

Humboldt-Universität zu Berlin

Zur kinetischen Theorie der strahlungslosen Multi-
Phonon-Rekombination

Als Diplomarbeit der Sektion Physik der Humboldt-Universi-
tät zu Berlin eingereicht von

Andreas Schenk 1981

Angefertigt im Bereich Theoretische Halbleiterphysik der
Sektion Physik der Humboldt-Universität zu Berlin

Betreuer: Doz. Dr. sc. K. Peuker

Inhaltsverzeichnis

1. Zum Stand der Theorie der strahlungslosen Multi-Phonon-Rekombination
 - 1.1. Einleitung
 - 1.2. Darstellung der Entkopplungsschemata und der Ergebnisse (Literaturauswertung)
 - 1.3. Vergleich der Entkopplungsschemata
 - 1.4. Kritik anhand des Konzeptes der harmonischen adiabatischen Näherung /10/
2. Beschreibung der Rekombination infolge linearer Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch Bilanzgleichungen
 - 2.1. Begründung des Vorgehens und Ausgangsgrößen
 - 2.2. Bewegungsgleichungen für den Fall nichtdiagonaler Kopplung
 - 2.3. Ableitung der kinetischen Gleichung
 - 2.4. Störungstheoretische Behandlung der nichtdiagonalen Wechselwirkung
3. Multi-Phonon-Theorie im Formalismus der Greenschen Funktionen
 - 3.1. Berücksichtigung der diagonalen Kopplung
 - 3.2. Berechnung der Selbstenergie
 - 3.3. Vergleich mit der Literatur und Ausblick

Thesen

1. Zum Stand der Theorie der strahlungslosen Multi-Phonon-Rekombination

1.1. Einleitung

Seit mehr als dreißig Jahren wird versucht, das Problem der Multi-Phonon-Rekombination theoretisch zu verstehen, da strahlungslose Übergänge unter Vielphononenemission sowohl im Zusammenhang mit der Lumineszenz als auch bei der Rekombination von Überschußladungsträgern über tiefe Störstellen eine große Rolle spielen.

Die Kopplung zwischen dem als dynamisches Untersystem fungierenden Elektronensystem mit dem dissipativen Untersystem der Gitterschwingungen erweist sich dabei als das Hauptproblem. Da Übergänge der Elektronen nicht durch externe Störungen hervorgerufen, sondern intern induziert werden, besteht eine prinzipielle Willkür bei der Wahl des Übergangsinduzierenden Störoperators, der aus dem Gesamt-Hamiltonoperator abzuspalten ist.

In der Literatur wurden zwei Entkopplungsschemata entwickelt, das adiabatische (sh. z.B./1/,/2/) und das statische (sh. z.B./3/,/4/). Während im adiabatischen Schema der Operator der kinetischen Energie der Gitterschwingungen Übergänge zwischen den Eigenzuständen des Gesamtsystems induziert, tritt im statischen Schema der Operator der nichtdiagonalen Elektron-Phonon-Wechselwirkung als Störoperator auf. Die mathematische Handhabung des adiabatischen Entkopplungsschemas erweist sich als sehr kompliziert, so daß sich viele Autoren auf die Condon-Näherung beschränkten. Die dabei auf der Grundlage der 'Goldenen Regel' der Quantenmechanik errechneten Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit ergaben um drei bis vier Größenordnungen kleinere Werte als im statischen Entkopplungsschema. Zur Überwindung dieser Diskrepanz wurden verschiedene Nicht-Condon-Näherungen behandelt. Kovarskij/5/ erhielt in seiner Non-Condon-Approximation für die Übergangswahrscheinlichkeit einen Wert, der in die Größenordnung der Werte fiel, die im statischen Schema berechnet wurden.

In den letzten Jahren wurde besonders in den Arbeiten von Henry und Lang /6/ und Sumi /7/ die aus der Molekülphysik stammende Landau-Zener-Theorie auf das Problem der strahlungslosen Multi-Phonon-Rekombination angewendet. In diesen Arbeiten wird jedoch vom Hochtemperaturgrenzfall ausgegangen (quasiklassische Behandlung der Gitterschwingungen).

1.2. Darstellung der Entkopplungsschemata und der Ergebnisse (Literaturauswertung)

Der Hamiltonoperator des Systems aus Elektronen und Gitterbausteinen ist gegeben durch

$$(1.1) \quad H(r, Q, \frac{\partial}{\partial r}, \frac{\partial}{\partial Q}) = T_Q + V(Q) + T_r + V(r, Q).$$

Bricht man die Entwicklung des Wechselwirkungspotentials $V(r, Q)$ nach den dimensionslosen Gitterkoordinaten Q beim linearen Glied ab, d.h. beschränkt man sich auf lineare Elektron-Phonon-Wechselwirkung

$$V(r, Q) = V(r) + QV_0(r) \quad , \quad V_0(r) \equiv \left(\frac{\partial V(r, Q)}{\partial Q} \right)_{Q=0} \quad (1.2)$$

dann läßt sich der Hamiltonian schreiben als

$$H = H_e + H_p + H_{ep} \quad (1.3)$$

$$\text{mit } H_e = T_r + V(r) \quad , \quad H_p = T_Q + V(Q) \quad , \quad (1.4)$$

$$H_{ep} = QV_0(r) \quad .$$

Die Eigenzustände des Systems, zwischen denen Übergänge stattfinden können, bestimmen sich aus der stationären Schrödingergleichung

$$H\Psi(r, Q) = \epsilon\Psi(r, Q) \quad . \quad (1.5)$$

Da sich (1.5) nicht streng lösen läßt, muß man die Untersysteme getrennt behandeln. Als allgemein anerkanntes Konzept zur Entkopplung der Untersysteme gilt die Born-Oppenheimer-Störungstheorie /8/. Danach zerfällt bis einschließlich zur 2. Ordnung in der Entwicklung nach dem störungstheoretischen Parameter $(m/M)^{1/4}$ (m = Elektronmasse, M = Kernmasse) die Gesamtwellenfunktion in ein einfaches

Produkt aus einer elektronischen Wellenfunktion, die parametrisch von den momentanen Kernlagen abhängt, und einer Kernwellenfunktion. In höheren Ordnungen treten nichtadiabatische Terme auf, die die Retardierung der Elektronen während der Kernbewegung beschreiben. Verwendet man als Gesamtwellenfunktionen einfache Produkte im obigen Sinne, befindet man sich im Rahmen des adiabatischen Entkopplungsschemas.

Bezeichnet λ den Satz der elektronischen Quantenzahlen und ν den Satz der phononischen Quantenzahlen, dann besagt die adiabatische Näherung, daß $\Psi_{\lambda\nu}(r, Q) = \phi_{\nu, \lambda}(Q) \psi_{\lambda}(r, Q)$. (1.6) Der Schwingungszustand wird im allgemeinen vom Zustand des Elektronensystems abhängen, was durch die Schreibweise $\phi_{\nu, \lambda}$ berücksichtigt wird.

Um die beiden fundamentalen Entkopplungsschemata gegenüberzustellen, wird durch Einführung einer neuen Funktion $\psi(r, Q)$ die Gesamtwellenfunktion identisch umgeschrieben /17/ in $\Psi(r, Q) = \phi(Q) \psi(r, Q)$. (1.7)

Benutzt man die Form des Hamiltonoperators (1.3) und dividiert die Eigenwertgleichung (1.5) durch $\phi(Q) \psi(r, Q)$, erhält man

$$\frac{H_e \psi(r, Q)}{\psi(r, Q)} + H_{ep} + \frac{1}{\phi(Q) \psi(r, Q)} H_p [\phi(Q) \psi(r, Q)] = \epsilon \quad (1.8)$$

Durch Definition des sogenannten Nichtadiabasieoperators

$$L \phi(Q) \psi(r, Q) = H_p [\phi(Q) \psi(r, Q)] - \psi(r, Q) H_p \phi(Q) \quad (1.9)$$

wird (1.8):

$$\frac{H_e \psi(r, Q)}{\psi(r, Q)} + H_{ep} + \frac{1}{\phi(Q) \psi(r, Q)} L \phi(Q) \psi(r, Q) = \epsilon - \frac{H_p \phi(Q)}{\phi(Q)}. \quad (1.10)$$

In harmonischer Näherung, wo $H_p = \sum_{\alpha} \frac{\hbar \Omega_{\alpha}}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial Q_{\alpha}^2} + Q_{\alpha}^2 \right]$

(Q bezeichnet den Satz der Normalkoordinaten Q_{α}), wird L explizit

$$L \phi \psi = \phi H_p \psi + \sum_{\alpha} \frac{\hbar \Omega_{\alpha}}{2} Q_{\alpha}^2 \phi \psi - \sum_{\alpha} \hbar \Omega_{\alpha} \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} \phi \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} \psi.$$

Aus (1.10) folgen zwei Gleichungen. Bezeichnet man die rechte Seite von (1.10) mit $E(Q)$, dann erhält man einer-

seits (Definitionsgleichung)

$$H_p \phi(Q) + E(Q)\phi(Q) = \epsilon \phi(Q) \quad (1.11)$$

und andererseits nach Multiplikation von (1.10) mit $\psi(r, Q)$

$$H_e \psi(r, Q) + H_{ep} \psi(r, Q) + \frac{1}{\phi(Q)} L \phi(Q) \psi(r, Q) = E(Q) \psi(r, Q). \quad (1.12)$$

(1.11) ist die sogenannte Seitzsche Form der Gittergleichung zur Bestimmung der Schwingungswellenfunktionen $\phi(Q)$. In Gleichung (1.12) sind die Lösungen infolge des Nichtadiabasieoperators L vom Schwingungszustand abhängig. Streicht man den Term, der L enthält, geht (1.12) über in die stationäre Schrödingergleichung für die adiabatischen (elektronischen) Wellenfunktionen $\psi_\lambda(r, Q)$:

$$[H_e + H_{ep}] \psi(r, Q) = E(Q) \psi(r, Q) \quad (1.13)$$

Somit geht man im adiabatischen Entkopplungsschema von der physikalischen Vorstellung aus, daß sich die Elektronen aufgrund sehr viel kleinerer charakteristischer Zeiten (im Vergleich zu den Gitterschwingungen) trägheitslos der Gitterkonfiguration anpassen. Der Operator $\frac{1}{\phi(Q)} L \phi(Q)$ fungiert als Störoperator und induziert Übergänge des Elektronensystems. Die Gesamtwellenfunktionen nehmen die Form (1.6) an.

Im statischen Entkopplungsschema werden die Untersysteme durch Zugrundelegung der statischen Elektronengleichung entkoppelt, die anstelle von (1.13) lautet:

$$H_e \psi(r) = E \psi(r) \quad (1.14)$$

Als Potential ist das der Gittergleichgewichtskonfiguration zu nehmen. Somit geht man hier von der physikalischen Vorstellung aus, daß das Elektronensystem über die mit den Gitterschwingungen verbundenen Potentialänderungen mittelt. Stellt man den Hamiltonoperator (1.3) in der Basis der statischen Elektronenfunktionen dar,

$$H = \sum_{\lambda\lambda'} |\psi_\lambda\rangle \langle \psi_{\lambda'} | H | \psi_\lambda \rangle \langle \psi_\lambda | \quad , \quad (1.15a)$$

so wird damit eine bestimmte Aufspaltung in einen "Null"-Operator und einen Übergangsinduzierenden Störoperator

definiert, der die Gestalt $\sum_{\lambda' \neq \lambda} |\varphi_{\lambda'}\rangle \langle \varphi_{\lambda'} | H_{ep}$ hat. Da Produktwellenfunktionen der Form $\varphi_{\lambda}(r) \phi(Q)$ den Operator (1.15a) diagonalisieren, erhält man: $\sum_{\lambda' \neq \lambda} |\varphi_{\lambda'}\rangle \langle \varphi_{\lambda'} | H | \varphi_{\lambda}\rangle \langle \varphi_{\lambda'} | \varphi_{\lambda}\rangle \phi(Q) =$

$$= \sum_{\lambda'} |\varphi_{\lambda'}\rangle \langle \varphi_{\lambda'} | E_{\lambda} + H_p + H_{ep} | \varphi_{\lambda}\rangle \phi(Q) = \epsilon |\varphi_{\lambda}\rangle \phi(Q) \text{ und damit} \\ [E_{\lambda} + \langle \lambda | H | \lambda \rangle + H_p] \phi(Q) = \epsilon \phi(Q). \quad (1.15b)$$

Infolge des Auftretens von $\langle \lambda | H | \lambda \rangle$ in der Gittergleichung (1.15b) werden auch im statischen Schema die Schwingungszustände vom Zustand des Elektronensystems abhängig. Darin drückt sich aus, daß das Gitter seine Basiszustände an das zum Elektronenzustand λ gehörige mittlere Potential der Elektron-Phonon-Wechselwirkung angleicht /4/. Aufgrund von (1.15b) und (1.2) bleibt die Harmonizität der Gitterschwingungen erhalten, was man explizit durch Einführung verschobener Normalkoordinaten sieht:

$$\tilde{Q}_{\alpha} = Q_{\alpha} - Q_{\alpha}^{\lambda} \equiv Q_{\alpha} + \frac{1}{\hbar \Omega_{\alpha}} \langle \lambda | V_{\alpha}^e(r) | \lambda \rangle. \quad (1.16)$$

Gleichung (1.15) geht über in die Form

$$\sum_{\alpha} \frac{\hbar \Omega_{\alpha}}{2} \left[\left(-i \frac{\partial}{\partial \tilde{Q}_{\alpha}} \right)^2 + \tilde{Q}_{\alpha}^2 \right] \phi_{\nu, \lambda}(Q) = E_{\nu} \phi_{\nu, \lambda}(Q) \quad \text{mit} \quad (1.17) \\ E_{\nu} \equiv \epsilon_{\nu \lambda} - E_{\lambda} + \sum_{\alpha} \frac{\hbar \Omega_{\alpha}}{2} (Q_{\alpha}^{\lambda})^2$$

$\sum_{\alpha} \frac{\hbar \Omega_{\alpha}}{2} (Q_{\alpha}^{\lambda})^2$ ist die Gitterrelaxationsenergie. Im statischen Schema kann also lediglich eine Verschiebung der Gleichgewichtslagen auftreten.

Dagegen liefert im adiabatischen Entkopplungsschema die Gittergleichung anharmonische Potentialanteile, wenn das adiabatische Potential $E_{\lambda}(Q)$ über die zweite Ordnung hinaus entwickelt wird. Im Rahmen der adiabatischen Näherung hat man dazu in der Gleichung (1.13) Störungstheorie bzgl. der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu machen. Bei nicht-entartetem Spektrum wird, wenn die Voraussetzung der Störungstheorie

$$\left| \frac{\langle \lambda' | V_{\alpha}^e(r) | \lambda \rangle}{E_{\lambda'} - E_{\lambda}} \right| \ll 1 \quad \text{erfüllt ist,} \\ E_{\lambda}(Q) = E_{\lambda} + W_{\lambda \lambda} + \sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{|W_{\lambda' \lambda}|^2}{E_{\lambda} - E_{\lambda'}} + \dots, \quad W_{\lambda' \lambda} = \sum_{\alpha} Q_{\alpha} \langle \lambda' | V_{\alpha}^e | \lambda \rangle \quad (1.18)$$

Bricht man die Reihe beim linearen Glied ab und verwendet den Ausdruck für (1.11), dann stimmen die Gittergleichungen in beiden Entkopplungsschemata überein.

Der allgemeine Ausdruck für die totale Übergangswahrscheinlichkeit in erster Ordnung der zeitabhängigen Störungstheorie (goldene Regel) lautet:

$$W_{\lambda\lambda'}(\beta) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu} P_{\nu,\lambda}(\beta) \sum_{\nu'} \left| \int dQ \Phi_{\nu,\lambda'}^*(Q) V^{\lambda\lambda'}(Q) \Phi_{\nu,\lambda}(Q) \right|^2 \delta(\epsilon_{\lambda'\nu'} - \epsilon_{\lambda\nu}) \quad (1.19)$$

wobei $V^{\lambda\lambda'}$ der im Gitterkonfigurationsraum wirkende Störoperator ist. Die thermische Gleichgewichtsmittlung über die Ausgangszustände des Phononenfeldes setzt voraus, daß die Lebensdauer des angeregten Zustandes groß ist gegenüber der Gitterrelaxationszeit. $P_{\nu,\lambda}(\beta)$ ist gegeben durch

$$P_{\nu,\lambda}(\beta) = \prod_{\alpha} (1 - e^{-\beta\hbar\Omega_{\alpha}}) e^{-\beta\hbar\Omega_{\alpha} \nu_{\alpha}} \quad (1.20)$$

ν_{α} ist die Phononenzahl der α -ten Normalschwingung im Zustand ν des Gitters; $\beta = \frac{1}{kT}$ ist die reziproke Gittertemperatur.

