

# Kapitel 1

## Das Modellsystem einer nichtlinearen Doppelkette

Gegenstand dieses Kapitels sind Einführung und Erläuterung von Modellen einer nichtlinearen Doppelkette, die mit Hilfe von Systemen nichtlinearer Bewegungsgleichungen berechnet werden.

Jede Kette besteht aus einer Vielzahl von Kettengliedern, die als Oszillatoren aufgefaßt und beschrieben werden. Jeder dieser Oszillatoren wird, aufgrund seiner Kopplung zu den Nachbarszillatoren sowie um größtmöglicher Allgemeinheit Rechnung zu tragen, als nichtlinearer (Einstein-) Oszillator angesehen. Damit ist das Modell in der Lage, verschiedene Ketten beliebiger Oszillatoren zu beschreiben. Die einzelnen Oszillatoren können Atome, ganze Gruppen von Atomen oder Molekülen darstellen, die, je nach Beschaffenheit ihrer inneren Energiezustände, als *ein* Oszillator aufgefaßt werden oder eine Sequenz von Oszillatoren innerhalb eines Kettenstrangs bilden.

Die Suche nach stabilen Lösungen bzw. die Energietransferdynamik auf einer derartigen Oszillatorkette war in den vergangenen Jahren Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen, z. B. [1 - 10]. Fragen, die sich hinsichtlich des Energietransfers ergeben, wenn an den ersten Kettenstrang noch eine weitere Oszillatorkette angekoppelt wird, sind Gegenstand dieser Arbeit.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, soll unter anderem folgende Frage im Mittelpunkt stehen:

Was geschieht mit Anregungsenergie, die der Oszillatorkette an einer beliebigen Stelle zugeführt wird, hinsichtlich der Transfermöglichkeit an einen anderen Ort der Kette, insbesondere an einen anderen Ort auf der angekoppelten Nachbarkette?

Die Beantwortung dieser zentralen Fragestellung führt auf zwei übergeordnete Themengebiete:

- Unter welchen Umständen ist es überhaupt möglich, daß sich Anregungsenergie auf einigen wenigen Kettenplätzen sammelt und als räumlich lokalisierte Struktur zu anderen Orten auf dem Kettensystem gelangen kann?
- Wie muß die Kopplung zwischen den beiden Kettensträngen beschaffen sein, damit ein Energietransfer von Kette zu Kette ermöglicht wird?

Zu dem erstgenannten Themengebiet sind bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen Forschungsergebnisse erbracht worden, z. B. [10], [11], [12], die sich allerdings zum größten Teil auf einzelne Kettenstränge beziehen. Es wird sich zeigen, daß die grundlegenden Mechanismen, die zu lokalisiertem Energietransfer führen, prinzipiell auch auf höherdimensionale Kettensysteme anwendbar sind. Dies wird in Kapitel 2 durchgeführt und diskutiert.

Das zweite Themengebiet wird in Kapitel 3 und 4 im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal ausführlich behandelt.

## 1.1 Die Grundgleichungen

Als Ausgangspunkt der gesamten Betrachtungen ist die kubische nichtlineare Schrödingergleichung (NLS) anzusehen. Als Kontinuumsgleichung hat sie folgende Gestalt:

$$i\psi_t + \psi_{xx} + \gamma|\psi|^2\psi = 0. \quad (1.1)$$

Die zugehörige Hamiltonfunktion in Integraldarstellung lautet:

$$H = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \left| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 + \gamma |\psi|^4 \right) dx. \quad (1.2)$$

Die nichtlineare Schrödingergleichung ist in dieser Form eine eindimensionale partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung. Dabei steht  $\psi$  für eine orts- und zeitabhängige Größe (Wellenfunktion bzw. Wahrscheinlichkeitsamplitude) und  $\gamma$  wird als Nichtlinearitätsparameter bezeichnet.

Obwohl die NLS aufgrund der imaginären Einheit  $i$  vor der Zeitableitung formal äquivalent zu einer Schrödingergleichung ist, entstand sie nicht im Rahmen der Quantentheorie, sondern hat ihren Ursprung in der Elektrodynamik. Dort dient sie zur Beschreibung der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in nichtlinearen Medien [15].

Die NLS ist Beispiel einer integrierbaren, nichtlinearen partiellen Differentialgleichung, die mit Hilfe der inversen Streutransformation gelöst werden kann. Die Lösungen werden als *bright soliton* bzw. *dark soliton* bezeichnet, je nachdem ob  $\gamma$  positiv oder negativ ist. Demnach existieren eindeutige analytische Lösungen der zeitlichen Entwicklung einer beliebigen Anfangskonfiguration.

Die nichtlineare Schrödingergleichung soll im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf ein Gittersystem angewendet werden, welches aus einer Vielzahl von gekoppelten Oszillatoren besteht. Hierfür ist eine Diskretisierung der Ortsvariablen erforderlich. Es sei bereits an dieser Stelle bemerkt, daß verschiedene Diskretisierungen der NLS existieren, wobei die Integrierbarkeit der Gleichung nicht immer automatisch auf ihre diskretisierte Form übertragen wird.

Die Diskretisierung der Ortsvariablen wird mit Hilfe der Methode der finiten Differenzen durchgeführt, um die auftretenden Ortsableitungen zu approximieren. Dafür wird ein diskretes Gitter definiert, dessen Gitterplätze an den Orten  $x = na$  (mit  $n \in \mathbb{Q}$ ) festgelegt sind.

$$\psi(x = na) \longrightarrow \psi_n; \quad a = \text{Gitterabstand der Oszillatoren.}$$

Wenn der Gitterabstand  $a$  klein genug gewählt werden kann, was in molekularen Dimensionen sowie in Festkörpergittern, wegen der geringen Gitterabstände immer der Fall sein wird, kann die erste Ortsableitung in der Form

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=(n+\frac{1}{2})a} \longrightarrow \frac{1}{a}(\psi_{n+1} - \psi_n)$$

dargestellt werden.

