master equation
Physica A 259 (1998) 65 - 80

[•] M. Andrezejak und P. Petelenz.
Vibronic coupling in dimer - A convenient approximation revisited
Chemical Physics 335 (2007) 155 - 163

[•] A. Eisfeld, L. Braun, W. T. Strunz und J. S. Briggs.
Vibronic energies and spectra of molecular dimers
The Journal of Chemical Physics 122, 134103 (2005)

[•] H.-r. Li, P. Zhang, Y. Liu, F.-l. Li und S.-y. Zhu.
Control excitation and coherent transfer in a dimer
Physical Review A 87, 053831 (2013)

[•] S. Khan, M. Ibrahim und M. K. Khan.
Environment assisted energy transfer in dimer system
Annals of Physics 341 (2014) 1 - 11

[•] A. Kimura und T. Kakitani.
Advanced Theory of Excitation Energy Transfer in Dimers
The Journal of Physical Chemistry A 2007, 111, 12042 - 12048

[•] M. H. Perrin und M. Gouterman.
Vibronic Coupling. IV. Trimers and Trigonal Molecules
The Journal of Chemical Physics, Vol. 46, No. 3 (1967)

[•] J. Knoester.
Modeling the Optical Properties of Excitons in Linear and Tubular

J-Aggregates
International Journal of Photoenergy, Vol. 2006, Article ID 61364, Pages 1 - 10
DOT 10.1155/IJP/2006/61364

[•] J. A. Katul und A. B. Zahlan.
Tetracene Dimer
The Journal of Chemical Physics, Vol. 47, No. 3 (1967)

[•] C. Gonzalez und E. C. Lim.
Electronic spectra and photophysics of the two stable conformers of anthracene dimer: evaluation of an ab initio structure prediction
Chemical Physics Letters 332 (2000) 382 - 388

[•] E. A. Chandross, J. Ferguson und E. G. McRae.
Absorption and Emission Spectra of Anthracene Dimers
The Journal of Chemical Physics 45, 3546 (1966)

[•] B. Z. Packard, D. D. Toptygin, A. Komoriya und L. Brand.
Profluorescent protease substrates: Intramolecular dimers described by the exciton model
Proceedings of the National Academy of Sciences USA Vol. 93, pp. 11640 - 11645 (1996) Biophysics

[•] R. L. Fulton und M. Gouterman.
Vibronic Coupling. I. Mathematical Treatment for Two Electronic States
The Journal of Chemical Physics 35, 1059 (1961)

[•] R. L. Fulton und M. Gouterman.
Vibronic Coupling. II. Spectra of Dimers
The Journal of Chemical Physics 41, 2280 (1964)

[•] R. E. Merrifield.
Vibrational Structure of Molecular Exciton States
The Journal of Chemical Physics 36, 2519 (1962)

[•] R. M. Hochstrasser.
Electronic Spectra of Organic Molecules
Annual Review of Physical Chemistry 17, 467 (1966)

[•] C. J. Bardeen.
Excitonic processes in molecular crystalline materials
MRS Bulletin, Vol. 38, No.1 (2013)

[•] C. Warns, I. Barvik und P. Reineker.
Energy transport and optical line shapes in dimers: Analytical description of the influence of colord noise
Physical Review E, Vol. 57, No. 4 (1998)

[•] V. Malyshev und P. Moreno.
Hidden structure of the low-energy spectrum of a one-dimensional localized Frenkel exciton
Physical Review B, Vol. 51, No. 20 (1995)

[•] C. B. Harris und D. A. Zwemer.
Coherent Energy Transfer in Solids
Annual Review of Physical Chemistry 1978.29: 473 - 495

[•] G. C. Morris und M. G. Sceats.
The 4000 Å transition of crystal anthracene
Chemical Physics 3 (1974) 164 - 179

[•] A. S. Davydov.
The Theory of Molecular Excitons
Soviet Physics Uspekhi 7, 145 (1964)

[•] Q. Liu, J. Ye und Y. Zhao.
Multimode vibronic spectra of the Holstein molecular crystal model
Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12, 6045 - 6053

[•] J. Geweke.
Monte Carlo Simulation and Numerical Integration
Entnommen aus: Handbook of Computational Economics, Volume I by H. M. Amman, D. A. Kendrick und J. Rust (1996) Elsevier Science B, North Holland, Chapter 16, 731 - 787

[•] T. Müller-Gronbach, E. Novak und K. Ritter.
Monte Carlo-Algorithmen
Springer Verlag Berlin Heidelberg 2012

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.
Die vorliegende Arbeit wurde weder im In- noch im Ausland in dieser oder ähnlicher Form in einem anderen Promotionsverfahren vorgelegt.

Ulm, den 1. Juli 2015

(Thomas Hartmann)

Danksagungen

Der Inhalt dieser Seite wurde aus Datenschutzgründen entfernt.

Lebenslauf

Der Inhalt dieser Seite wurde aus Datenschutzgründen entfernt.