Im adiabatischen Entkopplungsschema erhält man (wenn $\Psi_{\lambda}(Q)$ die vollen adiabatischen Funktionen sind; sh. 1.4.)

$$V^{\lambda\lambda'}(Q) = \sum_{\alpha} -\hbar\Omega_{\alpha} \langle \Psi_{\lambda'}(Q) | \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} | \Psi_{\lambda}(Q) \rangle \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} + \langle \Psi_{\lambda'}(Q) | H_p^{kin} | \Psi_{\lambda}(Q) \rangle \quad (1.21)$$

Bei Verzicht auf die Behandlung des Frequenz-

effektes (d.h. die Abhängigkeit der Schwingungs-

frequenzen vom Elektronenzustand) gilt $\Phi_{\nu,\lambda}(Q) \equiv \Phi_{\nu}(Q - Q^{\lambda})$.

Im Rahmen der Condon-Näherung befindet man sich dann,

wenn man die Q -Abhängigkeit des elektronischen Übergangsmatrixelements vernachlässigt. Um einen solchen Ausdruck

zu erhalten, hat man im ersten Matrixelement von (1.21)

$\Psi_{\lambda}(Q)$ linear in Q zu nehmen und $\Psi_{\lambda'}(Q)$ als von Q unab-

hängig anzusetzen. Die zu (1.18) korrespondierende Störungsreihe für $\Psi_{\lambda}(Q)$

$$\Psi_{\lambda}(Q) = \Psi_{\lambda}(0) + \sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{W_{\lambda'\lambda}}{E_{\lambda'} - E_{\lambda}} \Psi_{\lambda'}(0) + \dots \quad (1.22)$$

führt dann auf den Ausdruck

$$V^{\lambda\lambda'} \left(\frac{\partial}{\partial Q} \right) = \sum_{\alpha} \frac{\hbar\Omega_{\alpha}}{E_{\lambda'} - E_{\lambda}} \langle \lambda' | V_0^{\alpha} | \lambda \rangle \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} \quad (1.23)$$

Im statischen Entkopplungsschema erhält man dagegen ohne Näherung

$$V^{\lambda\lambda'}(Q) = \sum_{\alpha} \langle \lambda' | V_0^{\alpha} | \lambda \rangle Q_{\alpha} \quad (1.24)$$

Die konkrete Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit

mit den Störoperatoren (1.23) und (1.24) liefert unter

Zugrundelegung der Gittergleichungen (1.17) folgendes

Ergebnis /3/ :

$$W_{\lambda\lambda'}(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{n=1}^4 J^{(n)}(t) \exp\left\{\frac{it}{\hbar} \Delta E - f_0(t)\right\} \quad (1.25)$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta E &\equiv E_{\lambda'} - E_{\lambda} - \sum_{\alpha} \frac{1}{\hbar \Omega_{\alpha}} [\Delta l_{\alpha} l_{\alpha}^*(\lambda\lambda) + \Delta l_{\alpha}^* l_{\alpha}(\lambda\lambda)] \\ f_0(t) &= \sum_{\alpha} |\Delta l_{\alpha}|^2 \frac{1}{\hbar^2 \Omega_{\alpha}^2} \left\{ i [\Omega_{\alpha} t - \sin \Omega_{\alpha} t] + (2\bar{N}_{\alpha} + 1)(1 - \cos \Omega_{\alpha} t) \right\} \\ J^{(1)}(t) &= |C|^2 ; \quad C \equiv \sum_{\alpha} \frac{1}{\hbar \Omega_{\alpha}} [\Gamma_{\alpha}(\lambda\lambda') l_{\alpha}^*(\lambda\lambda) + \Gamma_{\alpha}^*(\lambda\lambda) l_{\alpha}(\lambda\lambda)] \\ J^{(2)}(t) &= -C \sum_{\alpha} \frac{1}{\hbar \Omega_{\alpha}} [\Delta l_{\alpha}^* \Gamma_{\alpha}(\lambda\lambda') (1 - e^{-i\Omega_{\alpha} t}) \bar{N}_{\alpha} - \Delta l_{\alpha} \Gamma_{\alpha}^*(\lambda\lambda') (1 - e^{i\Omega_{\alpha} t}) (\bar{N}_{\alpha} + 1)] \\ J^{(3)}(t) &= -C^* \sum_{\alpha} \frac{1}{\hbar \Omega_{\alpha}} [\Delta l_{\alpha} \Gamma_{\alpha}^*(\lambda\lambda') (1 - e^{-i\Omega_{\alpha} t}) \bar{N}_{\alpha} - \Delta l_{\alpha}^* \Gamma_{\alpha}(\lambda\lambda') (1 - e^{i\Omega_{\alpha} t}) (\bar{N}_{\alpha} + 1)] \\ J^{(4)}(t) &= \sum_{\alpha} \left\{ |\Gamma_{\alpha}(\lambda\lambda')|^2 e^{i\Omega_{\alpha} t} (\bar{N}_{\alpha} + 1) + |\Gamma_{\alpha}^*(\lambda\lambda')|^2 e^{-i\Omega_{\alpha} t} \bar{N}_{\alpha} \right\} + \\ &+ \left\{ \sum_{\alpha} \frac{1}{\hbar \Omega_{\alpha}} [\Gamma_{\alpha}(\lambda\lambda') \Delta l_{\alpha}^* (1 - e^{-i\Omega_{\alpha} t}) \bar{N}_{\alpha} - \Gamma_{\alpha}^*(\lambda\lambda') \Delta l_{\alpha} (1 - e^{i\Omega_{\alpha} t}) (\bar{N}_{\alpha} + 1)] \right\}^* \\ &+ \left\{ \sum_{\alpha} \frac{1}{\hbar \Omega_{\alpha}} [\Gamma_{\alpha}^*(\lambda\lambda') \Delta l_{\alpha} (1 - e^{-i\Omega_{\alpha} t}) \bar{N}_{\alpha} - \Gamma_{\alpha}(\lambda\lambda') \Delta l_{\alpha}^* (1 - e^{i\Omega_{\alpha} t}) (\bar{N}_{\alpha} + 1)] \right\} \end{aligned}$$

$$\bar{N}_{\alpha} = (e^{\beta \hbar \Omega_{\alpha}} - 1)^{-1} ; \quad \Delta l_{\alpha} \equiv l_{\alpha}(\lambda\lambda') - l_{\alpha}(\lambda\lambda)$$

Die $l_{\alpha}(\lambda\lambda')$ bezeichnen die Kopplungskonstanten der linearen Elektron-Phonon-Wechselwirkung:

$$H_{ep} = \sum_{\lambda'\lambda} a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\lambda} \sum_{\alpha} [l_{\alpha}(\lambda'\lambda) b_{\alpha} + l_{\alpha}^*(\lambda\lambda') b_{\alpha}^{\dagger}] \quad (1.26)$$

(a, a^{\dagger} - Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der statischen Elektronenzustände; b, b^{\dagger} - Phononen-Vernichter und Phononenerzeuger)

Die Funktionen Γ haben folgende Bedeutung:

$$\Gamma_{\alpha}(\lambda\lambda') = \begin{cases} l_{\alpha}(\lambda\lambda') & \text{im statischen Schema} \\ \frac{\hbar \Omega_{\alpha}}{E_{\lambda} - E_{\lambda'}} l_{\alpha}(\lambda\lambda') & \text{im adiabatischen Schema mit} \\ & \text{Condon-Näherung.} \end{cases} \quad (1.27)$$

Um zu einem vereinfachten Ausdruck zu kommen, kann man in (1.25) die Phasenfaktoren $e^{\pm i\Omega_{\alpha} t}$ durch 1 ersetzen /3/. Unter der zusätzlichen Voraussetzung $\Omega_{\alpha} = \Omega_{-\alpha}$ tritt wegen $l_{\alpha}(\lambda\lambda') = l_{-\alpha}^*(\lambda'\lambda)$ im adiabatischen Schema ein Vorzeichenwechsel in (1.27) infolge des Energienenners $E_{\lambda} - E_{\lambda'}$ auf, der bei Umbenennung des Summationsindexes $\alpha \rightarrow -\alpha$ dazu führt, daß die Terme mit C verschwinden. Um dasselbe im statischen Schema zu erreichen, hat man hier vorauszu-

setzen, daß $l_{\alpha}(\lambda\lambda) = -l_{-\alpha}^*(\lambda\lambda)$ und $l_{\alpha}(\lambda\lambda') = l_{-\alpha}^*(\lambda'\lambda)$, $\lambda \neq \lambda'$ gilt. Unter den genannten Bedingungen verbleibt als Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$w_{\lambda'\lambda}(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{\alpha} (2\bar{N}_{\alpha} + 1) |\Gamma_{\alpha}(\lambda\lambda')|^2 \exp\left\{\frac{it\Delta E}{\hbar} - f_{\alpha}(t)\right\}. \quad (1.28)$$

1.3. Vergleich der Entkopplungsschemata

Anhand der Gleichungen (1.23), (1.24) und (1.28) erkennt man, daß sich die Übergangswahrscheinlichkeiten (in Condon-Näherung) im wesentlichen um den Faktor $|\hbar\Omega/\Delta E|^2$ unterscheiden. Dieser Faktor kann in breitlückigen Halbleitern (Band-Term-Rekombination) den Wert 10^{-3} bis 10^{-4} erreichen.

Im folgenden wird der Einfachheit halber ein Zwei-Niveau-Modell betrachtet /9/. In adiabatischer Näherung gilt (1.6). Die adiabatischen Wellenfunktionen werden nach dem vollständigen System der statischen elektronischen Wellenfunktionen entwickelt (hier nur zwei Niveaus):

$$\begin{aligned} \psi(r, Q) &= a_1(Q) \psi_1(r) + a_2(Q) \psi_2(r) \\ [T_r + V(r)] \psi_{\lambda}(r) &= E_{\lambda} \psi_{\lambda}(r) \quad , \quad \lambda = 1, 2 \end{aligned} \quad (1.29)$$

Geht man damit in (1.13) ein ($H_{ep} = QV_0(r)$) und bildet die Matrixelemente mit den statischen Funktionen, erhält man zwei Gleichungen zur Bestimmung der Q-abhängigen Koeffizienten a_1 und a_2 .

$$\begin{aligned} a_1(Q) [E(Q) - E_1 - QV_0^{11}] &= a_2(Q) QV_0^{12} \\ a_2(Q) [E(Q) - E_2 - QV_0^{22}] &= a_1(Q) QV_0^{21} \end{aligned} \quad (1.30)$$

mit $V_0^{\lambda\lambda'} = \int dr \psi_{\lambda}^*(r) V_0(r) \psi_{\lambda'}(r)$.

Zur Lösung muß die Koeffizientendeterminante verschwinden. Das führt auf die Gleichung

$$E_{1,2}(Q) = \frac{1}{2} [H_{11}(Q) + H_{22}(Q)] \pm \frac{1}{2} \sqrt{[H_{11}(Q) - H_{22}(Q)]^2 + 4|H_{12}(Q)|^2} \quad (1.31)$$

mit $H_{\lambda\lambda}(Q) \equiv E_{\lambda} + QV_0^{\lambda\lambda}$ und $H_{12}(Q) \equiv QV_0^{12}$.

Aus der ersten der Gleichungen (1.30) erhält man

$$\frac{a_1(Q)}{a_2(Q)} = \frac{H_{12}(Q)}{E(Q) - H_{11}(Q)} \quad (1.32)$$

Für das Verhältnis der Koeffizienten lassen sich demnach zwei Lösungen angeben. Führt man die Größe β durch

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{2 H_{12}(Q)}{H_{11}(Q) - H_{22}(Q)} \quad (1.33)$$

ein, so ergibt sich durch einfache Rechnung

$$\left[\frac{a_1(Q)}{a_2(Q)} \right]_1 = \frac{H_{12}(Q)}{E_1(Q) - H_{11}(Q)} = \operatorname{ctg} \frac{\beta}{2}, \quad \left[\frac{a_1(Q)}{a_2(Q)} \right]_2 = - \operatorname{tg} \frac{\beta}{2} \quad (1.34)$$

Hieraus folgen leicht die Koeffizienten, die eingesetzt in (1.29), auf zwei Lösungen für die adiabatischen Wellenfunktionen führen:

$$\begin{aligned} \varphi^1(r, Q) &= \varphi_1(r) \cos \frac{\beta(Q)}{2} + \varphi_2(r) \sin \frac{\beta(Q)}{2} \\ \varphi^2(r, Q) &= -\varphi_1(r) \sin \frac{\beta(Q)}{2} + \varphi_2(r) \cos \frac{\beta(Q)}{2} \end{aligned} \quad (1.35)$$

Aus (1.35) folgt, daß die adiabatischen Funktionen für $\beta(Q) \rightarrow 0$ in die statischen übergehen. Dazu ist notwendig und hinreichend, daß

$$|H_{11}(Q) - H_{22}(Q)| \gg |H_{12}(Q)| \quad (1.36)$$

(1.36) definiert den störungstheoretischen Bereich.

Mit der Einführung des Schnittpunktes der statischen Potentialparabeln

$$Q_c = \frac{E_2 - E_1}{V_0^{11} - V_0^{22}}$$

läßt sich (1.36) umformulieren zu

$$\left| 1 - \frac{Q}{Q_c} \right| \gg \left| \frac{H_{12}(Q)}{E_1 - E_2} \right| \quad (1.37)$$

Da unter der Bedingung (1.36) aus der Lösung für $E(Q)$, (1.31), folgt:

$$E_\lambda(Q) = H_{\lambda\lambda}(Q) = E_\lambda + QV_0^{\lambda\lambda},$$

geht auch die Schwingungsgleichung (1.11) in (1.15) über.

Somit gewährleistet (1.37), daß die Gesamtwellenfunktionen in einem Zwei-Niveau-Modell im adiabatischen

Entkopplungsschema, und im statischen Entkopplungsschema übereinstimmen.

Da man im Matrixelement der 'Goldenen Regel' den Störoperator durch den vollen Hamiltonoperator ersetzen kann, denn die zustandsreproduzierenden Teile werden automatisch infolge der Orthogonalitätseigenschaften der elektronischen Wellenfunktionen herausgefiltert - ist (1.37) auch die Bedingung dafür, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten in beiden Schemata denselben Wert annehmen. Die Größe Q_c kann noch durch Systemparameter ausgedrückt werden. Dazu führt man in den Schwingungsgleichungen eine quadratische Ergänzung durch und erhält:

$$\left[T_Q + \frac{\hbar\Omega}{2} (Q - Q_0^\lambda)^2 + E_\lambda - \frac{\hbar\Omega}{2} (Q_0^\lambda)^2 \right] \Phi_{v,\lambda}(Q) = \varepsilon_{v,\lambda} \Phi_{v,\lambda}(Q) .$$

Die Scheitelpunkte der Potentialparabeln sind

$$Q_0^\lambda = - \frac{V_0^{\lambda\lambda}}{\hbar\Omega} . \quad (1.38)$$

Der bekannte Multi-Phonon-Parameter S (Huang-Rhys-Faktor) wird eingeführt durch

$$\hbar\Omega S = \frac{\hbar\Omega}{2} (Q_0^2 - Q_0^1)^2 .$$

S gibt damit die Zahl der Phononen an, die z.B. bei der optischen Emission an das Gitter abgegeben werden, wenn das Elektron thermalisiert. Mit (1.38) erhält man den

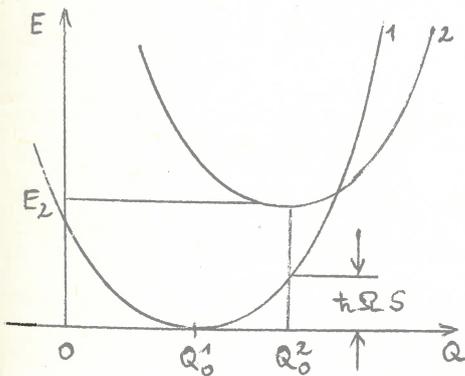


Fig. 1

Zusammenhang

$$\hbar\Omega\sqrt{2S} = |V_0^{11} - V_0^{22}| , \quad (1.39)$$

und Q_c wird

$$Q_c = \frac{E_2 - E_1}{\hbar\Omega\sqrt{2S}} .$$

(1.37) kann nun sofort in den vier Systemparametern (Ω , S , ΔE , V_0^{12}) ausgedrückt werden:

$$\left| 1 - Q\sqrt{2S} \frac{\hbar\Omega}{E_2 - E_1} \right| \gg \frac{Q|V_0^{12}|}{|E_2 - E_1|} . \quad (1.40)$$

Schätzt man ab, daß $\left| \frac{1}{Q} - \frac{1}{10} \right| \gg \frac{|V_0^{12}|}{|E_2 - E_1|}$, dann kann $Q/Q_c = 1/2$ im Rahmen der Störungstheorie als erfüllt angesehen werden.