Die zweite Ableitung bekommt somit die Gestalt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{x=na} &\longrightarrow \frac{1}{a} \left[ \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=(n+\frac{1}{2})a} - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=(n-\frac{1}{2})a} \right] \\ &\longrightarrow \frac{1}{a^2} [\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}]. \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Diskretisierungen der Differentialoperatoren läßt sich eine diskrete Bewegungsgleichung für eine Kette mit  $n$  Plätzen gekoppelter nichtlinearer Oszillatoren formulieren:

$$i \frac{d}{dt} \psi_n = E_n \psi_n - V (\psi_{n-1} + \psi_{n+1}) - \gamma |\psi_n|^2 \psi_n. \quad (1.3)$$

Dabei sind die Vorfaktoren der Wahrscheinlichkeitsamplitude am Platz  $n$  ( $\psi_n$ ) zu  $E_n$  zusammengefaßt. Diese Größe wird als *On – Site – Energie* oder *On – Site – Potential* (vgl. Abschnitt 1.1.5) interpretiert.

Die Größe  $V$  bestimmt die Kopplungsstärke zwischen den einzelnen Oszillatorplätzen und gibt damit die Übergangswahrscheinlichkeit der Energie von einem Platz zum nächsten an.  $V$  wird in der Literatur [1] auch als *Hopping-Parameter* bezeichnet und ist bei homogenen Ketten für alle  $n$  konstant, bei inhomogenen Ketten gilt:

$$V = V(n, n + 1), \quad \text{mit} \quad V(n, n + 1) = V(n + 1, n).$$

In der Festkörperphysik bei sogenannten *tight-binding*-Systemen gibt die Größe  $V$  die Stärke des Überlappintegrals der Wellenfunktionen zweier benachbarter Kettenmitglieder an.

Der Parameter  $\gamma$  steht für die Stärke der auftretenden Nichtlinearität, die je nach Beschaffenheit des zu beschreibenden physikalischen Systems, unterschiedliche Ursprünge haben kann. Die Gleichung (1.3) wird als diskrete nichtlineare Schrödingergleichung (DNLS) oder, aufgrund ihrer intrinsischen Eigenschaft Selbstlokalisationsphänomene zu zeigen, als *discrete self-trapping equation* (DST-Gleichung) bezeichnet.

Im Folgenden soll die Motivation dieser Gleichung an einem Beispiel aus der Festkörperphysik genauer erläutert werden. Dazu betrachten wir den Transfer von Anregungsenergie entlang einer eindimensionalen Kristallstruktur, die durch eine Energiefunktion aus klassischen und quantenmechanischen Größen

$$\begin{aligned} H = & C_1 \sum_n x_n^2 + C_2 \sum_n \dot{x}_n^2 + \sum_n \epsilon_n |n\rangle\langle n| \\ & - C_3 \sum_n (|n+1\rangle\langle n| + |n\rangle\langle n+1|) - C_4 \sum_n x_n |n\rangle\langle n| \end{aligned}$$

beschrieben ist. Die eindimensionale Kette besteht aus vibronisch und exzitonisch angeregten Oszillatoren. Dabei steht  $\epsilon_n$  für die lokale On-Site-Energie am Platz  $n$ . Die Konstante  $C_3$  legt die Größe des Überlapps benachbarter Wellenfunktionen fest

und  $x_n$  ist die Auslenkung des  $n$ -ten lokalen Oszillators.  $|n\rangle$  stellt eine Basis des Systems dar, in der die Kopplung zwischen Anregungsenergie und Phononenenergie diagonalisiert ist und deren Elemente als Wannierfunktionen interpretiert werden können. Sie hängen nur von den lokalen Oszillatorauslenkungen ab.

Die Bewegungsgleichung

$$i \frac{d}{dt} |\Phi\rangle = H |\Phi\rangle$$

geht mit Entwicklung von  $|\Phi\rangle$  nach Wannierfunktionen  $|l\rangle$

$$|\Phi\rangle_t = \sum_l \Phi_l(t) |l\rangle, \quad \sum_l |\Phi_l|^2 = 1$$

und Vernachlässigung der kinetischen Energie, über in:

$$\begin{aligned} i\dot{\Phi}_l(t) &= \sum_{l'} \Phi_{l'} \langle l | H | l' \rangle \\ &= \sum_{l'} \Phi_{l'} \left[ \langle l | \sum_n \left\{ C_1 x_n^2 + \epsilon_n |n\rangle \langle n| \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - C_4 x_n |n\rangle \langle n| \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - C_3 (|n+1\rangle \langle n| + |n\rangle \langle n+1|) \right\} |l'\rangle \right]. \end{aligned}$$

Aus einem stationären Ansatz ( $\Phi_n \propto \exp(iEt)$ ) und einer Minimumsbedingung  $\frac{dE}{dx_n} = 0$  ergibt sich:

$$E = \sum_n \left[ C_1 x_n^2 + (\epsilon_n - C_4 x_n) |\Phi_n|^2 - C_3 (\Phi_{n+1}^* \Phi_n + \Phi_n^* \Phi_{n+1}) \right],$$

$$\frac{dE}{dx_n} = 2C_1 x_n - C_4 |\Phi_n|^2 = 0$$

$$\implies x_n = \frac{C_4}{2C_1} |\Phi_n|^2.$$

Es folgt eine nichtlineare Bewegungsgleichung, die jetzt nicht mehr von den Oszillatorauslenkungen abhängt:

$$i\dot{\Phi}_n = \frac{C_4^2}{4C_1} \sum_j |\Phi_j|^4 \Phi_n + \epsilon_n \Phi_n - C_3 (\Phi_{n+1} + \Phi_{n-1}) - \frac{C_4^2}{2C_1} |\Phi_n|^2 \Phi_n. \quad (1.4)$$

Dabei repräsentiert der Term

$$\frac{C_4^2}{4C_1} \sum_j |\Phi_j|^4 \Phi_n$$

die vibronische Energie des Gesamtsystems.

Die Untersuchungen dieser Arbeit befassen sich in erster Linie mit der Frage der Transferdynamik von z. B. exzitonischer Energie in einem Molekularkristall. Deshalb ist es für die Betrachtung unerheblich, wieviel vibronische Energie vor Anregung der Kette im System enthalten ist. Hier ist sinnvollerweise eine Skalierung geboten, die zur Folge hat, daß die Berechnungen auf dem energetischen Hintergrund der vibronischen Energie stattfinden und der vibronische Term selbst so aus der Gleichung eliminiert werden kann.