1.4. Kritik anhand des Konzeptes der harmonischen adiabatischen Näherung /10/

Anhand eines geschlossenen Konzeptes soll nun auf die dargestellten Ergebnisse kritisch eingegangen werden. Dazu wird der Ausgangshamiltonoperator in allgemeinsten Form geschrieben:

$$H = T_Q + T_r + V(r, Q) \quad (1.41)$$

H wird als Ein-Elektron-Hamiltonian interpretiert. $V(r, Q)$ enthält die gesamte potentielle Energie des Systems. Stellt man die Gesamtwellenfunktion wieder in der Form (1.7) dar und wiederholt die Ableitung von Abschnitt 1.2., gelangt man zum Gleichungssystem

$$[T_Q + U(Q)] \phi(Q) = \epsilon \phi(Q) \quad (1.42a)$$

$$[T_r + V(r, Q)] \psi(r, Q) + \frac{1}{\phi(Q)} L[\psi(r, Q)\phi(Q)] = U(Q)\psi(r, Q)$$

mit $L[\psi\phi] = T_Q[\psi\phi] - \psi T_Q\phi$. (1.42b)

Bezüglich des in (1.42b) abgespaltenen Störoperators $1/\phi L[\psi\phi]$ (Nichtadiabasi-Operator) wird eine Störungsrechnung durchgeführt. In nullter Näherung entstehen dann die Gleichungen

$$[T_Q + U(Q)] \phi(Q) = \epsilon \phi(Q) \quad (1.43)$$

$$[T_r + V(r, Q)] \psi(r, Q) = U(Q) \psi(r, Q)$$

Damit ist die adiabatische Näherung vollzogen. Die Wechselwirkung wird in eine Taylorreihe um den Punkt Q entwickelt. Um diese Entwicklung nach dem quadratischen Glied abbrechen zu können, hat man zu fordern, daß die Bewegung der Gitterbausteine auf die engste Umgebung des fixierten Satzes Q eingeschränkt bleibt.

$$V(r, Q) = V(r, Q_0) + V^{(1)}(r)(Q - Q_0) + V^{(2)}(r)(Q - Q_0)^2 \quad (1.44)$$

Q_0 wird aus der Gleichung $\frac{d}{dQ} U_{\lambda_0}(Q) = 0$ bestimmt und damit als Gittergleichgewichtskonfiguration identifiziert.

(λ_0 ist die Quantenzahl des elektronischen Grundzustandes)
Mit (1.44) ist der Hamiltonoperator festgelegt. Durch Umbenennung

$$U(Q) - V^{(2)}(r)(Q - Q_0)^2 = E(Q; r) \quad (1.45a)$$

$$T_r + V(r, Q_0) = H_e(r) \quad (1.45b)$$

und die Forderung, daß $V^{(2)}$ nicht von r abhängt (womit die Schwingungsfrequenzen unabhängig vom Elektronenzustand werden), geht das grundlegende Gleichungssystem (1.43) über in die Form

$$[T_Q + E(Q) + V^{(2)}(Q - Q_0)^2] \phi(Q) = \epsilon \phi(Q) \quad (1.46a)$$

$$[H_e(r) + V^{(1)}(r)(Q - Q_0)] \varphi(r, Q) = E(Q) \varphi(r, Q) \quad (1.46b)$$

Die adiabatische Elektronengleichung (1.46b) kann nur störungstheoretisch gelöst werden. Die Wellenfunktionen nullter Ordnung werden dann durch die Gleichung

$$H_e \varphi_\lambda^{(0)}(r) = E_\lambda \varphi_\lambda^{(0)}(r) \quad (1.47)$$

definiert. Als Korrekturen zur Energie erhält man

$$\begin{aligned} E_\lambda^{(1)}(Q) &= V_{\lambda\lambda}^{(1)}(Q - Q_0) \\ E_\lambda^{(2)}(Q) &= \sum'_m \frac{|V_{m\lambda}^{(1)}|^2}{E_\lambda - E_m} (Q - Q_0)^2 \end{aligned} \quad (1.48)$$

Die entsprechenden Korrekturen zur Wellenfunktion sind

$$\begin{aligned} \varphi_\lambda^{(1)}(r, Q) &= \sum'_m \frac{V_{m\lambda}^{(1)}(Q - Q_0)}{E_\lambda - E_m} \varphi_m^{(0)}(r) \\ \varphi_\lambda^{(2)}(r, Q) &= \sum'_k \sum'_m \left\{ \frac{V_{mk}^{(1)} V_{k\lambda}^{(1)} (Q - Q_0)^2}{(E_\lambda - E_k)(E_\lambda - E_m)} - \frac{V_{\lambda\lambda}^{(1)} V_{m\lambda}^{(1)} (Q - Q_0)^2}{(E_m - E_\lambda)^2} \right\} \end{aligned} \quad (1.49)$$

(Die Formeln (1.48) und (1.49) gelten nur für nichtentartetes Spektrum. Andernfalls hat man Störungstheorie für den entarteten Fall zu machen, wobei die Schlußfolgerungen jedoch erhalten bleiben.)

Die Schwingungsgleichung (1.42a) wird

$$[T_Q + E_\lambda + V_{\lambda\lambda}^{(1)}(Q - Q_0) + V^{(2)}(Q - Q_0)^2 + \sum_m' \frac{|V_{m\lambda}^{(1)}|^2}{E_\lambda - E_m} (Q - Q_0)^2] \phi_\nu^\lambda(Q) = \epsilon_\nu^\lambda \phi_\nu^\lambda(Q) \quad (1.50)$$

Mit $T_Q = \frac{\hbar\Omega}{2} (-i\frac{\partial}{\partial Q})^2$ erhält man nach quadratischer Ergänzung die harmonische Gleichung

$$[T_Q + \frac{\hbar\Omega^2}{2}(Q - Q_0 + \Delta Q_\lambda)^2] \phi_\nu^\lambda(Q^\lambda) = E_\nu^{(\lambda)} \phi_\nu^\lambda(Q^\lambda) \quad (1.51)$$

$$\begin{aligned} \text{Dabei ist } E_\nu^{(\lambda)} &= \epsilon_\nu^\lambda - E_\lambda + \frac{\hbar\Omega}{2} (\Delta Q_\lambda)^2 \\ \Delta Q_\lambda &= \frac{V_{\lambda\lambda}^{(1)}}{\hbar\Omega^2} \end{aligned} \quad (1.52)$$

Der Zusammenhang zwischen Phonon-Energie und Potential ergibt sich zu

$$\frac{\hbar\Omega^2}{2} = V^{(2)} + \sum_m' \frac{|V_{m\lambda}^{(1)}|^2}{E_\lambda - E_m} \quad (1.53)$$

Q^λ , das im wesentlichen durch $V^{(2)}$ gegeben ist, wird von dem Elektronenzustand unabhängig, wenn man nach Voraussetzung der Störungstheorie den zweiten Term in (1.51) vernachlässigt.

Das hier dargestellte Konzept läßt sich als harmonische adiabatische Näherung bezeichnen. Durch die adiabatische Entkopplung wird ein optimaler Satz von Eigenfunktionen erzeugt. Damit wird auch der Störoperator optimal und erfüllt die Bedingung der Störungstheorie. Die Wellenfunktionen werden bis zur zweiten Ordnung in den Auslenkungen entwickelt, da sich anharmonische Näherungen mathematisch kaum noch behandeln lassen. Es ist demnach konsequent, auch die Q -Abhängigkeit der elektronischen Wellenfunktionen nicht besser als quadratisch in den Auslenkungen in Rechnung zu stellen. Non-Condon-Approximationen, die darüber hinausgehen, können im Gegenteil gerade dazu führen, daß sich die Gesamtzustände wieder verschlechtern und daß der Störoperator zu groß wird. Zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit hat man Matrixelemente der Form

$$\langle \psi_\lambda(r, Q) | \phi_\nu^\lambda(Q) | H | \psi_{\lambda'}(r, Q) \rangle | \phi_{\nu'}^{\lambda'}(Q) \rangle \quad (1.54)$$

zu bilden.

Unter Benutzung der Gleichungen (1.43) erhält man

$$\begin{aligned} \langle \varphi_\lambda(r, Q) \phi_\nu^\lambda(Q) | H | \varphi_{\lambda'}(r, Q) \phi_{\nu'}^{\lambda'}(Q) \rangle &= \varepsilon_{\nu'}^{\lambda'} \langle \phi_\nu^\lambda(Q) | \phi_{\nu'}^{\lambda'}(Q) \rangle \delta_{\lambda\lambda'} + \\ &+ \langle \phi_\nu^\lambda(Q) \varphi_\lambda(r, Q) | L | \varphi_{\lambda'}(r, Q) \phi_{\nu'}^{\lambda'}(Q) \rangle. \end{aligned} \quad (1.55)$$

Die Gleichung (1.55) gilt jedoch nur dann, wenn $\varphi_\lambda(Q)$ tatsächlich die vollen adiabatischen elektronischen Wellenfunktionen sind. (Entsprechend müßte auch ϕ exakt, d.h. mit allen anharmonischen Bestandteilen, bestimmt werden.) In harmonischer adiabatischer Näherung ist in das Matrixelement (1.54) die Entwicklung der elektronischen Wellenfunktionen bis zur zweiten Ordnung einzusetzen. (In Condon-Näherung ist $\varphi_{\lambda'}$ nur linear in $Q - Q_0$ und φ_λ konstant bzgl. $Q - Q_0$ zu verwenden.) Man hat jetzt zu beachten, daß die bis zur zweiten Ordnung genäherte elektronische Wellenfunktion den Hamiltonoperator $H_e = T_r + V(r, Q_0)$ nicht mehr diagonalisiert. Um zu den richtigen Ergebnissen zu kommen, hat man die Approximationen für die Wellenfunktionen in das nichtdiagonale Matrixelement (1.54) einzusetzen. Interessiert man sich nicht für den Frequenzeffekt, genügt die Betrachtung der nullten und ersten Näherung für φ .

Man erhält ($\lambda \neq \lambda'$):

$$\begin{aligned} \langle \phi_\nu^\lambda | \langle \varphi_\lambda | H | \varphi_{\lambda'} \rangle | \phi_{\nu'}^{\lambda'} \rangle &= \\ \langle \phi_\nu^\lambda | \langle \varphi_\lambda | H_e + V^{(1)}(r) (Q - Q_0) | \varphi_{\lambda'} \rangle | \phi_{\nu'}^{\lambda'} \rangle &+ \langle \phi_\nu^\lambda | \langle \varphi_\lambda | L | \varphi_{\lambda'} \rangle | \phi_{\nu'}^{\lambda'} \rangle. \end{aligned}$$

Setzt man die nullte Ordnung ein, so verbleibt nur

$$\langle \phi_\nu^\lambda | (Q - Q_0) | \phi_{\nu'}^{\lambda'} \rangle V_{\lambda\lambda'}^{(1)}. \quad (1.56)$$

Einsetzen der ersten Ordnung liefert

$$\begin{aligned} \langle \phi_\nu^\lambda | (Q - Q_0)^2 | \phi_{\nu'}^{\lambda'} \rangle \sum_m' \frac{V_{\lambda m}^{(1)} V_{m \lambda'}^{(1)}}{E_\lambda - E_m} \left(\frac{1}{E_\lambda - E_m} + \frac{1}{E_{\lambda'} - E_m} \right) &+ \quad (1.57) \\ + \langle \phi_\nu^\lambda | (Q - Q_0)^2 | \phi_{\nu'}^{\lambda'} \rangle \sum_m'' \frac{V_{\lambda m}^{(1)} V_{m \lambda'}^{(1)} E_m}{(E_\lambda - E_m)(E_{\lambda'} - E_m)} &+ \langle \phi_\nu^\lambda | \frac{\partial}{\partial Q} | \phi_{\nu'}^{\lambda'} \rangle \frac{\hbar \Omega}{E_\lambda - E_{\lambda'}} V_{\lambda\lambda'}^{(1)} + \\ + \langle \phi_\nu^\lambda | (Q - Q_0) \frac{\partial}{\partial Q} | \phi_{\nu'}^{\lambda'} \rangle \sum_m'' \frac{\hbar \Omega V_{\lambda m}^{(1)} V_{m \lambda'}^{(1)}}{(E_\lambda - E_m)(E_m - E_{\lambda'})}. \end{aligned}$$

Der Ausdruck (1.57) enthält neben dem Term der Condon-Näherung (3. Term) und einem Condon-Korrektur-Term (4. Term) noch zwei Terme, die vom Operator $H_e + H_{ep}$ herrühren. Diese Terme sind in den Arbeiten zur Condon-Näherung nicht berücksichtigt worden.

Der Ausdruck nullter Ordnung (1.56) ist der des statischen Entkopplungsschemas. Er läßt sich somit als Spezialfall der harmonischen adiabatischen Näherung interpretieren, wobei Pässler /4/ jedoch neben den Wellenfunktionen nullter Ordnung die Energien in erster Ordnung verwendet, wodurch die Gleichgewichtslagen der Gitterbausteine erst vom Elektronenzustand abhängig und damit Multi-Phonon-Prozesse möglich werden. (sh. Gleichung (1.50))

Konsistent wäre nach dem hier dargestellten Verfahren, dort auch die Energien nullter Ordnung zu verwenden.

Dann können jedoch nur Ein-Phonon-Prozesse vorkommen.

Durch Einsetzen höherer Ordnungen für φ verringert sich der vom Operator $H_e + H_{ep}$ stammende Anteil ständig weiter, da der Operator immer besser diagonalisiert wird. In dem von L herrührenden Anteil entstehen dabei neue Non-Condon-Terme. Im Grenzfall voller adiabatischer Wellenfunktionen verschwindet der Anteil, der von $H_e + H_{ep}$ kommt. In diesem Fall müßten jedoch auch die Schwingungswellenfunktionen mit dem vollen $E(Q)$ nach Gleichung (1.46a) bestimmt werden, was bei Kovarskij /5/ jedoch nicht getan wird.

Die in (1.56) enthaltene lineare Elektron-Phonon-Wechselwirkung kann durch Einführung von $Q - Q_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (b + b^+)$ in zweiter Quantisierung geschrieben werden:

$$H_{ep} = \sum_{\lambda\lambda'} a_{\lambda}^+ a_{\lambda'} \left\{ \frac{V_{\lambda\lambda'}^{(1)}}{\sqrt{2}} b + \frac{V_{\lambda\lambda'}^{(1)}}{\sqrt{2}} b^+ \right\} ,$$

woraus für die Kopplungskonstanten folgt:

$$l(\lambda\lambda') = \frac{V_{\lambda\lambda'}^{(1)}}{\sqrt{2}} , \quad l(\lambda\lambda') = l^*(\lambda'\lambda) .$$

2. Beschreibung der Rekombination infolge linearer Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch Bilanzgleichungen

2.1. Begründung des Vorgehens und Ausgangsgrößen

Der Abbau einer Überschußladungsträgerkonzentration $n - n(\beta)$, $\beta \equiv 1/kT$, durch Band-Term-Rekombination über einen einzelnen Typ von Störstellenniveaus nach Abschalten der äußeren Anregung läßt sich durch Gleichungen der phänomenologischen Shockley-Hall-Read-Statistik beschreiben /18/, d.h. durch kinetische Gleichungen der Form

$$\frac{dn}{dt} = WN_1 - CN_0 n \quad (2.1)$$

Dabei ist N_0 bzw. N_1 die Konzentration freier bzw. besetzter Störstellen, n ist die Konzentration freier Träger, C der Einfangkoeffizient [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$] und W der Ejektionskoeffizient [s^{-1}]. Die zeitliche Änderung der Elektronendichte wird als Nettorekombinationsrate bezeichnet:

$$R = - \frac{dn}{dt} \quad (2.2)$$

Es wird stets vorausgesetzt, daß die Intraprozesse, die zur Einstellung des Intragleichgewichtes führen, sehr viel schneller ablaufen als die Interprozesse, so daß die Lebensdauer des angeregten Zustandes groß genug ist, um von Übergängen zwischen Quasigleichgewichtszuständen sprechen zu können. Die Besetzungswahrscheinlichkeit des elektronischen Zustandes λ ist dann durch die Fermi-Verteilung

$$f_F(\lambda) = \left\{ \exp \left[\frac{E_\lambda - \mu_\lambda}{kT} \right] + 1 \right\}^{-1}$$

gegeben, wobei E_λ das Energiespektrum, T die Gittertemperatur und μ_λ das Quasiferminiveau des ν -ten Bandes ($\lambda \equiv \{v, \nu\}$) bzw. des Niveaus λ bezeichnen. Das zeitabhängige Quasiferminiveau $\mu_\lambda(t)$ beschreibt die Relaxation des Systems zum vollständigen Gleichgewichtszustand, wobei neben (2.1) die simultane Lösung der Gleichung

$$n_\lambda(\mu_\lambda) = \int_{E_{\lambda, \min}}^{E_{\lambda, \max}} dE \rho_\lambda(E) \left\{ \exp \left[\frac{E - \mu_\lambda}{kT} \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (2.3)$$

nötig ist.

Zur Berechnung des Einfangkoeffizienten C auf der Grundlage der Schrödinger-Dirac-Störungstheorie ist die Kenntnis der Zustände und des Störoperators erforderlich.

Dieses Erfordernis wird umgangen, wenn stattdessen die Nettorekombinationsrate im Heisenberg-Bild ausgerechnet wird. Damit wird zugleich eine engere Anlehnung an das Experiment erreicht, denn R wird gemessen. Aus den abzuleitenden Bilanzgleichungen hat man dann die entsprechenden Koeffizienten herauszudiskutieren und mit den vorhandenen Ergebnissen zu vergleichen.

Da sich die Elektronendichte leicht durch gemittelte Operatoren ausdrücken läßt, bietet sich die Anwendung des Formalismus der Greenschen Funktionen an. Dabei wird ein von Kadanoff und Baym /11/ entwickeltes Verfahren zur Ableitung einer verallgemeinerten Boltzmann-Gleichung benutzt, deren Stoßterm die interessierenden Rekombinationsprozesse beschreibt.

Zur quantenstatistischen Begründung der Gleichung (2.2) wird von einem System statischer Zustände $\varphi_\lambda^{(0)}(r)$ mit der Energie E_λ ausgegangen. Das Energiespektrum E_λ bei $T = 0$ wird als bekannt vorausgesetzt. Das System aus Elektronen und Phononen wird durch den Ein-Elektron-Hamiltonian

$$H = \sum_{\lambda} E_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} + \sum_{\alpha} \Omega_{\alpha} (b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha} + 1/2) + \sum_{\lambda\lambda'\alpha} a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\lambda} \left\{ l_{\alpha}(\lambda'\lambda) b_{\alpha} + l_{\alpha}^{*}(\lambda\lambda') b_{\alpha}^{\dagger} \right\} \quad (2.4)$$

definiert. (\hbar ist identisch 1 gesetzt)

a_{λ}^{\dagger} und a_{λ} sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für die statischen Zustände. Die Kopplungskonstanten sind damit durch $V_{\lambda\lambda'}^{(1)}$ gegeben. Durch Einführung einer Einschaltfunktion $\xi(t_0)$ wird der Hamiltonian explizit zeitabhängig.

$$H(t_0) = H_0 + \sum_{\lambda\lambda'} a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\lambda} \hat{U}_{\lambda'\lambda}(t_0) = H_0 + H_{ep}(t_0) \quad (2.5)$$

$$\text{mit } \hat{U}_{\lambda'\lambda}(t_0) \equiv \sum_{\alpha} \left\{ l_{\alpha}(\lambda'\lambda) b_{\alpha} + l_{\alpha}^{*}(\lambda\lambda') b_{\alpha}^{\dagger} \right\} \xi(t_0) \quad (2.6)$$

Hier und im folgenden hat t_0 die Bedeutung des Realteils der komplexen Zeit $t = t_0 - ir$ ($0 < r < \beta$). Durch die Einschaltfunktion $\xi(t_0)$ wird also die Wechselwirkung zu einem bestimmten Zeitpunkt $t_0^* > -\infty$ eingeschaltet, wobei die Einschaltdauer sehr viel größer als die Intra-Lebensdauer, jedoch sehr viel kleiner als die Inter-Lebensdauer sein soll. Dann ist

$$\xi(t_0) = \begin{cases} 1 & , t_0 > t_0^* \\ 0 & , t_0 < t_0^* \end{cases} \quad (2.7)$$

Die in (2.4) auftretenden Kopplungskonstanten werden mikroskopisch nicht näher begründet, sondern als Systemparameter dem Experiment entnommen.

Entsprechend dem Konzept des Quasi-Gleichgewichts wird für den Dichteoperator des Systems zum Zeitpunkt $t_0 < t_0^*$ angesetzt:

$$\rho(t_0) = \exp(-\beta[H(t_0) - \sum_i \mu_i \hat{N}_i]) / \text{Sp} \left\{ \exp(-\beta[H(t_0) - \sum_i \mu_i \hat{N}_i]) \right\} \quad (2.8)$$

mit $\hat{N}_\lambda = a_\lambda^+ a_\lambda$. Da $\xi \equiv 0$ für $t_0 < t_0^*$, gilt

$[\hat{N}_i, H(t_0)]_- = 0$, d.h. die Teilchenzahl der einzelnen Quasifermissysteme bleibt vor Einschalten der Wechselwirkung erhalten.

Als mikroskopisches Modell wird den weiteren Betrachtungen ein Zwei-Niveau-System zugrunde gelegt. Demnach können dann i und λ nur die Werte 1 oder 2 annehmen.

Ausgangspunkt ist die Matsubara-Funktion /19/

$$G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0) = -i \langle S \rangle^{-1} \langle T S(t_0, t_0 - i\beta) a_\lambda(t_1) a_{\lambda'}^+(t_1') \rangle \quad (2.9)$$

$$\text{mit } S(t_0, t_0 - i\beta) = T \exp \left\{ -i \int_{t_0}^{t_0 - i\beta} dt' H_{ep}(t') \right\} \quad (2.10)$$

$$\text{und } \langle \dots \rangle = \text{Sp} \left\{ e^{-\beta(H_0 - \mu_1 \hat{N}_1 - \mu_2 \hat{N}_2)} \dots \right\} / \text{Sp} \left\{ e^{-\beta(H_0 - \mu_1 \hat{N}_1 - \mu_2 \hat{N}_2)} \right\} \quad (2.11)$$

T ordnet bzgl. $\text{Re}(it)$. ($\lambda, \lambda' = 1, 2$)

Die Zeitabhängigkeit der Operatoren läuft mit H_0 . Wegen der Einschaltfunktion gilt für Zeiten $t_0 < t_0^*$:

$S(t_0, t_0 - i\beta) = \hat{1}$, so daß für diese Zeiten $G_{\lambda\lambda'}$ nur von der Zeitdifferenz $t_1 - t_1'$ abhängt. Nach Einschalten der Wechselwirkung wird die Ein-Elektron-Greenfunktion (2.9) von beiden Zeiten einzeln abhängig und beschreibt den Nichtgleichgewichtszustand mit zeitabhängigem Quasiferminiveau. Um physikalisch relevante Ausdrücke zu erhalten, ist es notwendig, den Übergang zu Realzeit-Greenfunktionen zu vollziehen. Dieser Übergang wird formal dadurch bewerkstelligt, daß man t_0 gegen $-\infty$ gehen läßt /11/. Dabei hat man zu beachten, daß

$$\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \langle T S(t_0, t_0 - i\beta) a(1) a^\dagger(1') \rangle = \langle T_c S_c(-\infty, -\infty) a(1) a^\dagger(1') \rangle$$

ist, wobei T_c entlang der reellen Zeitachse in folgender Richtung ordnet:



Fig.2

Die Integration in der S-Matrix ist dann ebenfalls entlang der Kontur in Fig.2 auszuführen /12/.

Für die Matsubara-Funktionen (2.9) gelten folgende periodische Randbedingungen /13/:

$$\begin{aligned} G_{\lambda\lambda'}(t_1 - i\beta, t_1'; t_0) &= -e^{-\beta/\mu_\lambda} G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0) \\ G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1' - i\beta; t_0) &= -e^{-\beta/\mu_{\lambda'}} G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Welches chemische Potential dabei im Exponentialfaktor auftritt, hängt davon ab, welcher Index λ mit der zu transformierenden Zeit korrespondiert. Aufgrund der Quasiperiodizitätsbedingung (2.12) lassen sich die Matsubara-funktionen (2.9) in eine Fourierreihe nach Matsubara-Frequenzen entwickeln, wovon später Gebrauch gemacht wird.

$G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0)$ kann zerlegt werden in (2.13)

$$G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0) = \theta(r_1 - r_1') G_{\lambda\lambda'}^>(t_1, t_1'; t_0) + \theta(r_1' - r_1) G_{\lambda\lambda'}^<(t_1, t_1'; t_0)$$

mit

$$G_{\lambda\lambda'}^<(t_1, t_1'; t_0) = i \langle S \rangle^{-1} \langle S(t_1', t_0 - i\beta) a_{\lambda'}^+(t_1') S(t_1, t_1') a_{\lambda}(t_1) S(t_0, t_1) \rangle.$$

Schreibt man

$$\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} G_{\lambda\lambda'}^<(t_1, t_1'; t_0) = g_{\lambda\lambda'}^<(t_1, t_1'),$$

dann ist die Teilchenzahl im Zustand λ zum Zeitpunkt $\tau = t_1$ gegeben durch

$$N_{\lambda}(\tau) = \lim_{\substack{t_0 \rightarrow -\infty \\ t_1' \rightarrow t_1}} -i G_{\lambda\lambda}^<(t_1, t_1'; t_0) = \lim_{t_1' \rightarrow t_1} -i g_{\lambda\lambda}^<(t_1, t_1') \quad (2.14)$$

2.2. Bewegungsgleichungen für den Fall nichtdiagonaler Kopplung

Im Rahmen des zugrundegelegten Zwei-Niveau-Modells wird als erster Schritt nur die nichtdiagonale Wechselwirkung betrachtet, d.h.

$$H_{ep} = a_1^+ a_2 \hat{U}_{12} + a_2^+ a_1 \hat{U}_{21}.$$

Durch Differentiation der Matsubara-Funktion (2.9) nach t_1 bzw. t_1' erhält man die Bewegungsgleichungen.

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda} \right] G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0) = \delta(t_1, t_1') \delta_{\lambda\lambda'} - i \langle S \rangle^{-1} \langle T S(t_0, t_0 - i\beta) a_{\lambda_0}(t_1) \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) a_{\lambda_1}^+(t_1') \rangle \Big|_{\lambda_0 \neq \lambda} \quad (2.15a)$$

$$\left[-i \frac{\partial}{\partial t_1'} - E_{\lambda'} \right] G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0) = \delta(t_1, t_1') \delta_{\lambda\lambda'} - i \langle S \rangle^{-1} \langle T S(t_0, t_0 - i\beta) a_{\lambda}(t_1) \hat{U}_{\lambda_0\lambda'}(t_1') a_{\lambda_0}^+(t_1') \rangle \Big|_{\lambda_0 \neq \lambda'} \quad (2.15b)$$

Das Ziel besteht in der Lösung dieser Bewegungsgleichungen, in denen auf der rechten Seite Zwei-Teilchen-Funktionen auftreten. Im Formalismus der Greenschen Funktionen werden die Bewegungsgleichungen formal durch Einführung eines Selbstenergie-Operators abgeschlossen, für

dessen Berechnung Approximationsverfahren existieren. Im hier vorliegenden Fall bietet sich jedoch ein alternatives Verfahren an, das darin besteht, von den Dysongleichungen (2.15) zu Operatorgleichungen überzugehen. Da die Dichtematrix des Systems in ein Produkt aus phononischer und elektronischer Dichtematrix zerfällt, können die Gleichungen (2.15a) und (2.15b) auch unter Weglassung der phononischen Mittlung aufgeschrieben werden. Man erhält exakt

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_\lambda \right] (-i) \langle T S a_\lambda(t_1) a_{\lambda'}^\dagger(t_1') \rangle_e \langle S \rangle^{-1} = \delta(t_1, t_1') \delta_{\lambda\lambda'} - i \langle S \rangle^{-1} T \left\{ \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) \langle T a_{\lambda_0}(t_1) a_{\lambda'}^\dagger(t_1') S \rangle_e \right\} \Big|_{\lambda_0 \neq \lambda} \quad (2.16a)$$

$$\left[-i \frac{\partial}{\partial t_1'} - E_{\lambda'} \right] (-i) \langle T S a_\lambda(t_1) a_{\lambda'}^\dagger(t_1') \rangle_e \langle S \rangle^{-1} = \delta(t_1, t_1') \delta_{\lambda\lambda'} - i \langle S \rangle^{-1} T \left\{ \langle T a_\lambda(t_1) a_{\lambda_0}^\dagger(t_1') S \rangle_e \hat{U}_{\lambda_0\lambda'}(t_1') \right\} \Big|_{\lambda_0 \neq \lambda'} \quad (2.16b)$$

Dabei bedeutet

$$\langle \dots \rangle_e = \text{Sp} \left\{ e^{-\beta(H_e - \mu_1 \hat{N}_1 - \mu_2 \hat{N}_2)} \dots \right\} / \text{Sp} \left\{ e^{-\beta(H_e - \mu_1 \hat{N}_1 - \mu_2 \hat{N}_2)} \right\}$$

die elektronische Mittlung.

Mit der Bezeichnung

$$\hat{G}_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0) \equiv -i \langle T S a_\lambda(t_1) a_{\lambda'}^\dagger(t_1') \rangle_e \langle S \rangle^{-1} \quad (2.17)$$

und nach Einsetzen der beiden möglichen Werte für λ erhält man aus (2.16a) die beiden Gleichungen

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_1 \right] \hat{G}_{11}(t_1, t_1'; t_0) = \delta(t_1, t_1') + T \left\{ \hat{U}_{12}(t_1) \hat{G}_{21}(t_1, t_1'; t_0) \right\}$$

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_2 \right] \hat{G}_{21}(t_1, t_1'; t_0) = T \left\{ \hat{U}_{21}(t_1) \hat{G}_{11}(t_1, t_1'; t_0) \right\} .$$

(2.18a) und (2.18b)

Man sieht, daß durch Auflösung der Gleichung (2.18b) nach \hat{G}_{21} und nach anschließendem Einsetzen des Ausdrucks in die Gleichung (2.18a) die Verkopplung bereits teilweise aufgehoben wird.

Aufgrund der Periodizitätsbedingung (2.12) gilt für die

Matsubara-Funktion (2.9) die Fourierdarstellung

$$G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0) = \frac{1}{-i\beta} \sum_{\nu} e^{-iz_{\nu} t_1} G_{\lambda\lambda'}(z_{\nu}, t_1'; t_0), \quad z_{\nu} = \frac{\pi\nu}{-i\beta} + \mu_2$$

$$G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0) = \frac{1}{-i\beta} \sum_{\nu} e^{-i\tilde{z}_{\nu} t_1'} G_{\lambda\lambda'}(t_1, \tilde{z}_{\nu}; t_0), \quad \tilde{z}_{\nu} = \frac{\pi\nu}{-i\beta} - \mu_2'$$

(\nu ungerade) (2.19)

mit der Rücktransformation

$$G_{\lambda\lambda'}(z_{\nu}, t_1'; t_0) = \int_{t_0}^{t_0-i\beta} dt_1 e^{iz_{\nu} t_1} G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0) \quad (2.20)$$

$$G_{\lambda\lambda'}(t_1, \tilde{z}_{\nu}; t_0) = \int_{t_0}^{t_0-i\beta} dt_1' e^{i\tilde{z}_{\nu} t_1'} G_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0).$$

Da die Periodizitätseigenschaften für $\hat{G}_{\lambda\lambda'}(t_1, t_1'; t_0)$ erhalten bleiben, gelten auch die Darstellungen (2.19) und (2.20) für den Greenschen Operator \hat{G} .

Durch zweimalige Transformation von \hat{G}_{21} geht Gleichung (2.18b) über in

$$\hat{G}_{21}(t_1, t_1'; t_0) = \frac{1}{-i\beta} \sum_{\nu} \int_{t_0}^{t_0-i\beta} d\bar{t} \frac{e^{-iz_{\nu}^2(t_1 - \bar{t})}}{z_{\nu}^2 - E_2} \text{T} \left\{ \hat{U}_{21}(\bar{t}) \hat{G}_{11}(\bar{t}, t_1'; t_0) \right\} \quad (2.21)$$

$z_{\nu}^2 \equiv \frac{\pi\nu^2}{-i\beta} + \mu_2$

Die Summe läßt sich leicht auswerten; man erhält:

$$\frac{1}{-i\beta} \sum_{\nu} \frac{e^{-iz_{\nu}^2(t_1 - \bar{t})}}{z_{\nu}^2 - E_2} = G_{22}^0(t_1 - \bar{t}; t_0) = \quad (2.22)$$

$$= -i \left[\frac{\theta(r_1 - \bar{r})}{1 + e^{-\beta(E_2 - \mu_2)}} - \frac{\theta(\bar{r} - r_1)}{1 + e^{\beta(E_2 - \mu_2)}} \right] e^{-iE_2(t_1 - \bar{t})}$$

Setzt man nun (2.21) in die Gleichung (2.18a) ein und führt noch die phononische Mittlung aus, so folgt

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_1 \right] G_{11}(t_1, t_1'; t_0) = \delta(t_1, t_1') + \quad (2.23a)$$

$$+ \int_{t_0}^{t_0-i\beta} d\bar{t} G_{22}^0(t_1 - \bar{t}; t_0) \left\langle \text{T} \hat{U}_{12}(t_1) \hat{U}_{21}(\bar{t}) \hat{G}_{11}(\bar{t}, t_1'; t_0) \right\rangle_{\rho}$$

mit $\langle \dots \rangle_{\rho} = \text{Sp} \left\{ e^{-\beta H_{\rho}} \dots \right\} / \text{Sp} \left\{ e^{-\beta H_{\rho}} \right\}$.