Das Ergebnis ist eine effektive nichtlineare Bewegungsgleichung, welche die Bewegung eines Exzitons bzw. eines Polarons über eine nichtlineare Kette beschreibt:

$$i\dot{\Phi}_n = E_n \Phi_n - V (\Phi_{n+1} + \Phi_{n-1}) - \gamma |\Phi_n|^2 \Phi_n. \quad (1.5)$$

Mit  $\epsilon \longrightarrow E$ ,  $C_3 \longrightarrow V$  und  $\frac{C_4^2}{2C_1} \longrightarrow \gamma$  werden neue Bezeichnungen für die On-Site-Energie, die ketteninterne Kopplung und den Nichtlinearitätsparameter eingeführt. Gleichung (1.5) wird als DNLS (discrete nonlinear Schrödinger equation) bezeichnet. Die Ableitung dieser Gleichung mittels Überlegungen aus der Festkörperphysik geht ursprünglich auf Holstein [17] in den fünfziger Jahren zurück, wurde aber in den achtziger Jahren von Eilbeck und Scott unter dem Aspekt der Selbstlokalisierungseffekte wieder aufgegriffen und als discrete self-trapping equation (DST-Gleichung) etabliert.

Die Festkörperphysik bildet aber keineswegs die einzige Möglichkeit, die DNLS zu motivieren.

Eine weitere Motivation stammt aus der nichtlinearen Optik. Hier ist die DNLS in der Lage, die Wellenausbreitung in gekoppelten Wellenleitern zu beschreiben.

Der Nichtlinearitätsparameter ist bei diesen Anwendungen der DNLS direkt mit der optischen Kerr-Nichtlinearität des Systems verbunden. Siehe hierzu z. B. [7], [13], [14].

### 1.1.1 Das DST-System als Donator-Akzeptor-System

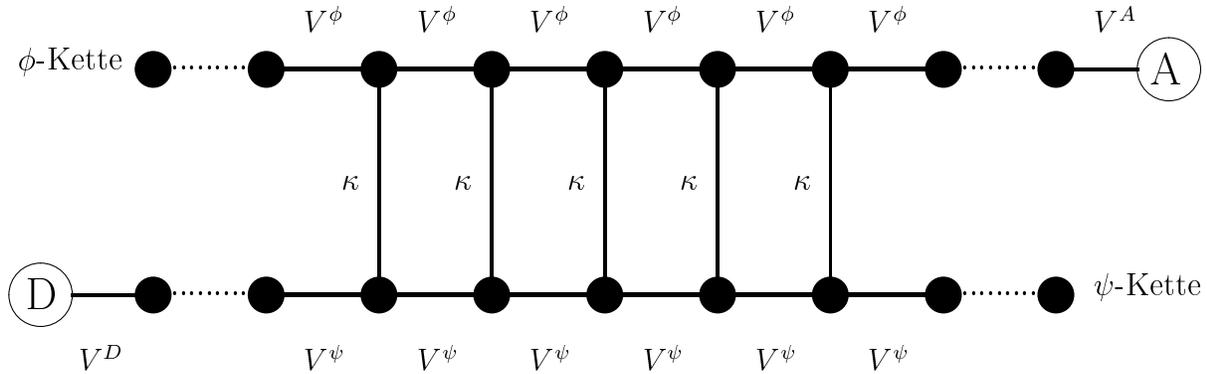


Abbildung 1.1.1-1: Doppelstrangsystem mit Donator und Akzeptor.

In diesem Kapitel wird das System einer nichtlinearen Doppelkette vorgestellt. Durch die Ausführungen in Abschnitt 1.1 ist deutlich geworden, wie ein Kettensystem nichtlinearer Oszillatoren mit Hilfe der diskreten nichtlinearen Schrödingergleichung beschrieben werden kann. Dabei wurden eindimensionale Kettenstränge betrachtet und für jedes Kettenglied am Platz  $n$  eine DNLS zur Berechnung der Dynamik hergeleitet.

In sämtlichen weiteren Untersuchungen dieser Arbeit soll jedoch die Transferdynamik von Anregungsenergie auf Brückensystemen zwischen Donator- und Akzeptorgebieten, welche jetzt aber aus *zwei* gekoppelten Kettensträngen bestehen, aufgeklärt werden. Die grundlegende Frage, die sich hieraus ergibt, lautet:

Ist es möglich, nach räumlich lokaler Anregung *eines* Kettenstrangs, die Anregungsenergie an eine bestimmte Stelle des Nachbarstrangs zu übertragen?

Die energetische Anregung erfolgt auf einem Teilgebiet der ersten Kette, bestehend aus einem Kettenplatz oder einigen wenigen Kettenplätzen. Dieses Teilgebiet spielt die Rolle eines Donators, aus dem heraus die Anregungsenergie durch ketteninterne nichtlineare Transferprozesse auf einen auf der zweiten Kette angesiedelten Akzeptor übertragen werden kann.

Das Gesamtsystem beider Ketten wird durch eine Hamiltonfunktion beschrieben, die aus der Summe der elektronischen Hamiltonfunktionen ihrer Einzelteile zusammen-

gesetzt ist. Um an dieser Stelle das Problem so allgemein wie möglich zu formulieren, werden vorerst beliebige Donator- und Akzeptorfunktionen, welche an ausgezeichneten Kettenplätzen an die Kette ankoppeln, in der Hamiltonfunktion zugelassen. Später werden diese Donator- und Akzeptorgebiete mit Teilbereichen der Kette identifiziert, um die Komplexität der Problemstellung zu reduzieren. Ferner ist die Energie eine Erhaltungsgröße des Systems. Die entsprechende Hamiltonfunktion hat folgende Gestalt:

$$\begin{aligned}
H_{gesamt} &= H_{Donator} + H_{Akzeptor} \\
&+ H_{Kopplung\ Donator-Strang1} + H_{Kopplung\ Akzeptor-Strang2} \\
&+ H_{1.Strang\ On-Site-Energie} + H_{1.Strang\ ketteninterne\ Kopplung} \\
&+ H_{1.Strang\ nichtlinearer\ Term} \\
&+ H_{2.Strang\ On-Site-Energie} + H_{2.Strang\ ketteninterne\ Kopplung} \\
&+ H_{2.Strang\ nichtlinearer\ Term} \\
&+ H_{Kopplung\ 1.-2.Strang}.
\end{aligned}$$