Entsprechend erhält man für G_{22} :

$$\begin{aligned} \left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_2 \right] G_{22}(t_1 t_1'; t_0) &= \delta(t_1 t_1') + \\ &+ \int_{t_0}^{t_0 - i\beta} d\bar{t} G_{11}^{\circ}(t_1 - \bar{t}; t_0) \left\langle T \hat{U}_{21}(t_1) \hat{U}_{12}(\bar{t}) \hat{G}_{22}(\bar{t} t_1'; t_0) \right\rangle_P \end{aligned} \quad (2.23b)$$

Zur Ableitung der kinetischen Gleichung werden noch die adjungierten Bewegungsgleichungen benötigt. Geht man von (2.16b) aus, dann ergibt sich jetzt

$$\begin{aligned} \hat{G}_{12}(t_1 t_1'; t_0) &= \\ &= \frac{1}{-i\beta} \sum_{\nu} \int_{t_0}^{t_0 - i\beta} d\bar{t} \frac{e^{-i\tilde{Z}_{\nu}^2(t_1' - \bar{t})}}{-\tilde{Z}_{\nu}^2 - E_2} T \left\{ \hat{G}_{11}(t_1 \bar{t}; t_0) \hat{U}_{12}(\bar{t}) \right\} = \\ &= \int_{t_0}^{t_0 - i\beta} d\bar{t} G_{22}^{\circ}(\bar{t} - t_1'; t_0) T \left\{ \hat{G}_{11}(t_1 \bar{t}; t_0) \hat{U}_{12}(\bar{t}) \right\}. \end{aligned}$$

Nach Einsetzen in die adjungierte Gleichung und anschließender phononischer Mittlung entsteht

$$\begin{aligned} \left[-i \frac{\partial}{\partial t_1'} - E_1 \right] G_{11}(t_1 t_1'; t_0) &= \delta(t_1 t_1') + \\ &+ \int_{t_0}^{t_0 - i\beta} d\bar{t} \left\langle T \hat{G}_{11}(t_1 \bar{t}; t_0) \hat{U}_{12}(\bar{t}) \hat{U}_{21}(t_1') \right\rangle_P G_{22}^{\circ}(\bar{t} - t_1'; t_0) \end{aligned} \quad (2.24a)$$

$$\begin{aligned} \left[-i \frac{\partial}{\partial t_1'} - E_2 \right] G_{22}(t_1 t_1'; t_0) &= \delta(t_1 t_1') + \\ &+ \int_{t_0}^{t_0 - i\beta} d\bar{t} \left\langle T \hat{G}_{22}(t_1 \bar{t}; t_0) \hat{U}_{21}(\bar{t}) \hat{U}_{12}(t_1') \right\rangle_P G_{11}^{\circ}(\bar{t} - t_1'; t_0). \end{aligned} \quad (2.24b)$$

Die Gleichungen (2.23) und (2.24) schreiben sich nach Einführung der Selbstenergie Σ kurz:

$$\begin{aligned} \left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda} \right] G_{\lambda\lambda}(t_1 t_1'; t_0) &= \delta(t_1 t_1') + \\ &+ \int_{t_0}^{t_0 - i\beta} d\bar{t} \Sigma_{\lambda\lambda}(t_1 \bar{t}; t_1'; t_0) G_{\lambda\lambda}(\bar{t} t_1'; t_0) \end{aligned} \quad (2.25a)$$

$$\begin{aligned} \left[-i \frac{\partial}{\partial t_1'} - E_{\lambda} \right] G_{\lambda\lambda}(t_1 t_1'; t_0) &= \delta(t_1 t_1') + \\ &+ \int_{t_0}^{t_0 - i\beta} d\bar{t} G_{\lambda\lambda}(t_1 \bar{t}; t_0) \Sigma_{\lambda\lambda}(\bar{t} t_1'; t_1; t_0). \end{aligned} \quad (2.25b)$$

Aus (2.24) ist ersichtlich, daß

$$\begin{aligned}
& \Sigma_{\lambda\lambda}(t_1 \bar{t} ; t_1' ; t_0) \equiv \\
& \equiv G_{\lambda_0 \lambda_0}^{\circ}(t_1 - \bar{t} ; t_0) \left\langle T \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) \hat{G}_{\lambda\lambda}(\bar{t} t_1' ; t_0) \right\rangle_{\rho} G_{\lambda\lambda}^{-1}(\bar{t} t_1' ; t_0) \\
& \Sigma_{\lambda\lambda}(\bar{t} t_1' ; t_1 ; t_0) \equiv \\
& \equiv G_{\lambda_0 \lambda_0}^{\circ}(\bar{t} - t_1' ; t_0) \left\langle T \hat{G}_{\lambda\lambda}(t_1 \bar{t} ; t_0) \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(\bar{t}) \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t_1') \right\rangle_{\rho} G_{\lambda\lambda}^{-1}(t_1 \bar{t} ; t_0) \\
& \qquad \qquad \qquad (\lambda_0 \neq \lambda) \qquad \qquad \qquad (2.26)
\end{aligned}$$

Die in Semikola gesetzten Zeitargumente in der Selbstenergie verschwinden, wenn für Σ eine konkrete Approximation durchgeführt wird.

2.3. Ableitung der kinetischen Gleichung

Um zu einer Bilanzgleichung für die Teilchenzahl zu gelangen, hat man die Dysongleichungen (2.25) für den Propagator $G_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 t_1' ; t_0)$ aufzuschreiben:

$$\begin{aligned}
& \left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda} \right] G_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 t_1' ; t_0) = \int_{t_0}^{t_1} d\bar{t} \Sigma_{\lambda\lambda}^{\geq}(t_1 \bar{t} ; t_0) G_{\lambda\lambda}^{\leq}(\bar{t} t_1' ; t_0) \\
& + \int_{t_1}^{t_1'} d\bar{t} \Sigma_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 \bar{t} ; t_0) G_{\lambda\lambda}^{\leq}(\bar{t} t_1' ; t_0) + \\
& \qquad \qquad \qquad + \int_{t_1'}^{t_0 - i\beta} d\bar{t} \Sigma_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 \bar{t} ; t_0) G_{\lambda\lambda}^{\geq}(\bar{t} t_1' ; t_0) \\
& \left[-i \frac{\partial}{\partial t_1'} - E_{\lambda} \right] G_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 t_1' ; t_0) = \int_{t_0}^{t_1} d\bar{t} G_{\lambda\lambda}^{\geq}(t_1 \bar{t} ; t_0) \Sigma_{\lambda\lambda}^{\leq}(\bar{t} t_1' ; t_0) \\
& + \int_{t_1}^{t_1'} d\bar{t} G_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 \bar{t} ; t_0) \Sigma_{\lambda\lambda}^{\leq}(\bar{t} t_1' ; t_0) + \\
& \qquad \qquad \qquad + \int_{t_1'}^{t_0 - i\beta} d\bar{t} G_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 \bar{t} ; t_0) \Sigma_{\lambda\lambda}^{\geq}(\bar{t} t_1' ; t_0) \qquad (2.27)
\end{aligned}$$

Subtrahiert man die zweite Gleichung von der ersten, erweitert $t_1 \int^{t_1'} \rightarrow t_0 \int^{t_1'} - t_0 \int^{t_1}$ und führt den Grenzübergang $t_0 \rightarrow -\infty$ durch, erhält man

$$\begin{aligned}
& \left[i \frac{\partial}{\partial t_1} + i \frac{\partial}{\partial t_1'} \right] g_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 t_1') = \int_{-\infty}^{t_1} d\bar{t} \left[\Sigma_{\lambda\lambda}^{\geq}(t_1 \bar{t}) - \Sigma_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 \bar{t}) \right] g_{\lambda\lambda}^{\leq}(\bar{t} t_1') \\
& + \int_{t_1}^{t_1'} d\bar{t} \Sigma_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 \bar{t}) \left[g_{\lambda\lambda}^{\leq}(\bar{t} t_1') - g_{\lambda\lambda}^{\geq}(\bar{t} t_1') \right] - \qquad (2.28) \\
& \int_{-\infty}^{t_1} d\bar{t} \left[g_{\lambda\lambda}^{\geq}(t_1 \bar{t}) - g_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 \bar{t}) \right] \Sigma_{\lambda\lambda}^{\leq}(\bar{t} t_1') - \int_{-\infty}^{t_1'} d\bar{t} g_{\lambda\lambda}^{\leq}(t_1 \bar{t}) \left[\Sigma_{\lambda\lambda}^{\leq}(\bar{t} t_1') - \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. - \Sigma_{\lambda\lambda}^{\geq}(\bar{t} t_1') \right]
\end{aligned}$$

Durch Einführung der neuen Zeitvariablen $t \equiv t_1 - t_1'$ und $\tau = (t_1 + t_1')/2$ und Übergang zu neuen Integrationsvariablen wird (2.28) überführt in

$$i \frac{\partial}{\partial \tau} g_{\lambda\lambda}^{\langle}(t; \tau) = \quad (2.29)$$

$$= \int_{-\infty}^t d\bar{t} \left\{ \Sigma_{\lambda\lambda}^{\rangle}(t-\bar{t}; \tau + \frac{\bar{t}}{2}) g_{\lambda\lambda}^{\langle}(\bar{t}; \tau - \frac{t}{2} + \frac{\bar{t}}{2}) - g_{\lambda\lambda}^{\rangle}(t-\bar{t}; \tau + \frac{\bar{t}}{2}) \Sigma_{\lambda\lambda}^{\langle}(\bar{t}; \tau - \frac{t}{2} + \frac{\bar{t}}{2}) \right\} \\ - \int_t^{\infty} d\bar{t} \left\{ \Sigma_{\lambda\lambda}^{\langle}(\bar{t}; \tau + \frac{t}{2} - \frac{\bar{t}}{2}) g_{\lambda\lambda}^{\rangle}(t-\bar{t}; \tau - \frac{\bar{t}}{2}) - g_{\lambda\lambda}^{\langle}(\bar{t}; \tau + \frac{t}{2} - \frac{\bar{t}}{2}) \Sigma_{\lambda\lambda}^{\rangle}(t-\bar{t}; \tau - \frac{\bar{t}}{2}) \right\}$$

$$\text{mit } g_{\lambda\lambda}^{\langle}(t; \tau) \equiv g_{\lambda\lambda}^{\langle}(t_1, t_1') \quad (2.30)$$

Der Propagator $g_{\lambda\lambda}^{\langle}(t; \tau)$ ist nur für kleine t von der Größenordnung der Intralebensdauer von Null verschieden, dagegen jedoch von der "makroskopischen" Zeit τ schwach abhängig. Deshalb kann der Integrand in (2.29) in eine Taylorreihe um den Punkt τ entwickelt werden. Bricht man die Entwicklung nach der nullten Ordnung bzgl. t ab, so erhält man die Markoffsche Gleichung

$$i \frac{\partial}{\partial \tau} g_{\lambda\lambda}^{\langle}(t; \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{t} \left\{ g_{\lambda\lambda}^{\langle}(\bar{t}; \tau) \Sigma_{\lambda\lambda}^{\rangle}(t-\bar{t}; \tau) - g_{\lambda\lambda}^{\rangle}(t-\bar{t}; \tau) \Sigma_{\lambda\lambda}^{\langle}(\bar{t}; \tau) \right\} \quad (2.31)$$

Aufgrund der Definition (2.14) für die Teilchenzahl nimmt die kinetische Gleichung die Form

$$\frac{\partial}{\partial \tau} N_{\lambda}(\tau) = -R(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{t} \left\{ g_{\lambda\lambda}^{\rangle}(\bar{t}; \tau) \Sigma_{\lambda\lambda}^{\langle}(-\bar{t}; \tau) - g_{\lambda\lambda}^{\langle}(\bar{t}; \tau) \Sigma_{\lambda\lambda}^{\rangle}(-\bar{t}; \tau) \right\} \quad (2.32)$$

an.

2.4. Störungstheoretische Behandlung der nichtdiagonalen Wechselwirkung

Ist die nichtdiagonale Elektron-Phonon-Wechselwirkung schwach, dann kann man eine S-Matrix-Entwicklung durchführen. In nullter Näherung wird $S = \hat{1}$ und die Selbstenergie Σ in (2.26) nimmt die einfache Gestalt

$$\Sigma_{\lambda\lambda}^{(0)}(tt'; t_0) = G_{\lambda_0\lambda_0}^0(t-t'; t_0) \langle T \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t) \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t') \rangle_p \quad (2.33)$$

($\lambda_0, \lambda = 1, 2; \lambda \neq \lambda_0$)

an.

$$\begin{aligned} \text{Es gilt } \langle T \hat{U}_{\lambda_2\lambda_1}(t) \hat{U}_{\lambda_1\lambda_2}(t') \rangle_p &= \\ &= -i \sum_{\alpha} l_{\alpha}^*(\lambda_2\lambda_1) l_{\alpha}(\lambda_1\lambda_2) D_{\alpha}(t-t'), \end{aligned} \quad (2.34)$$

wobei $D_{\alpha}(t-t')$ die Einphonon-Green-Funktion des freien Phononfeldes ist. Demzufolge wird

$$\langle T \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t) \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t') \rangle_p = -i \sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda\lambda_0)|^2 D_{\alpha}(t-t'). \quad (2.34a)$$

Man zeigt leicht, daß D_{α} in der Zeitdarstellung die Form

$$\begin{aligned} D_{\alpha}(t) &= i e^{-i\Omega_{\alpha}t} \left\{ (\bar{N}_{\alpha} + 1) \theta(t) + \bar{N}_{\alpha} \theta(-t) \right\} + \\ &+ i e^{i\Omega_{\alpha}t} \left\{ (\bar{N}_{\alpha} + 1) \theta(-t) + \bar{N}_{\alpha} \theta(t) \right\} \end{aligned} \quad (2.35)$$

hat.

Die Selbstenergie-Propagatoren werden somit in nullter Näherung

$$\Sigma_{\lambda\lambda}^{(0)\approx}(tt'; t_0) = -i \sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda\lambda_0)|^2 G_{\lambda_0\lambda_0}^0 \approx(t-t'; t_0) D_{\alpha} \approx(t-t'). \quad (2.36)$$

Der Ausdruck (2.36) für die Selbstenergie läßt noch eine wesentliche Verallgemeinerung zu. Wie aus der Literatur bekannt ist /14/, zerfällt die Selbstenergie des gekoppelten Elektron-Phonon-Systems in linearer V_{α} -Approximation in eine Summe aus elektronischem und phononischem Anteil. Dabei hat der phononische Anteil die Gestalt

$$\Sigma_p = i G W_e L W_e, \quad (2.37)$$

wobei W_e das elektronisch abgeschirmte Potential und L die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion der Phononen ist. In dem hier betrachteten Fall geht W_e in das nackte Coulomb-Potential über. (Andernfalls hat man sich die elektronische Abschirmung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in die Definition der Kopplungskonstanten einbezogen zu denken.)

Wird der Einfluß der Elektronen auf die Phonon-Frequenzen vernachlässigt, dann kann man in nullter Näherung die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion L durch die phononische Polarisationsfunktion ersetzen. Faßt man diese durch Integration noch mit dem Coulomb-Potential zusammen, dann entsteht gerade der Ausdruck (2.34) für das abgeschirmte Potential V_G .

Es liegt demnach nahe, in (2.36) die G^0 -Linie durch die angezogene G -Linie zu ersetzen, so daß

$$\Sigma_{\lambda\lambda'}(tt'; t_0) = -i \sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda\lambda_0)|^2 G_{\lambda_0\lambda_0}(tt'; t_0) D_{\alpha}(t - t'). \quad (2.38)$$

(sh. dazu die Bemerkung auf S.33)

Eingesetzt in die Bilanzgleichung (2.32) erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} N_{\lambda}(\tau) = & -i \sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda\lambda_0)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{t} \left\{ D_{\alpha}^{<}(-\bar{t}) g_{\lambda_0\lambda_0}^{<}(-\bar{t}; \tau) g_{\lambda\lambda}^{>}(\bar{t}; \tau) \right. \\ & \left. - D_{\alpha}^{>}(-\bar{t}) g_{\lambda_0\lambda_0}^{>}(-\bar{t}; \tau) g_{\lambda\lambda}^{<}(\bar{t}; \tau) \right\}_{\lambda_0 \neq \lambda}. \quad (2.39) \end{aligned}$$

Auf Grundlage der Bewegungsgleichungen hätte man sich nun Lösungen für g^{\gtrless} zu beschaffen. Das einfachste Vorgehen besteht jedoch darin, scharfe Anregungen mit τ -abhängigem chemischem Potential $\mu_{\lambda}(\tau)$ als Ansatz zu verwenden /15/. Wegen der expliziten Gestalt (2.22) läßt sich (2.39) umschreiben in

(2.40)

$$\frac{\partial}{\partial \tau} N_{\lambda}(\tau) = -w_{\lambda \rightarrow \lambda_0} N_{\lambda}(\tau) [1 - N_{\lambda_0}(\tau)] + w_{\lambda_0 \rightarrow \lambda} N_{\lambda_0}(\tau) [1 - N_{\lambda}(\tau)]$$

Die vor den Statistikfaktoren $N_{\lambda}(\tau) = (\exp \beta(E_{\lambda} - \mu_{\lambda}(\tau)) + 1)^{-1}$ auftretenden Koeffizienten kann man leicht als Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit in der Näherung der 'Goldenen Regel' der Quantenmechanik erkennen.

$$w_{\lambda \rightarrow \lambda_0} = -i \sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda\lambda_0)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{t} e^{-it(E_{\lambda} - E_{\lambda_0})} D_{\alpha}^{\gtrless}(-\bar{t}) \quad \text{wird}$$

mit (2.35)

$$w_{\lambda \rightarrow \lambda_0} = 2\pi \sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda, \lambda_0)|^2 \left[(\bar{N}_{\alpha} + 1) \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda_0} \pm \Omega_{\alpha}) + \bar{N}_{\alpha} \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda_0} \mp \Omega_{\alpha}) \right] \quad (2.41)$$

Der Term $\sim (\bar{N}_{\alpha} + 1)$ beschreibt die induzierte und spontane Emission eines Phonons der Energie $\hbar\Omega_{\alpha}$, der Term $\sim \bar{N}_{\alpha}$ beschreibt die Absorption eines solchen. Die Streuformel (2.40) setzt jedoch voraus, daß die elektronische Energiedifferenz $|E_{\lambda} - E_{\lambda_0}|$ von der Größe charakteristischer Phonon-Energien ist. Da dies für Störstellenniveaus, die tief in der verbotenen Zone liegen, nicht zutrifft, muß eine Verallgemeinerung der Theorie auf Multi-Phonon-Prozesse erfolgen.

3. Multi-Phonon-Theorie im Formalismus der Greenschen Funktionen

3.1. Berücksichtigung der diagonalen Kopplung

Die starke diagonale Ankopplung tiefer elektronischer Niveaus an das Phononfeld ist Ursache für die charakteristische Verbreiterung der Spektrallinien und für das Temperaturverhalten des strahlungslosen Multi-Phonon-Rekombinationskanals. In der Multi-Phonon-Theorie muß man deshalb die diagonale Wechselwirkung nichtstörungstheoretisch behandeln.

Im Rahmen der hier betrachteten Zwei-Niveau-Aufgabe ist jetzt

$$H_{\text{ep}} = a_1^+ a_2 \hat{U}_{12} + a_2^+ a_1 \hat{U}_{21} + a_1^+ a_1 \hat{U}_{11} + a_2^+ a_2 \hat{U}_{22}$$

als Wechselwirkung in Rechnung zu stellen.

Die Bewegungsgleichungen für den Greenschen Operator (2.17) nehmen die Form

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda} \right] \hat{G}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1'; t_0) = \delta(t_1, t_1') + \text{T} \left\{ \hat{U}_{\lambda\lambda}(t_1) \hat{G}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1'; t_0) \right\} + \text{T} \left\{ \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) \hat{G}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1'; t_0) \right\} \quad (3.1a)$$

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda_0} \right] \hat{G}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1'; t_0) = \text{T} \left\{ \hat{U}_{\lambda_0\lambda_0}(t_1) \hat{G}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1'; t_0) \right\} + \text{T} \left\{ \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t_1) \hat{G}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1'; t_0) \right\}; \lambda, \lambda_0 = 1, 2; \lambda \neq \lambda_0; \quad (3.1b)$$

an. \hat{G} wird nun identisch umgeschrieben in

$$\begin{aligned}\hat{G}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1'; t_0) &= \hat{\Phi}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') \hat{\gamma}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') \\ \hat{G}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1'; t_0) &= \hat{\Phi}_{\lambda_0\lambda_0}(t_1, t_1') \hat{\gamma}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1'),\end{aligned}\quad (3.2)$$

(mit $\lambda, \lambda_0 = 1, 2$; $\lambda \neq \lambda_0$), wodurch lediglich ein neuer Green-scher Operator $\hat{\gamma}$ eingeführt wird. (Das Argument t_0 wird der Kürze halber unterdrückt, die Zeit ist jedoch weiterhin komplex mit dem Realteil t_0)

Setzt man den Ansatz (3.2) in die Bewegungsgleichungen ein, so folgt unter Beachtung der Produktregel

$$\begin{aligned}\hat{\Phi}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') \left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda} \right] \hat{\gamma}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') + \left[i \frac{\partial}{\partial t_1} \hat{\Phi}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') \right] \hat{\gamma}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') &= \\ = \delta(t_1, t_1') + T \left\{ \hat{U}_{\lambda\lambda}(t_1) \hat{\Phi}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') \hat{\gamma}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') \right\} + T \left\{ \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) * \right. \\ &\quad \left. * \hat{G}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1'; t_0) \right\} \\ \hat{\Phi}_{\lambda_0\lambda_0}(t_1, t_1') \left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda_0} \right] \hat{\gamma}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1') + \left[i \frac{\partial}{\partial t_1} \hat{\Phi}_{\lambda_0\lambda_0}(t_1, t_1') \right] \hat{\gamma}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1') &= \\ = T \left\{ \hat{U}_{\lambda_0\lambda_0}(t_1) \hat{\Phi}_{\lambda_0\lambda_0}(t_1, t_1') \hat{\gamma}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1') \right\} + T \left\{ \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t_1) \hat{G}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1'; t_0) \right\}.\end{aligned}$$

Um zu erreichen, daß die einzelnen Gleichungen in (3.3) in jeweils zwei unabhängige Bestimmungsgleichungen für die Operatoren $\hat{\Phi}$ und $\hat{\gamma}$ zerfallen, muß man auf der rechten Seite von (3.3) den Operator $\hat{\gamma}$ nach rechts aus dem T-Produkt herausziehen. Dadurch entsteht für $\hat{\Phi}$ die Differentialgleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t_1} \hat{\Phi}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') = T \left[\hat{U}_{\lambda\lambda}(t_1) \hat{\Phi}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') \right], \quad (3.4)$$

und für $\hat{\gamma}$ erhält man die Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned}\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda} \right] \hat{\gamma}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') &= \delta(t_1, t_1') \hat{\Phi}_{\lambda\lambda}^{-1}(t_1, t_1') + \\ &+ \hat{\Phi}_{\lambda\lambda}^{-1}(t_1, t_1') T \left[\hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) \hat{G}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1'; t_0) \right]\end{aligned}\quad (3.5a)$$

$$\begin{aligned}\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda_0} \right] \hat{\gamma}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1') &= \hat{\Phi}_{\lambda_0\lambda_0}^{-1}(t_1, t_1') T \left[\hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t_1) \hat{G}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1'; t_0) \right] \\ &(\lambda_0 \neq \lambda) \quad (3.5b)\end{aligned}$$

Wie in Kap.2 benötigt man auch hier zur Ableitung der kinetischen Gleichung noch die adjungierten Bewegungsgleichungen. Das Ziel besteht in der Präparierung einer Selbstenergie, die die gewünschten Multi-Phonon-Prozesse beschreibt und die als Massenoperator in einer Gleichung vom Typ (2.25b) wirkt. Dazu ist es jetzt notwendig, die Umformungen in den adjungierten Gleichungen so vorzunehmen, daß die Reihenfolge $\int G \Sigma$ realisiert wird.

Man hat zunächst

$$\left[-i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_\lambda\right] \hat{G}_{\lambda\lambda}^a(t_1, t_1'; t_0) = \delta(t_1, t_1') + \quad (3.6a)$$

$$+ T\left\{\hat{G}_{\lambda\lambda}^a(t_1, t_1'; t_0) \hat{U}_{\lambda\lambda}(t_1')\right\} + T\left\{\hat{G}_{\lambda\lambda_0}^a(t_1, t_1'; t_0) \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t_1')\right\}$$

$$\left[-i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda_0}\right] \hat{G}_{\lambda\lambda_0}^a(t_1, t_1'; t_0) = T\left\{\hat{G}_{\lambda\lambda_0}^a(t_1, t_1'; t_0) \hat{U}_{\lambda_0\lambda_0}(t_1')\right\} +$$

$$+ T\left\{\hat{G}_{\lambda\lambda}^a(t_1, t_1'; t_0) \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1')\right\} ; \lambda_0, \lambda = 1, 2 ; \lambda \neq \lambda_0 \quad (3.6b)$$

Die diagonale Wechselwirkung wird wieder mittels eines Separationsansatzes wegtransformiert, wobei man jetzt wegen der obigen Bemerkung die Reihenfolge der Operatoren $\hat{\phi}$ und $\hat{\gamma}$ umdrehen muß: (im folgenden immer $\lambda_0, \lambda = 1, 2 ; \lambda \neq \lambda_0$)

$$\hat{G}_{\lambda\lambda}^a(t_1, t_1'; t_0) = \hat{\gamma}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') \hat{\phi}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') \quad (3.7)$$

$$\hat{G}_{\lambda\lambda_0}^a(t_1, t_1'; t_0) = \hat{\gamma}_{\lambda\lambda_0}(t_1, t_1') \hat{\phi}_{\lambda_0\lambda}(t_1, t_1') .$$

Da die Greensche Funktion G beide Typen von Bewegungsgleichungen gleichzeitig erfüllen muß, folgt aus (3.2) und (3.7) die zusätzliche Bedingung an jede Approximation für G : $G = G^a$, was hier bedeutet, daß gelten muß:

$$\langle [\hat{\phi}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1'), \hat{\gamma}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1')]_- \rangle_p = 0 . \quad (3.8)$$

Geht man mit (3.7) in die Bewegungsgleichungen (3.6) ein und macht wieder die Näherung, daß der Zeitordnungsoperator nicht auf $\hat{\gamma}$ wirkt, ergeben sich die Bestimmungsgleichungen

$$-i \frac{\partial}{\partial t_1} \hat{\Phi}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') = T \left[\hat{\Phi}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') \hat{U}_{\lambda\lambda}(t_1') \right], \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \left[-i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_\lambda \right] \hat{\gamma}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') &= \delta(t_1, t_1') \hat{\Phi}_{\lambda\lambda}^{-1}(t_1, t_1') + \\ &+ T \left[\hat{G}_{\lambda\lambda_0}^a(t_1, t_1'; t_0) \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t_1') \right] \hat{\Phi}_{\lambda\lambda}^{-1}(t_1, t_1') \end{aligned} \quad (3.10a)$$

$$\left[-i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda_0} \right] \hat{\gamma}_{\lambda\lambda_0}(t_1, t_1') = T \left[\hat{G}_{\lambda\lambda}^a(t_1, t_1'; t_0) \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1') \right] \hat{\Phi}_{\lambda_0\lambda_0}^{-1}(t_1, t_1'). \quad (3.10b)$$

Die Lösung $\hat{\Phi}_{\lambda\lambda}(t_1, t_1') \equiv \hat{\Phi}_\lambda(t_1, t_1')$ des Gleichungssystems (3.4), (3.9) lautet mit der Anfangsbedingung

$$\hat{\Phi}_\lambda(t_1, t_1) = \hat{1} \quad (3.11)$$

$$\hat{\Phi}_\lambda(t_1, t_1') = T \exp \left(-i \int_{t_1'}^{t_1} dt' \hat{U}_\lambda(t') \right). \quad (3.12)$$

$\hat{\Phi}_\lambda$ hat somit die Struktur einer S-Matrix und ist unitär, da $\hat{U}_\lambda = \hat{U}_\lambda^+$. Da die Zeitabhängigkeit von $\hat{U}_\lambda(t)$ nur mit H_p läuft, läßt sich das T-Produkt exakt auswerten /16/.

Man erhält

$$\hat{\Phi}_\lambda(t_1, t_1') = T e^{-i\tilde{U}_\lambda(t_1)} e^{i\tilde{U}_\lambda(t_1')} e^{-1/2 [\hat{U}_\lambda, \tilde{U}_\lambda](t_1 - t_1')} \quad (3.12a)$$

$\tilde{U}_\lambda(t)$ ist dabei das Integral von $\hat{U}_\lambda(t)$

$$\tilde{U}_\lambda(t) \equiv i \sum_{\alpha} \Omega_{\alpha}^{-1} \left\{ l_{\alpha}(\lambda\lambda) b_{\alpha}(t) - l_{\alpha}^*(\lambda\lambda) b_{\alpha}^+(t) \right\}. \quad (3.13)$$

Die Bewegungsgleichungen für $\hat{\gamma}$ werden jetzt benutzt, um den gesuchten Ausdruck für die Selbstenergie zu finden. Dazu hat man die Differentialgleichungen (3.5b) und (3.10b) für die nichtdiagonalen $\hat{\gamma}$ -Operatoren in Integralgleichungen zu verwandeln. Im Gegensatz zu den Greenschen Operatoren \hat{G} gelten für die $\hat{\gamma}$'s keine quasi-periodischen Randbedingungen, weshalb man keine Fourierentwicklung nach Matsubara-Frequenzen durchführen kann. Verwendet man die Integraldarstellung der Matsubara-Summe für endliche Temperaturen, ist jedoch auch hier die Transformation möglich, und man erhält

$$\hat{\delta}_{\lambda_0\lambda}(t_1 t_1') = \int_{t_0}^{t_0-i\beta} d\bar{t} G_{\lambda_0\lambda_0}^0(t_1 - \bar{t}; t_0) \hat{\phi}_{\lambda_0}^{-1}(\bar{t} t_1') T[\hat{U}_{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) \hat{G}_{\lambda\lambda}(\bar{t} t_1'; t_0)] \quad (3.14a)$$

$$\hat{\delta}_{\lambda\lambda_0}(t_1 t_1') = \int_{t_0}^{t_0-i\beta} d\bar{t} G_{\lambda_0\lambda_0}^0(\bar{t} - t_1'; t_0) T[\hat{G}_{\lambda\lambda}^a(t_1 \bar{t}; t_0) \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(\bar{t})] \hat{\phi}_{\lambda_0}^{-1}(t_1 \bar{t}) \quad (3.14b)$$

Diese Ausdrücke sind in die Bewegungsgleichungen (3.1a) und (3.6a) einzusetzen. Bildet man noch den phononischen Mittelwert, so folgt unter Beachtung von

$$\hat{\phi}_{\lambda}(t_1 t_1') \hat{\phi}_{\lambda}^{-1}(\bar{t} t_1') = \hat{\phi}_{\lambda}(t_1 \bar{t})$$

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda} \right] G_{\lambda\lambda}(t_1 t_1'; t_0) = \delta(t_1 t_1') + \langle T \hat{U}_{\lambda\lambda}(t_1) \hat{G}_{\lambda\lambda}(t_1 t_1'; t_0) \rangle_p + \int_{t_0}^{t_0-i\beta} d\bar{t} G_{\lambda_0\lambda_0}^0(t_1 - \bar{t}; t_0) \langle T [\hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) \hat{\phi}_{\lambda_0}(t_1 \bar{t}) \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) \hat{G}_{\lambda\lambda}(\bar{t} t_1'; t_0)] \rangle_p \quad (3.15a)$$

$$\left[-i \frac{\partial}{\partial t_1} - E_{\lambda} \right] G_{\lambda\lambda}^a(t_1 t_1'; t_0) = \delta(t_1 t_1') + \langle T \hat{G}_{\lambda\lambda}^a(t_1 t_1'; t_0) \hat{U}_{\lambda\lambda}(t_1') \rangle_p + \int_{t_0}^{t_0-i\beta} d\bar{t} \langle T [\hat{G}_{\lambda\lambda}^a(t_1 \bar{t}; t_0) \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(\bar{t}) \hat{\phi}_{\lambda_0}(\bar{t} t_1') \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t_1')] \rangle_p G_{\lambda_0\lambda_0}^0(\bar{t} - t_1'; t_0) \quad (3.15b)$$