In Anlehnung an die Herleitung in Abschnitt 1.1 werden die Amplituden der Oszillatoren auf Strang 1 mit  $\psi$  bezeichnet, die auf Strang 2 mit  $\phi$ . Die Hamiltonfunktion lautet dann:

$$\begin{aligned}
H &= E^D \psi_D^* \psi_D + E^A \phi_A^* \phi_A \tag{1.6} \\
&- \sum_{k \in i_D} V^D (\psi_D^* \psi_k + \psi_D \psi_k^*) - \sum_{k \in i_A} V^A (\phi_A^* \phi_k + \phi_A \phi_k^*) \\
&+ \sum_{k \in K} \left( E_k^\psi \psi_k^* \psi_k - V_k^\psi (\psi_k \psi_{k+1}^* + \psi_k^* \psi_{k+1}) - \frac{\gamma}{2} |\psi_k|^4 \right) \\
&+ \sum_{k \in K} \left( E_k^\phi \phi_k^* \phi_k - V_k^\phi (\phi_k \phi_{k+1}^* + \phi_k^* \phi_{k+1}) - \frac{\gamma}{2} |\phi_k|^4 \right)
\end{aligned}$$

$$-\kappa \sum_{k \in L} (\psi_k^* \phi_k + \psi_k \phi_k^*).$$

Wird die Mitte der Kette als Kettenplatz  $k = 0$  bezeichnet, so gelten folgende Definitionen für die Indexmengen:

$$K = \{-k, \dots, k\} \subset \mathbb{Z}$$

Menge aller Kettenplatznummern, ausgenommen Donator- und Akzeptorgebiete,

$$L = \{k \in K \mid k \text{ ist Kettenplatznummer einer Kopplung zwischen } \psi\text{- und } \phi\text{-Kette}\} \subset K \subset \mathbb{Z},$$

$$i_D = \{k \in K \mid k \text{ ist Kettenplatznummer einer Kopplung zwischen } \psi\text{-Kette und Donator}\} \subset K \subset \mathbb{Z},$$

$$i_A = \{k \in K \mid k \text{ ist Kettenplatznummer einer Kopplung zwischen } \phi\text{-Kette und Akzeptor}\} \subset K \subset \mathbb{Z},$$

$A, D =$  Donator- bzw. Akzeptorgebiete.

(1.7)

$L$  muß keine zusammenhängende Menge in  $K$  sein, sondern kann durchaus in disjunkte Untermengen  $L_j$  mit  $\cup_j L_j = L$  aufspalten. Dies entspricht einer Modellsituation mit verschiedenen disjunkten Kopplungsgebieten zwischen  $\psi$ - und  $\phi$ -Kette (siehe Abschnitt 1.1.4).

Werden Donator und Akzeptor an den Anfang bzw. an das Ende des jeweiligen Kettenstrangs plaziert, so stehen die Summenindizes  $i_D$  und  $i_A$  nur für eine Kettenplatznummer. Andernfalls muß über die Gesamtzahl der Kopplungsplätze summiert werden. Die Größen  $E$  stehen für die On-Site-Energien an jedem Kettenplatz,  $V$  sind die Kopplungsparameter entlang einer Kette,  $\kappa$  ist der Kopplungsparameter zur Nachbarkette und  $\gamma$  der Parameter, der die Größe der ketteninternen Nichtlinearität bestimmt.

Die Bewegungsgleichung dieses Systems, welche die zeitliche Entwicklung einer beliebigen Anfangsverteilung der Amplituden beschreibt, besteht aus einem System gekoppelter Differentialgleichungen, das aus den kanonischen Gleichungen folgt. Mit

$$i\dot{\phi}_n = \frac{\partial H}{\partial \phi_n^*}, \quad i\dot{\psi}_n = \frac{\partial H}{\partial \psi_n^*}$$

und

$$n \in K \cup L \cup \{i_D, i_A\} \cup \{D, A\} = \mathcal{I}$$

ergibt sich die Bewegungsgleichung am Kettenplatz  $n$  als Summe der Bewegungsgleichungen der einzelnen Kettenbereiche, wobei jeweils die Terme einen Beitrag liefern, in deren Indexmenge der Index  $n$  gerade läuft. Dies soll anhand einiger Beispiele verdeutlicht werden.

### Beispiel 1

System der Bewegungsgleichungen der Kettenglieder ohne Kopplung zur Nachbarkette, zum Donator oder zum Akzeptor:

$$n \in \mathcal{I} \setminus \{L, i_D, i_A, D, A\} :$$

$$i\dot{\psi}_n = E_n^\psi \psi_n - V^\psi(\psi_{n+1} + \psi_{n-1}) - \gamma|\psi_n|^2 \psi_n, \quad (1.8)$$

$$i\dot{\phi}_n = E_n^\phi \phi_n - V^\phi(\phi_{n+1} + \phi_{n-1}) - \gamma|\phi_n|^2 \phi_n.$$

### Beispiel 2

System der Bewegungsgleichungen der Kettenglieder mit Kopplung zur Nachbarkette:

$$n \in \{L\} \subset \{K\} :$$

$$i\dot{\psi}_n = E_n^\psi \psi_n - V^\psi(\psi_{n+1} + \psi_{n-1}) - \gamma|\psi_n|^2 \psi_n - \kappa \phi_n, \quad (1.9)$$

$$i\dot{\phi}_n = E_n^\phi \phi_n - V^\phi(\phi_{n+1} + \phi_{n-1}) - \gamma|\phi_n|^2 \phi_n - \kappa \psi_n.$$

### Beispiel 3

System der Bewegungsgleichungen der Kettenglieder mit Kopplung zum Donator bzw. Akzeptor:

$$\begin{aligned}
 n \in \{i_D\} \subset \{K\} : \quad i\dot{\psi}_n &= E_n^\psi \psi_n - V^D \psi_D - V^\psi (\psi_{n+1} + \psi_{n-1}) - \gamma |\psi_n|^2 \psi_n, \\
 n \in \{i_A\} \subset \{K\} : \quad i\dot{\phi}_n &= E_n^\phi \phi_n - V^A \phi_A - V^\phi (\phi_{n+1} + \phi_{n-1}) - \gamma |\phi_n|^2 \phi_n.
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

#### Beispiel 4

System der Bewegungsgleichungen des Donators und Akzeptors mit Kopplung zur  $\psi$ - bzw.  $\phi$ -Kette:

$$\begin{aligned}
 n \in \{D\} : \quad i\dot{\psi}_n &= E^D \psi_n - \sum_{k \in i_D} V^D \psi_k, \\
 n \in \{A\} : \quad i\dot{\phi}_n &= E^A \phi_n - \sum_{k \in i_A} V^A \phi_k.
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

Das bisher dargestellte, sehr allgemein gehaltene Modellsystem einer nichtlinearen Doppelkette hat eine so große Anzahl an Freiheitsgraden und zeitabhängigen Variablen, daß eine Lösung der Gesamtheit der Bewegungsgleichungen aller Kettenglieder einschließlich Donator und Akzeptor und damit eine Vorhersage der dynamischen Entwicklung des Gesamtsystems, ein äußerst komplexes Problem darstellt. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Übertragungsmöglichkeit von exzitonischer Energie in Form von selbstlokalisierten solitonartigen Strukturen zwischen verschiedenen Kettensträngen untersucht. Dabei rückt die Fragestellung nach dem energetischen Zusammenspiel zwischen Donator- und Akzeptorgebieten und den Kettensträngen in den Hintergrund. Die Transportmechanismen, die für das Sammeln und Bereitstellen der Energie vom Donatorgebiet in das Kettensystem verantwortlich sind, werden hier nicht weiter betrachtet. Vielmehr wird eine Energie in Form einer bestimmten Amplitudenverteilung der nichtlinearen Oszillatoren als gegeben angesehen. Die Einspeisung dieser Energie in das Kettensystem erfolgt über die Donator-Kettenschnittstelle und stellt eine Amplitudenverteilung dar, deren solitäre Energietransferprozesse zu einer Nachbarkette aufgeklärt werden sollen. Die Schnittstelle selber ist dabei nicht von Interesse, sondern die dynamische Entwicklung einer gegebenen Amplitudenverteilung.

Um dieser Reduzierung der Problemstellung Rechnung zu tragen, werden die Donator- und Akzeptoranteile sowie ihre Ankopplungen aus den Hamiltonfunktionen eliminiert. Allein die Dynamik der Brücke zwischen den Kettensträngen tritt ab jetzt in den Vordergrund der Untersuchungen. In allen folgenden Betrachtungen verringert sich demnach die Indexmenge der Kettenplätze eines solchen reduzierten Donator-Akzeptor-Systems auf:

$$n \in K \cup L = \mathcal{J}.$$

### 1.1.2 Das Ablowitz-Ladik-System

Eine weitere Diskretisierung der NLS (1.1) ist die Ablowitz-Ladik-Diskretisierung (AL-Diskretisierung). Für den Fall einer einzelnen isolierten nichtlinearen Kette stellt sie sogar eine integrable Diskretisierung dar. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der in Abschnitt 1.1.1 dargestellten DST-Diskretisierung um eine nichtintegrale Diskretisierung der NLS. Wird eine zweite AL-Kette angekoppelt, verliert jedoch auch das so entstandene zweidimensionale Ablowitz-Ladik-System die Integrabilität [19].

Die diskrete Hamiltonfunktion eines Systems zweier nichtlinearer, untereinander gekoppelter AL-Ketten hat folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} H = & + \sum_{k \in K} \left( \frac{E_k^\psi}{\mu} \ln(1 + \mu |\psi_n|^2) - V^\psi (\psi_k \psi_{k+1}^* + \psi_k^* \psi_{k+1}) \right) \\ & + \sum_{k \in K} \left( \frac{E_k^\phi}{\mu} \ln(1 + \mu |\phi_n|^2) - V^\phi (\phi_k \phi_{k+1}^* + \phi_k^* \phi_{k+1}) \right) \\ & - \kappa \sum_{k \in L} (\psi_k^* \phi_k + \psi_k \phi_k^*). \end{aligned} \quad (1.12)$$

Zur Ableitung der Bewegungsgleichungen des AL-Kettensystems werden aufgrund der geforderten Energieerhaltung erweiterte Poissonklammern eingeführt (siehe hierzu [3]):

$$\begin{aligned} \{\psi_n, \psi_m^*\} &= i(1 + \mu |\psi_n|^2) \delta_{n,m}, & \{\phi_n, \phi_m^*\} &= i(1 + \mu |\phi_n|^2) \delta_{n,m}, \\ \{\psi_n, \psi_m\} &= \{\psi_n^*, \psi_m^*\} = 0, & \{\phi_n, \phi_m\} &= \{\phi_n^*, \phi_m^*\} = 0, \end{aligned}$$

$$\{\psi_n, \phi_m\} = \{\psi_n^*, \phi_m\} = \{\phi_n, \phi_m^*\} = \{\psi_n^*, \phi_m^*\} = 0, \quad n, m \in K \cup L = \mathcal{J}.$$

$$\dot{\psi} = \{H, \psi\}, \quad \dot{\phi} = \{H, \psi\},$$

Durch Einsetzen der Hamiltonfunktion erhält man die Bewegungsgleichungen mit Hilfe der erweiterten kanonischen Gleichungen [3]:

$$i\dot{\psi}_n = \frac{\partial H}{\partial \psi_n^*}(1 + \mu|\psi_n|^2), \quad i\dot{\phi}_n = \frac{\partial H}{\partial \phi_n^*}(1 + \mu|\phi_n|^2). \quad (1.13)$$

Das System gekoppelter Bewegungsgleichungen hat dann die Form:

$$\begin{aligned} i\dot{\psi}_n &= E_n^\psi \psi_n - V^\psi(1 + \mu|\psi_n|^2)(\psi_{n+1} + \psi_{n-1}) \\ &\quad - \kappa(1 + \mu|\psi_n|^2)\phi_n, \quad n \in \mathcal{J} \end{aligned} \quad (1.14)$$

$$\begin{aligned} i\dot{\phi}_n &= E_n^\phi \phi_n - V^\phi(1 + \mu|\phi_n|^2)(\phi_{n+1} + \phi_{n-1}) \\ &\quad - \kappa(1 + \mu|\phi_n|^2)\psi_n, \quad n \in \mathcal{J}. \end{aligned}$$

Dabei übernimmt  $\mu$  jetzt die Rolle des ketteninternen Nichtlinearitätsparameters und die vormals lineare Kopplung zwischen  $\psi$ - und  $\phi$ -Kette wurde durch Einführen der erweiterten Poissonklammern modifiziert. Alle anderen Größen haben die gleiche Bedeutung wie in Gleichung (1.9).