Durch Vergleich mit der allgemeinen Form der Bewegungsgleichungen (2.25) liest man für den Korrelationsanteil der Selbstenergie ab:

$$\Sigma_{\lambda\lambda}(t_1 \bar{t}; t_1'; t_0) = \quad (3.16a)$$

$$G_{\lambda_0\lambda_0}^0(t_1 - \bar{t}; t_0) \langle T [\hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) \hat{\phi}_{\lambda_0}(t_1 \bar{t}) \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) \hat{G}_{\lambda\lambda}(\bar{t} t_1'; t_0)] \rangle_p G_{\lambda\lambda}^{-1}(\bar{t} t_1'; t_0)$$

$$\Sigma_{\lambda\lambda}^a(\bar{t} t_1'; t_1; t_0) =$$

$$G_{\lambda\lambda}^{a-1}(t_1 \bar{t}; t_0) \langle T [\hat{G}_{\lambda\lambda}^a(t_1 \bar{t}; t_0) \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(\bar{t}) \hat{\phi}_{\lambda_0}(\bar{t} t_1') \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t_1')] \rangle_p G_{\lambda_0\lambda_0}^0(\bar{t} - t_1'; t_0) \quad (3.16b)$$

In diese Ausdrücke wird für den Greenschen Operator \hat{G} die Darstellung (3.2) bzw. (3.7) eingesetzt. Die phononischen Mittelwerte in (3.16) nehmen dann die Form

$$\langle T[\hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1)\hat{\phi}_{\lambda_0}(t_1\bar{t})\hat{U}_{\lambda_0\lambda}(\bar{t})\hat{\phi}_{\lambda}(\bar{t}t_1')\hat{\gamma}_{\lambda\lambda}(\bar{t}t_1')] \rangle_p \quad (3.17a)$$

$$\langle T[\hat{\gamma}_{\lambda\lambda}(t_1\bar{t})\hat{\phi}_{\lambda}(t_1\bar{t})\hat{U}_{\lambda\lambda_0}(\bar{t})\hat{\phi}_{\lambda_0}(\bar{t}t_1')\hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t_1')] \rangle_p \quad (3.17b)$$

an. Zum einfachsten störungstheoretischen Ergebnis gelangt man, wenn für $\hat{\gamma}_{\lambda\lambda}$ und G^{-1} die Approximationen nullter Ordnung verwendet werden. Aufgrund der Bewegungsgleichungen (3.5a) und (3.10a) und der Anfangsbedingung (3.11) ist dann

$$\hat{\gamma}_{\lambda\lambda}^{(0)}(t_1, t_1') = \hat{1} G_{\lambda\lambda}^0(t_1 - t_1'; t_0). \quad (3.18)$$

Mit dieser Approximation wird auch automatisch die Bedingung (3.8) erfüllt, so daß $G^a = G$ gilt.

Die Selbstenergien werden in der angegebenen Näherung

$$\begin{aligned} \Sigma_{\lambda\lambda}^{(0)}(t_1, \bar{t}; t_1'; t_0) &= \\ &= G_{\lambda_0\lambda_0}^0(t_1 - \bar{t}; t_0) \langle T \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1)\hat{\phi}_{\lambda_0}(t_1\bar{t})\hat{U}_{\lambda_0\lambda}(\bar{t})\hat{\phi}_{\lambda}(\bar{t}t_1') \rangle_p \end{aligned} \quad (3.19a)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{\lambda\lambda}^{a(0)}(\bar{t}, t_1'; t_1; t_0) &= \\ &= G_{\lambda_0\lambda_0}^0(\bar{t} - t_1'; t_0) \langle T \hat{\phi}_{\lambda}(t_1\bar{t})\hat{U}_{\lambda\lambda_0}(\bar{t})\hat{\phi}_{\lambda_0}(\bar{t}t_1')\hat{U}_{\lambda_0\lambda}(t_1') \rangle_p \end{aligned} \quad (3.19b)$$

Beim Übergang zur kinetischen Gleichung verschwinden die in Semikola gesetzten Zeitargumente in der Selbstenergie, da der Grenzübergang $t_1' \rightarrow t_1^+$ zu vollziehen ist. Der phononische Mittelwert in (3.19) läßt sich wieder als abgeschirmtes Potential der Elektron-Phonon-Wechselwirkung interpretieren, wobei jetzt die diagonale Wechselwirkung voll berücksichtigt ist. Entsprechend den Bemerkungen in Kap. 2 liegt es auch hier nahe, G^0 durch die volle G-Linie zu ersetzen.

(Bem.: Um konsistent zu bleiben, hätte man, um zur linearen V_s -Approximation zu kommen, auch in dem Phononenteil zur vollen G-Funktion überzugehen, d.h. die Polarisationsfunktion müßte durch die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion der Phononen ersetzt werden. Da jedoch für die kinetische Gleichung ungedämpfte Anregungen verwendet werden, wird die Konsistenz zum Schluß wieder hergestellt.)

Führt man in (3.19) den Ausdruck (3.12a) für $\hat{\phi}$ ein, dann ergibt sich schließlich für die Selbstenergie-Propagatoren

$$\begin{aligned} \Sigma_{\lambda\lambda}^>(t_1 \bar{t}; t_0) &= G_{\lambda_0\lambda_0}^>(t_1 \bar{t}; t_0) * & (3.20) \\ * \langle e^{i\tilde{U}_\lambda(t_1)} \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) e^{-i\tilde{U}_{\lambda_0}(t_1)} e^{i\tilde{U}_{\lambda_0}(\bar{t})} \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) e^{-i\tilde{U}_\lambda(\bar{t})} \rangle_P * \\ * e^{-1/2[\hat{U}_{\lambda_0}, \tilde{U}_{\lambda_0}]_-(t_1 - \bar{t})} e^{-1/2[\hat{U}_\lambda, \tilde{U}_\lambda]_-(\bar{t} - t_1)} \\ \Sigma_{\lambda\lambda}^<(t_1 \bar{t}; t_0) &= G_{\lambda_0\lambda_0}^<(t_1 \bar{t}; t_0) * \\ * \langle e^{i\tilde{U}_{\lambda_0}(\bar{t})} \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) e^{-i\tilde{U}_\lambda(\bar{t})} e^{i\tilde{U}_\lambda(t_1)} \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) e^{-i\tilde{U}_{\lambda_0}(t_1)} \rangle_P * \\ e^{-1/2[\hat{U}_{\lambda_0}, \tilde{U}_{\lambda_0}]_-(t_1 - \bar{t})} e^{-1/2[\hat{U}_\lambda, \tilde{U}_\lambda]_-(\bar{t} - t_1)} \end{aligned}$$

Man gelangt formal zum Ausdruck (3.20), wenn in der Selbstenergie, die Einphonon-Prozesse beschreibt, (2.33), die Ersetzung

$$\hat{U}_{\lambda\lambda'}(t) \rightarrow \hat{O}_\lambda^{-1}(t) \hat{U}_{\lambda\lambda'}(t) \hat{O}_{\lambda'}(t)$$

mit dem unitären Operator

$$\hat{O}_\lambda(t) = e^{-i\tilde{U}_\lambda(t) - 1/2[\hat{U}_\lambda, \tilde{U}_\lambda]t} \quad (3.21)$$

vorgenommen wird.

3.2. Berechnung der Selbstenergie

Um den expliziten Ausdruck für Σ zu erhalten, ist die Berechnung des in (3.20) auftretenden phononischen Mittelwertes erforderlich. Dazu werden zunächst die Operatoren \hat{U} und \tilde{U} durch Phononen-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausgedrückt, deren Zeitabhängigkeit mit dem Operator H_P der freien Phononen läuft.

$$\langle e^{i\tilde{U}_\lambda(t_1)} \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) e^{-i\tilde{U}_{\lambda_0}(t_1)} e^{i\tilde{U}_{\lambda_0}(\bar{t})} \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) e^{-i\tilde{U}_\lambda(\bar{t})} \rangle_P =$$

$$\begin{aligned}
&= A \left\langle e^{-\sum_{\alpha} \{C_{\alpha}^{\lambda}(t_1) b_{\alpha} - C_{\alpha}^{\lambda}(t_1)^* b_{\alpha}^+\}} \hat{U}_{\lambda\lambda_0}(t_1) * \right. \\
&* e^{\sum_{\alpha} \{[C_{\alpha}^{\lambda_0}(t_1) - C_{\alpha}^{\lambda_0}(\bar{t})] b_{\alpha} - [C_{\alpha}^{\lambda_0}(t_1)^* - C_{\alpha}^{\lambda_0}(\bar{t})^*] b_{\alpha}^+\}} \hat{U}_{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) * \\
&* e^{\sum_{\alpha} \{C_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t}) b_{\alpha} - C_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t})^* b_{\alpha}^+\}} \quad (3.22)
\end{aligned}$$

$$\text{mit } A \equiv e^{1/2 [\hat{U}_{\lambda_0}(t_1), \hat{U}_{\lambda_0}(\bar{t})]} = e^{1/2 \sum_{\alpha} [C_{\alpha}^{\lambda_0}(t_1) C_{\alpha}^{\lambda_0}(\bar{t})^* - C_{\alpha}^{\lambda_0}(t_1)^* C_{\alpha}^{\lambda_0}(\bar{t})]} \quad (3.23)$$

$$C_{\alpha}^{\lambda}(t) \equiv \Omega_{\alpha}^{-1} l_{\alpha}^{\lambda}(t) \equiv \Omega_{\alpha}^{-1} l_{\alpha}(\lambda\lambda) e^{-i\Omega_{\alpha}t} \quad (3.24)$$

Durch Anwendung der bekannten Beziehung

$$e^{P+Q} = e^P e^Q e^{-1/2 [P, Q]}$$

$$\begin{aligned}
&\text{erh\u00e4lt man } \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{\lambda}(t_1)^* b_{\alpha}^+ - \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{\lambda}(t_1) b_{\alpha} = \\
&= e^{\sum_{\alpha} C_{\alpha}^{\lambda}(t_1)^* b_{\alpha}^+} e^{-\sum_{\alpha} C_{\alpha}^{\lambda}(t_1) b_{\alpha}} e^{-1/2 \sum_{\alpha} |C_{\alpha}^{\lambda}(t_1)|^2} \quad (3.25)
\end{aligned}$$

(Zur Abk\u00fcrzung wird gesetzt: $\sum_{\alpha} |C_{\alpha}^{\lambda}(t_1)|^2 \equiv 2C(t_1)$)
 F\u00fchrt man das in (3.22) durch und schreibt $\hat{U}_{\lambda\lambda_0}$ und $\hat{U}_{\lambda_0\lambda}$ aus, dann kann man die in diesen auftretenden b - und b^+ -Operatoren durch partielle Differentiation erzeugen. Es entsteht eine Summe aus folgenden vier Termen

$$\begin{aligned}
&-A e^{-C(t_1)} e^{C(\bar{t})} \sum_{\alpha'\alpha''} l_{\alpha'}^{\lambda\lambda_0}(t_1) l_{\alpha''}^{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) \frac{\partial}{\partial C_{\alpha'}^{\lambda}(t_1)} \frac{\partial}{\partial C_{\alpha''}^{\lambda}(\bar{t})} \left\{ F e^{C(t_1)} e^{-C(\bar{t})} \right\} \\
&A e^{-C(t_1)} e^{-C(\bar{t})} \sum_{\alpha'\alpha''} l_{\alpha'}^{\lambda\lambda_0}(t_1) l_{\alpha''}^{\lambda\lambda_0}(\bar{t})^* \frac{\partial}{\partial C_{\alpha'}^{\lambda}(t_1)} \frac{\partial}{\partial C_{\alpha''}^{\lambda}(\bar{t})^*} \left\{ F e^{C(t_1)} e^{C(\bar{t})} \right\} \\
&A e^{C(t_1)} e^{C(\bar{t})} \sum_{\alpha'\alpha''} l_{\alpha'}^{\lambda_0\lambda}(t_1)^* l_{\alpha''}^{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) \frac{\partial}{\partial C_{\alpha'}^{\lambda}(t_1)^*} \frac{\partial}{\partial C_{\alpha''}^{\lambda}(\bar{t})} \left\{ F e^{-C(t_1)} e^{-C(\bar{t})} \right\} \\
&-A e^{C(t_1)} e^{-C(\bar{t})} \sum_{\alpha'\alpha''} l_{\alpha'}^{\lambda_0\lambda}(t_1)^* l_{\alpha''}^{\lambda_0\lambda}(\bar{t})^* \frac{\partial}{\partial C_{\alpha'}^{\lambda}(t_1)^*} \frac{\partial}{\partial C_{\alpha''}^{\lambda}(\bar{t})^*} \left\{ F e^{-C(t_1)} e^{C(\bar{t})} \right\} \\
&\quad (3.26a) \text{ bis } (3.26d)
\end{aligned}$$

$$\text{mit } F \equiv \left\langle e^{\sum_{\alpha} C_{\alpha}^{\lambda}(t_1)^* b_{\alpha}^+ - \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{\lambda}(t_1) b_{\alpha}} * \right.$$

$$\begin{aligned}
&* e^{\sum_{\alpha} \{[C_{\alpha}^{\lambda_0}(t_1) - C_{\alpha}^{\lambda_0}(\bar{t})] b_{\alpha} - [C_{\alpha}^{\lambda_0}(t_1)^* - C_{\alpha}^{\lambda_0}(\bar{t})^*] b_{\alpha}^+\}} * \\
&* e^{\sum_{\alpha} C_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t}) b_{\alpha} - \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t})^* b_{\alpha}^+} \rangle \quad (3.27)
\end{aligned}$$

Der phononische Mittelwert muß jetzt in eine solche Form überführt werden, daß die Anwendung der Hilfsformel

$$\left\langle e^{fb^+} e^{cb} \right\rangle_p = e^{fc\bar{N}} \quad (3.28)$$

(\bar{N} = Bose-Verteilungsfunktion) möglich wird.

Man erhält

$$F = \left\langle e^{\sum_{\alpha} [\Delta C_{\alpha}(\bar{t})^* - \Delta C_{\alpha}(t_1)^*] b_{\alpha}^+} e^{-\sum_{\alpha} [\Delta C_{\alpha}(\bar{t}) - \Delta C_{\alpha}(t_1)] b_{\alpha}} \right\rangle_p^* \\ * e^{1/2 \left[\sum_{\alpha} \{ \Delta C_{\alpha}(\bar{t})^* - \Delta C_{\alpha}(t_1)^* \} b_{\alpha}^+, \sum_{\alpha} \{ \Delta C_{\alpha}(\bar{t}) - \Delta C_{\alpha}(t_1) \} b_{\alpha} \right]}$$

$$* \exp \left\{ 1/2 \left[\sum_{\alpha} [c_{\alpha}^{\lambda}(t_1)^* + c_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t})^*] b_{\alpha}^+ - \sum_{\alpha} [c_{\alpha}^{\lambda}(t_1) + c_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t})] b_{\alpha} \right. \right. \\ \left. \left. \sum_{\alpha} [c_{\alpha}^{\lambda_0}(t_1) - c_{\alpha}^{\lambda_0}(\bar{t})] b_{\alpha} - \sum_{\alpha} [c_{\alpha}^{\lambda_0}(t_1)^* - c_{\alpha}^{\lambda_0}(\bar{t})^*] b_{\alpha}^+ \right] \right\} \\ * e^{1/2 \left[\sum_{\alpha} c_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t})^* b_{\alpha}^+ - \sum_{\alpha} c_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t}) b_{\alpha} \right.} , \left. \sum_{\alpha} c_{\alpha}^{\lambda}(t_1)^* b_{\alpha}^+ - \sum_{\alpha} c_{\alpha}^{\lambda}(t_1) b_{\alpha} \right]}$$

$$\text{mit } \Delta C_{\alpha} \equiv c_{\alpha}^{\lambda_0} - c_{\alpha}^{\lambda}.$$

Wird nun (3.28) benutzt, dann vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$F = e^{-\sum_{\alpha} [\bar{N}_{\alpha} + 1/2] |\Delta C_{\alpha}(\bar{t}) - \Delta C_{\alpha}(t_1)|^2} e^{1/2 \sum_{\alpha} [c_{\alpha}^{\lambda}(t_1) + c_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t})]^* \\ * [c_{\alpha}^{\lambda_0}(t_1)^* - c_{\alpha}^{\lambda_0}(\bar{t})^*] - 1/2 \sum_{\alpha} [c_{\alpha}^{\lambda}(t_1)^* + c_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t})^*] [c_{\alpha}^{\lambda_0}(t_1) - c_{\alpha}^{\lambda_0}(\bar{t})]} \\ * e^{1/2 \sum_{\alpha} [c_{\alpha}^{\lambda}(t_1) c_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t})^* - c_{\alpha}^{\lambda}(t_1)^* c_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t})]} \quad (3.30)$$