### 1.1.3 Das GDNLS-System

Die GDNLS (*generalisierte diskrete nichtlineare Schrödingergleichung*) enthält die DST- und die AL-Diskretisierung als Grenzfälle. Die GDNLS ist im Rahmen von Untersuchungen elektrischer Netzwerke, die aus gekoppelten L-C Gliedern mit nichtlinearen Kapazitäten bestehen, herleitbar [4]. Werden ebene elektromagnetische Wellen als Anfangsanregung des Netzwerks benutzt, so sind selbstinduzierte Modulationen in Form von lokalisierten Pulsen zu beobachten. Die einhüllende Funktion der Pulse hat dabei die Form eines Solitons. Die theoretischen und experimentellen Untersuchungen auf einer einzelnen Kette stammen von Remoissenet *et al* [4], [15]. In der vorliegenden Arbeit wird diese konkrete Realisierung einer nichtlinearen Doppelkette aufgegriffen und auf ein System aus zwei gekoppelten Kettensträngen erweitert. Ein Beispiel für die Realisierung einer GDNLS-Doppelkette ergibt sich aus einem Netzwerk gemäß Abbildung A1. Ein elektrisches Netzwerk, bestehend aus L-C Gliedern mit nichtlinearen Kondensatorkennlinien ist über Spulen mit variabler

Induktivität an eine zweite Kette dieser Art gekoppelt. Zur Herleitung der Bewegungsgleichungen für die Spannungsabfälle an den Kondensatoren siehe Anhang A.

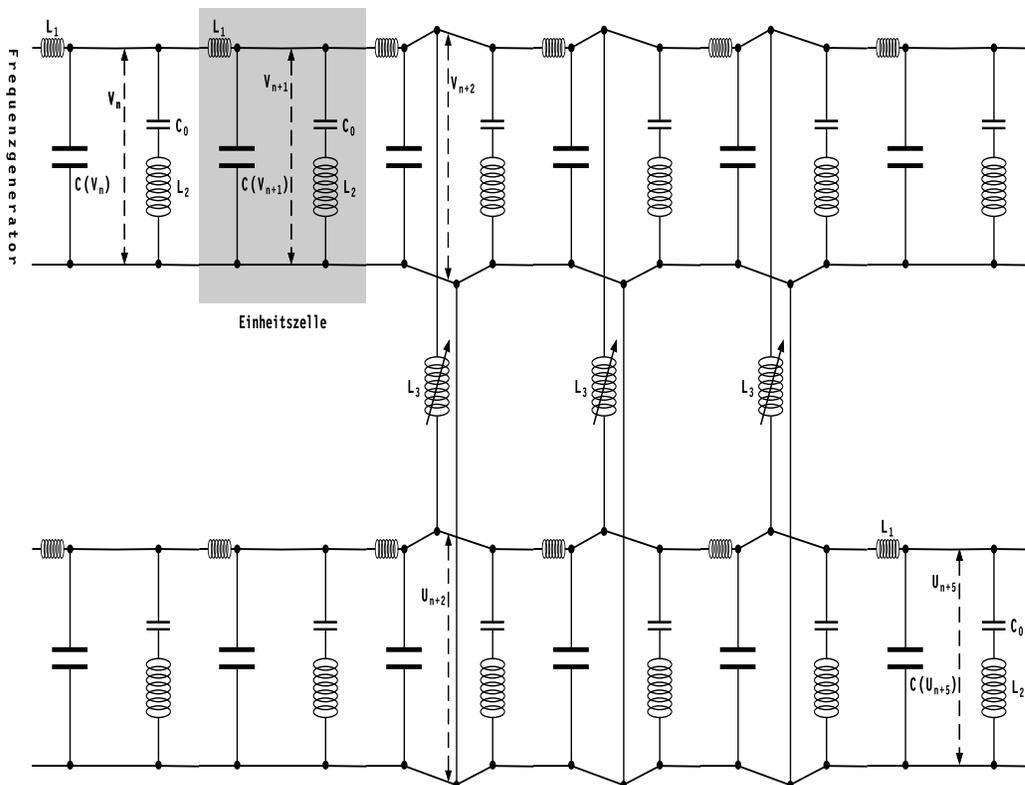


Abbildung A1: Realisierung einer GDNLS-Doppelkette mit L-C Gliedern als Einheitszellen.  
Mit variabler Induktivität  $L_3$  wird die Kopplungsstärke reguliert.

Die Bewegungsgleichungen des GDNLS-Systems haben in allgemeiner Form die Gestalt:

$$\begin{aligned}
 i\dot{\psi}_n &= E_n^\psi \psi_n - V^\psi (1 + \mu |\psi_n|^2) (\psi_{n+1} + \psi_{n-1}) \\
 &\quad - \gamma |\psi_n|^2 \psi_n - \kappa (1 + \mu |\psi_n|^2) \phi_n, \quad n \in \mathcal{J},
 \end{aligned}
 \tag{1.15}$$

$$\begin{aligned}
 i\dot{\phi}_n &= E_n^\phi \phi_n - V^\phi (1 + \mu |\phi_n|^2) (\phi_{n+1} + \phi_{n-1}) \\
 &\quad - \gamma |\phi_n|^2 \phi_n - \kappa (1 + \mu |\phi_n|^2) \psi_n \quad n \in \mathcal{J}.
 \end{aligned}$$

Für den Fall  $\gamma = 0$  geht das GDNLS-System in das AL-System über, für den Grenzfalle  $\mu = 0$  erhält man das DST-System.

Die diskrete GDNLS-Hamiltonfunktion hat die Form:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{k \in K} \left\{ \frac{1}{\mu} \left( E_k^\psi + \frac{\gamma}{\mu} \right) \ln(1 + \mu |\psi_k|^2) - V_k^\psi (\psi_k \psi_{k+1}^* + \psi_k^* \psi_{k+1}) - \frac{\gamma}{\mu} |\psi_k|^2 \right\} \\
 &+ \sum_{k \in K} \left\{ \frac{1}{\mu} \left( E_k^\phi + \frac{\gamma}{\mu} \right) \ln(1 + \mu |\phi_k|^2) - V_k^\phi (\phi_k \phi_{k+1}^* + \phi_k^* \phi_{k+1}) - \frac{\gamma}{\mu} |\phi_k|^2 \right\} \\
 &- \kappa \sum_{k \in L} (\psi_k^* \phi_k + \psi_k \phi_k^*). \tag{1.16}
 \end{aligned}$$

Zur Herleitung der Bewegungsgleichungen (1.15) müssen wieder die erweiterten kanonischen Gleichungen (1.13) herangezogen werden. Auch hier tritt eine Modifizierung der Kopplungen zur Nachbarkette auf.

### 1.1.4 Die Kopplung der Kettenoszillatoren

Die Kopplung zwischen den einzelnen Kettengliedern ist eine ganz entscheidende Größe für die Transferdynamik. Dabei muß zwischen der Kopplung innerhalb eines Kettenstrangs  $V$  und der Kopplung zur Nachbarkette  $\kappa$  unterschieden werden. Die Kopplungsparameter  $V$  und  $\kappa$ , deren Betrag ein Maß für die entsprechende Kopplungsstärke darstellt, sind dabei als positive reelle Zahlen anzusehen. In der Herleitung in Abschnitt 1.1 wurde bereits erläutert, daß diese Kopplungsparameter physikalisch z. B. die Größe des Überlappintegrals benachbarter Wellenfunktionen ausdrücken. Je geringer der Abstand zweier Kettenglieder, desto größer ist dieser "Überlapp" und dementsprechend fester die Kopplung.

Geht man davon aus, daß das Gesamtsystem aus identischen Bausteinen (Oszillatoren) zusammengesetzt ist, so wird

$$V^\psi(n) = V^\phi(n) = V = \text{const. } \forall n \in K \subset \mathbb{Z}$$

sein, und die lokalen, ketteninternen Kopplungen sind überall gleich groß.

Die Bewegungsgleichungen der verschiedenen Systeme (1.8, 1.9, 1.10, 1.11, 1.14, 1.15) sowie ihre Hamiltonfunktionen sind jedoch durchaus dazu in der Lage, auch orts- oder zeitabhängige Kopplungsstärken zuzulassen. Dies ist nützlich für die Modellierung von Doppelstrangsystemen mit unterschiedlichen Einzelsträngen und verschiedenen Bausteinen innerhalb der einzelnen Kettenstränge. Die Kopplungsstärke  $V$

wird dann jeweils den zwei Kettengliedern zugeordnet, die mit dieser Stärke verbunden sind. Dies führt auf eine inhomogen gekoppelte Oszillatorkette:

$$V^\psi(n, n+1) = V_{n,n+1}^\psi \neq V_{n,n+1}^\phi \neq \text{const.} \forall n.$$

Die Kopplungsfunktion  $\kappa(n)$  bestimmt die Kopplung zwischen  $\psi$ - und  $\phi$ -Kette. Sie reguliert die räumliche Verteilung der Kopplungsenergie und die Stärke der Kopplung zwischen den jeweiligen Kettenplätzen. Der Fall einer räumlich und zeitlich konstanten Kopplung zwischen den Ketten

$$\kappa(n) = \kappa = \text{const}$$

wurde für den Ablowitz-Ladik-Doppelstrang in [20] ausführlich behandelt. Dort wurde gezeigt, daß die zunächst integrable Ablowitz-Ladik-Kette ihre Integrabilität verliert, wenn ein zweiter Ablowitz-Ladik-Strang angekoppelt wird. Ferner wurden Anregungsformen berechnet, die zu einer Energielokalisation führen und einen lokalisierten Transport von Anregungsenergie ermöglichen.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Analyse der Transferdynamik für Kopplungsfunktionen mit Ortsabhängigkeit:

$$\kappa = \kappa(n).$$

Als naheliegendes, erstes Beispiel ist die Kopplungsfunktion

$$\kappa(n) = \begin{cases} \kappa_0 & \forall n \in L \subset \mathbb{Z} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

anzusehen. Diese Form der Kopplung liegt den Hamiltonfunktionen (1.6, 1.12, 1.16) zugrunde. Sie beschreibt ein Kopplungsgebiet auf den Kettenplätzen  $\{l_1, \dots, l_k\}$ ,  $k \in \mathbb{N}$ . Auf allen diesen Plätzen mit Kopplung zur Nachbarkette ist die Stärke der Kopplung gleich groß ( $\kappa_0$ ). Abbildung (1.1.1-1) zeigt ein Kettensystem mit einer derartigen Kopplungsfunktion.

Eine weitere Möglichkeit eine Kopplungsfunktion  $\kappa(n)$  zu definieren, besteht in der Zusammensetzung mehrerer solcher Kopplungsgebiete, die allerdings räumlich voneinander getrennt sind. Die Werte von  $\kappa$  können sich dabei unterscheiden:

$$\kappa(n) = \begin{cases} \kappa_l & \forall n \in \{l_1, \dots, l_{k_1}\} = L_l \subset \mathbb{Z} \\ \kappa_m & \forall n \in \{m_1, \dots, m_{k_2}\} = L_m \subset \mathbb{Z} \\ \kappa_p & \forall n \in \{p_1, \dots, p_{k_3}\} = L_p \subset \mathbb{Z} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad k_i \in \mathbb{N}.$$

In Abbildung (1.1.4-1) ist der Typ einer solchen Kopplungsfunktion für zwei Kopplungsgebiete unterschiedlicher Ausdehnung dargestellt. Es gilt für die einzelnen Kopplungsgebiete:

$$\{l_1, \dots, l_{k_1}\} \cap \{m_1, \dots, m_{k_2}\} \cap \{p_1, \dots, p_{k_3}\} \cap \dots = \emptyset.$$