Faßt man die in den geschweiften Klammern in (3.26) auftretenden e-Faktoren mit F zusammen und führt die partiellen Ableitungen aus, dann ergeben sich bis auf den gemeinsamen Vorfaktor A·F folgende Terme in den jeweiligen Summanden:

$$\left\{ \bar{N}_{\alpha''} [\Delta C_{\alpha''}(\bar{t})^* - \Delta C_{\alpha''}(t_1)^*] - c_{\alpha''}^{\lambda}(\bar{t})^* \right\} \\ * \left\{ - [\bar{N}_{\alpha'} + 1] [\Delta C_{\alpha'}(\bar{t})^* - \Delta C_{\alpha'}(t_1)^*] + c_{\alpha'}^{\lambda}(t_1)^* \right\} \quad (3.31a)$$

$$\left\{ [\bar{N}_{\alpha''} + 1] \delta_{\alpha''\alpha'} + \left\{ [\bar{N}_{\alpha''} + 1] [\Delta C_{\alpha''}(\bar{t}) - \Delta C_{\alpha''}(t_1)] + C_{\alpha''}^{\lambda}(\bar{t}) \right\}^* \right. \\ \left. * \left\{ -[\bar{N}_{\alpha'} + 1] [\Delta C_{\alpha'}(\bar{t})^* - \Delta C_{\alpha'}(t_1)^*] + C_{\alpha'}^{\lambda}(t_1)^* \right\} \right. \quad (3.31b)$$

$$\bar{N}_{\alpha''} \delta_{\alpha'\alpha''} + \left\{ \bar{N}_{\alpha''} [\Delta C_{\alpha''}(\bar{t})^* - \Delta C_{\alpha''}(t_1)^*] - C_{\alpha''}^{\lambda}(\bar{t})^* \right\}^* \\ * \left\{ -\bar{N}_{\alpha'} [\Delta C_{\alpha'}(\bar{t}) - \Delta C_{\alpha'}(t_1)] - C_{\alpha'}^{\lambda}(t_1) \right\} \quad (3.31c)$$

$$\left\{ [\bar{N}_{\alpha''} + 1] [\Delta C_{\alpha''}(\bar{t}) - \Delta C_{\alpha''}(t_1)] + C_{\alpha''}^{\lambda}(\bar{t}) \right\}^* \\ * \left\{ -\bar{N}_{\alpha'} [\Delta C_{\alpha'}(\bar{t}) - \Delta C_{\alpha'}(t_1)] - C_{\alpha'}^{\lambda}(t_1) \right\} \quad (3.31d)$$

Nach Multiplikation mit den nichtdiagonalen Kopplungskonstanten wird eine Zusammenfassung unter der Doppelsumme über α' und α'' möglich. Es ergibt sich bis auf den Faktor $A \cdot F$:

$$\sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda\lambda_0)|^2 [\bar{N}_{\alpha} + 1] e^{-i\Omega_{\alpha}(t_1 - \bar{t})} + \sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda_0\lambda)|^2 \bar{N}_{\alpha} e^{i\Omega_{\alpha}(t_1 - \bar{t})} \\ + \sum_{\alpha} \left\{ l_{\alpha}^{\lambda\lambda_0}(\bar{t})^* [\bar{N}_{\alpha} + 1] [\Delta C_{\alpha}(\bar{t}) - \Delta C_{\alpha}(t_1)] + l_{\alpha}^{\lambda\lambda_0}(\bar{t})^* C_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t}) \right. \\ \left. - l_{\alpha}^{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) \bar{N}_{\alpha} [\Delta C_{\alpha}(\bar{t})^* - \Delta C_{\alpha}(t_1)^*] + l_{\alpha}^{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) C_{\alpha}^{\lambda}(\bar{t})^* \right\}^* \\ * \sum_{\alpha} \left\{ l_{\alpha}^{\lambda_0\lambda}(t_1)^* \bar{N}_{\alpha} [\Delta C_{\alpha}(\bar{t}) - \Delta C_{\alpha}(t_1)] + l_{\alpha}^{\lambda_0\lambda}(t_1)^* C_{\alpha}^{\lambda}(t_1) \right. \\ \left. - l_{\alpha}^{\lambda\lambda_0}(t_1) [\bar{N}_{\alpha} + 1] [\Delta C_{\alpha}(\bar{t})^* - \Delta C_{\alpha}(t_1)^*] + l_{\alpha}^{\lambda\lambda_0}(t_1) C_{\alpha}^{\lambda}(t_1)^* \right\}. \quad (3.32)$$

Den gemeinsamen Vorfaktor $A \cdot F$ berechnet man aus (3.23) und (3.30). Die Ersetzung aller Abkürzungen liefert

$$A \cdot F = e^{-\sum_{\alpha} \Omega_{\alpha}^{-2} [\bar{N}_{\alpha} + 1/2] |\Delta l_{\alpha}|^2 (2 - 2\cos \Omega_{\alpha}(t_1 - \bar{t}))} * \\ * e^{i \sum_{\alpha} \Omega_{\alpha}^{-2} |\Delta l_{\alpha}|^2 \sin \Omega_{\alpha}(\bar{t} - t_1)} \quad (3.33)$$

Benötigt werden noch die e-Faktoren in (3.20) :

$$e^{1/2 [\hat{U}_{\lambda_0}, \tilde{U}_{\lambda_0}] (\bar{t} - t_1)} e^{-1/2 [\hat{U}_{\lambda}, \tilde{U}_{\lambda}] (\bar{t} - t_1)} = \\ = e^{-i(\bar{t} - t_1) \sum_{\alpha} \Omega_{\alpha}^{-1} |\Delta l_{\alpha}|^2} e^{-i(\bar{t} - t_1) \sum_{\alpha} \Omega_{\alpha}^{-1} \{ \Delta l_{\alpha} l_{\alpha}^*(\lambda\lambda) + \Delta l_{\alpha}^* l_{\alpha}(\lambda\lambda) \}} \quad (3.34)$$

Schreibt man in (3.32) die Zeitabhängigkeiten aus und führt die Abkürzungen

$$K_{\lambda_0\lambda} \equiv \sum_{\alpha} \mathcal{Q}_{\alpha}^{-1} \{ l_{\alpha}(\lambda_0\lambda) l_{\alpha}^*(\lambda\lambda) + l_{\alpha}^*(\lambda\lambda_0) l_{\alpha}(\lambda\lambda) \} \quad (3.35a)$$

$$M_{\lambda_0\lambda}(\bar{t} - t_1) \equiv \sum_{\alpha} \mathcal{Q}_{\alpha}^{-1} \{ \bar{N}_{\alpha} l_{\alpha}^*(\lambda_0\lambda) \Delta l_{\alpha} \left[e^{-i\mathcal{Q}_{\alpha}(\bar{t} - t_1)} - 1 \right] - \left[\bar{N}_{\alpha} + 1 \right] l_{\alpha}(\lambda\lambda_0) \Delta l_{\alpha}^* \left[e^{i\mathcal{Q}_{\alpha}(\bar{t} - t_1)} - 1 \right] \} \quad (3.35b)$$

ein, dann erhält man folgendes Endergebnis

$$\begin{aligned} & e^{-i(\bar{t} - t_1) \sum_{\alpha} \mathcal{Q}_{\alpha}^{-1} [\Delta l_{\alpha} l_{\alpha}^*(\lambda\lambda) + \Delta l_{\alpha}^* l_{\alpha}(\lambda\lambda)]} * \\ & * e^{-i \sum_{\alpha} \mathcal{Q}_{\alpha}^{-2} |\Delta l_{\alpha}|^2 [\mathcal{Q}_{\alpha}(\bar{t} - t_1) - \sin \mathcal{Q}_{\alpha}(\bar{t} - t_1)]} * \\ & * e^{-\sum_{\alpha} \mathcal{Q}_{\alpha}^{-2} |\Delta l_{\alpha}|^2 [2\bar{N}_{\alpha} + 1] (1 - \cos \mathcal{Q}_{\alpha}(\bar{t} - t_1))} * \\ & * \left\{ \sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda\lambda_0)|^2 [\bar{N}_{\alpha} + 1] e^{i\mathcal{Q}_{\alpha}(\bar{t} - t_1)} + \sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda_0\lambda)|^2 \bar{N}_{\alpha} e^{-i\mathcal{Q}_{\alpha}(\bar{t} - t_1)} \right. \\ & + K_{\lambda_0\lambda} K_{\lambda_0\lambda}^* + K_{\lambda_0\lambda} M_{\lambda_0\lambda}(\bar{t} - t_1) + K_{\lambda_0\lambda}^* M_{\lambda_0\lambda}^*(t_1 - \bar{t}) + \\ & \left. + M_{\lambda_0\lambda}(\bar{t} - t_1) M_{\lambda_0\lambda}^*(t_1 - \bar{t}) \right\} \quad (3.36) \end{aligned}$$

3.3. Vergleich mit der Literatur und Ausblick

Für die Selbstenergiepropagatoren erhält man mit (3.20)

$$\Sigma_{\lambda\lambda}^>(t_1, \bar{t}; t_0) = G_{\lambda_0\lambda_0}^>(t_1, \bar{t}; t_0) R_{\lambda_0\lambda}(\bar{t} - t_1) \quad (3.37)$$

$$\Sigma_{\lambda\lambda}^<(t_1, \bar{t}; t_0) = G_{\lambda_0\lambda_0}^<(t_1, \bar{t}; t_0) R_{\lambda\lambda_0}(t_1 - \bar{t})$$

Dabei ist $R_{\lambda_0\lambda}(\bar{t} - t_1)$ der in (3.36) angegebene Ausdruck.

Wie in Kap. 2 werden nun für G wieder ungedämpfte Anregungen mit $\bar{\nu}$ -abhängigem chemischem Potential eingesetzt.

Die kinetische Gleichung (2.32) nimmt dann die Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \bar{\tau}} N_{\lambda}(\bar{\tau}) = & \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{t} \left\{ N_{\lambda_0}(\bar{\tau}) [1 - N_{\lambda}(\bar{\tau})] e^{i\bar{t}(E_{\lambda} - E_{\lambda_0})} R_{\lambda\lambda_0}(-\bar{t}) - \right. \\ & \left. - N_{\lambda}(\bar{\tau}) [1 - N_{\lambda_0}(\bar{\tau})] e^{i\bar{t}(E_{\lambda_0} - E_{\lambda})} R_{\lambda_0\lambda}(\bar{t}) \right\} \quad (3.38) \end{aligned}$$

an. Für die thermisch gemittelte Übergangswahrscheinlich-

lichkeit ergibt sich

$$w_{\lambda \rightarrow \lambda_0}(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{t} e^{i\bar{t}(E_{\lambda_0} - E_{\lambda})} R_{\lambda_0 \lambda}(\bar{t}). \quad (3.39)$$

Sie ist identisch mit der im statischen Entkopplungsschema auf der Basis der 'Goldenen Regel' berechneten. (Es wurde von einem System statischer Zustände ausgegangen) Die Formeln (3.35) und (3.36) erlauben einen direkten Vergleich mit dem Ergebnis von Helmig /3/ (sh. Formel 1.25). Die Auswertung des Integrals (3.39) ist nur näherungsweise möglich und in der Literatur ausführlich behandelt (/1/ bis /4/).

(3.39) kann noch etwas umgeschrieben werden in

$$w_{\lambda \rightarrow \lambda_0}(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{t} e^{i\bar{t}(E_{\lambda_0} - J_{\lambda_0} - (E_{\lambda} - J_{\lambda}))} e^{\sum_{\alpha} \Omega_{\alpha}^{-2} |\Delta l_{\alpha}|^2} g_{\alpha}(\bar{t}) * \\ * \left\{ \sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda \lambda_0)|^2 [\bar{N}_{\alpha} + 1] e^{i\Omega_{\alpha} \bar{t}} + \sum_{\alpha} |l_{\alpha}(\lambda_0 \lambda)|^2 \bar{N}_{\alpha} e^{-i\Omega_{\alpha} \bar{t}} + \right. \\ \left. + K_{\lambda_0 \lambda} K_{\lambda_0 \lambda}^* + K_{\lambda_0 \lambda} M_{\lambda_0 \lambda}(\bar{t}) + \right. \\ \left. + K_{\lambda_0 \lambda}^* M_{\lambda_0 \lambda}^*(-\bar{t}) + M_{\lambda_0 \lambda}(\bar{t}) M_{\lambda_0 \lambda}^*(-\bar{t}) \right\}. \quad (3.40)$$

K und M sind in (3.35) definiert. Die Größen J_{λ}

$$J_{\lambda} \equiv \sum_{\alpha} \Omega_{\alpha}^{-1} |l_{\alpha}(\lambda \lambda)|^2$$

beschreiben eine Renormierung der entsprechenden Elektronenenergie um Beträge, die sich interpretieren lassen als Verlußt an potentieller Gitterenergie (Relaxationsenergie) /4/.

$e^{\sum_{\alpha} \Omega_{\alpha}^{-2} |\Delta l_{\alpha}|^2} g_{\alpha}(\bar{t})$ ist der bekannte Linienformfaktor.

Dabei ist

$$g_{\alpha}(t) \equiv (\bar{N}_{\alpha} + 1) e^{i\Omega_{\alpha} t} + \bar{N}_{\alpha} e^{-i\Omega_{\alpha} t} - (2\bar{N}_{\alpha} + 1). \quad (3.41)$$

Die Terme in der geschweiften Klammer in (3.40) bestimmen die absolute Größe der Übergangswahrscheinlichkeit, da sie die nichtdiagonalen Kopplungskonstanten enthalten. Wesentlich sind dabei die ersten beiden, die auch

sofort an die 'Goldene Regel' erinnern.

Durch das hier dargelegte Verfahren wurde in einem einfachen Zwei-Niveau-Modell eine Bilanzgleichung abgeleitet, die die Nettorekombination von Elektronen bei starker diagonaler Ankopplung an das Phononenfeld beschreibt.

Eine sich anbietende Aufgabe wäre die nichtstörungstheoretische Behandlung der nichtdiagonalen Wechselwirkung.

Dafür liegen als Ausgangsgleichungen die Formeln (3.5b), (3.10b), (3.15) und (3.16) bereit. Der Operator $\hat{\gamma}$ muß dazu in höherer als in nullter Ordnung bestimmt werden, und G bzw. Σ sind dann mit diesem zu berechnen.

Weiterhin liegt es nahe, zu einem Einband- bzw. Zweibandmodell überzugehen. Dann entsteht die qualitativ neue Aufgabe, die elektronische Abschirmung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Rechnung zu stellen.

Eine bessere Behandlung von G muß auch den sogenannten Frequenzeffekt, d.h. die Renormierung der Phononenergien durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, mit sich bringen.

Weitere Aufgaben sind der Übergang zur nichtlinearen Elektron-Phonon-Wechselwirkung und die Mitnahme der Phonon-Phonon-Wechselwirkung.

Literaturverzeichnis

- /1/ K. Huang, A. Rhys : Phys. Rev. 97 , 1496 (1955)
- /2/ Yu. E. Perlin : Usp. Fis. Nauk 80 , 553 (1963)
- /3/ G. Helmig : Ann. d. Phys. (Leipzig), 6. Folge
19 , 41 (1956)
- /4/ R. Pässler : Czech. J. Phys. B 24 , 322 (1974)
B 25 , 219 (1975)
- /5/ B. A. Kovarskij : Fis. Tw. Tela 4 , 1636 (1962)
- /6/ C. H. Henry, D. V. Lang : Phys. Rev. B15 , 929
(1977)
- /7/ H. Sumi : J. Phys. Soc. Jap. 49 , 1701 (1980)
- /8/ M. Born, R. Oppenheimer : Ann. d. Phys. 84 ,
457 (1927)
- /9/ A. S. Davydow : Quantenmechanik, Berlin 1978
S. 199 ff.
- /10/ K. Peuker : Vortr. am Ber. 02 d. Sekt. Phys. d.
HUB, 1981
- /11/ L. Kadanoff, G. Baym : Quantum Statistical Me-
chanics, W. A. Benj. Inc., New York (1962)
- /12/ L. W. Keldysh : To 47 , 1516 (1964)
- /13/ H. Stolz : Preprint 80-1 d. ZIE , S.14 ff.
- /14/ L. Hedin, S. Lundquist : Solid State Physics
23 , 1 (1969)
- /15/ M. Mocker, O. Ziep : Wiss. Zeitschr. d. HUB
in Druck
- /16/ K. Peuker et. al. : J. Phys. Soc. Jap. 49 , 683
(1980)
- /17/ . Frank-Kamenetzki, . Lukaschin : Usp. Fis.
Nauk 116,193 (1975)
- /18/ W. Shockley, W. T. Read : Phys. Rev. 87 ,835 (1952)
- /19/ H. Stolz : Einf. in d. Vielelektronentheorie d.
Kristalle, Akademie-Verl. Berlin (1974)