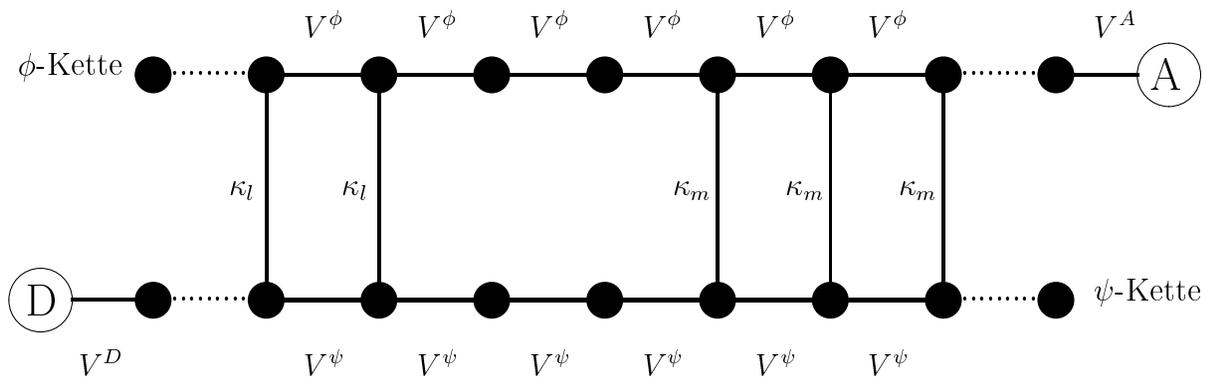


Abbildung 1.1.4-1: Doppelkettensystem mit unterschiedlichen Kopplungsgebieten zum Nachbarstrang.

Kopplungen von diesem Typ sind Gegenstand der Untersuchungen in Kapitel 3.

Die mathematische Beschreibung von Kettensystemen mit derartigen diskreten Kopplungstypen birgt die Schwierigkeit in sich, daß in den Hamiltonfunktionen dieser Systeme Summen auftreten, die über verschiedene Indexmengen summiert werden müssen. Mathematisch einfacher zu behandeln sind Hamiltonfunktionen, die Summenausdrücke beinhalten, deren Summenindex in den gleichen Mengen läuft. Um dies zu erreichen, wird für die Kopplungsfunktion  $\kappa(n)$  eine Funktion benutzt, die für große und kleine  $n$  schnell gegen Null abfällt, dazwischen aber an einigen Kettenplätzen  $n_i$  einen deutlich von Null verschiedenen Wert hat. Beispiel einer solchen Funktion stellt die Gaußverteilung dar. Die Kopplungsfunktion lautet dann:

$$\kappa(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(n - n_0)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (1.17)$$

Zur Darstellung dieses Kettensystems sind die  $\kappa_n$ -Werte in Abbildung (1.1.4-2) durch unterschiedliche Linienbreiten im Kopplungsgebiet veranschaulicht.

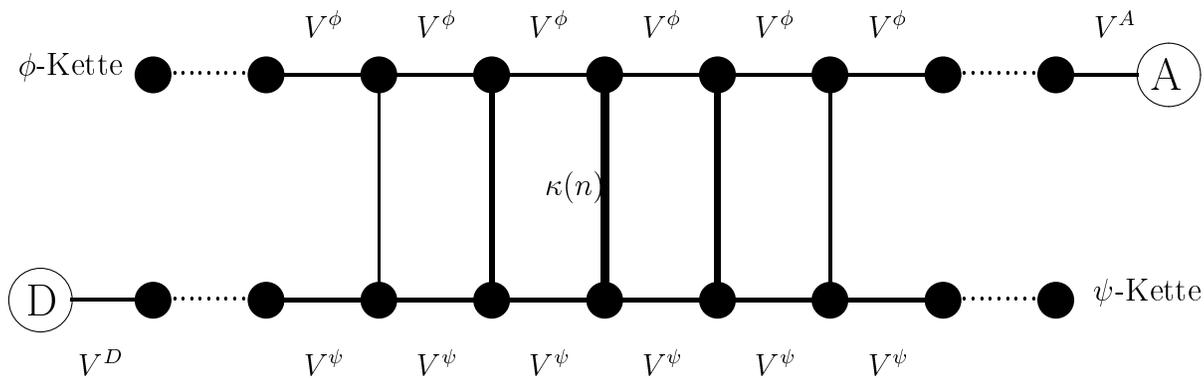


Abbildung 1.1.4-2: Gaußverteilte Kopplungsstärke mit unterschiedlichen Kopplungsparametern  $\kappa(n)$  innerhalb des Kopplungsgebietes.

Eine detaillierte Untersuchung der Energietransferdynamik auf Doppelstrangsystemen mit diesem kontinuierlichen Kopplungstyp ist Gegenstand von Kapitel 4.

### 1.1.5 Die On-Site-Energie

In Abschnitt 1.1 wurde zum ersten Mal der Begriff “On-Site-Energie” benutzt, der jetzt näher erläutert werden soll.

Die Hamiltonfunktion (1.6) enthält die Terme:

$$\sum_n E_n^\psi \psi_n^* \psi_n \quad \text{bzw.} \quad \sum_n E_n^\phi \phi_n^* \phi_n, \quad n \in K \subset \mathcal{I} \subset \mathbb{Z}.$$

Dies sind die Energiebeiträge der elektronischen On-Site-Energien oder On-Site-Potentiale am jeweiligen Kettenplatz  $n$ . In Abschnitt 1.1 wurde bereits erwähnt, daß es durch eine geeignete Skalierungstransformation möglich ist, diese Terme aus den Gleichungen zu eliminieren, wenn  $E_n$  für alle  $n$  gleich ist,

also  $E_n^\psi = E_n^\phi = E_n = \text{const}$  gilt.

Die Transformation lautet:

$$\psi_n \longrightarrow e^{(-iE_n t)} \psi_n \quad \text{bzw.} \quad \phi_n \longrightarrow e^{(-iE_n t)} \phi_n.$$

Wird jedoch ein Doppelkettenstrang modelliert, der unterschiedliche Bestandteile enthält und damit an den jeweiligen Kettenplätzen verschiedene On-Site-Potentiale aufweist, so müssen als Anfangswerte entsprechende On-Site-Energierterme in dem System verteilt werden. Diese Verteilung ist dann, je nachdem wie das Doppelstrangsystem zusammengesetzt ist, abhängig vom Kettenplatz  $n$ .

Auch eine zufällige Verteilung von On-Site-Energien innerhalb eines bestimmten Energieintervalls ist denkbar, da sie eine Situation modelliert, bei der die Ketten aus beliebig vielen verschiedenen Bestandteilen aufgebaut sind und diese sich durch Einflüsse der Umgebung in den unterschiedlichsten Anregungszuständen befinden (siehe hierzu auch Abschnitt 3.5).