

**Wellenfunktionsbasierte Beschreibung der  
zweidimensionalen vibronischen  
Spektroskopie von molekularen Aggregaten  
und Ladungstransfersystemen**

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Martin Keß

aus Werneck

Würzburg 2016





Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

.....

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: .....

2. Gutachter: .....

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: .....

2. Prüfer: .....

3. Prüfer: .....

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am

.....



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Grundlagen</b>	<b>5</b>
1.1 Die zeitabhängige Schrödingergleichung . . . . .	5
1.1.1 Potentialflächen . . . . .	5
1.1.2 Zeitliche Propagation einer Wellenfunktion . . . . .	6
1.2 Licht-Materie-Wechselwirkung . . . . .	7
1.3 Dichteoperatoren . . . . .	8
1.4 Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) . . . . .	10
1.4.1 Ansatz . . . . .	10
1.4.2 Bewegungsgleichungen . . . . .	11
<b>2 System-Bad-Wechselwirkungen</b>	<b>13</b>
2.1 Quanten-Master-Gleichung . . . . .	14
2.1.1 Born-Markov-Näherung . . . . .	16
2.1.2 Badkorrelationsfunktionen und Matrixelemente . . . . .	18
2.1.3 Säkularnäherung . . . . .	20
2.2 Stochastische Schrödingergleichungen . . . . .	24
2.2.1 Quantum-Jump-Algorithmus . . . . .	24
2.2.2 Sprungraten . . . . .	29
<b>3 Berechnung von 2D-Spektren</b>	<b>31</b>
3.1 Zeitabhängige Polarisation . . . . .	32
3.2 Vier-Wellen-Mischung . . . . .	33
3.3 Nicht-störungstheoretische Methode . . . . .	35
3.4 Störungstheoretische Methode . . . . .	36

<b>4</b>	<b>Populationstransferdynamik in gekoppelten elektronischen Zuständen</b>	<b>39</b>
4.1	Modell . . . . .	40
4.2	Numerische Ergebnisse . . . . .	42
4.3	Analytische Berechnungen . . . . .	45
4.3.1	Zweizustandssystem . . . . .	45
4.3.2	Vibrationsfreiheitsgrad . . . . .	48
4.3.3	Vibronische Dynamik . . . . .	51
4.4	Mehrdimensionales Modell . . . . .	51
<b>5</b>	<b>2D-Spektroskopie von langlebigen Zuständen in Ladungstransferprozessen</b>	<b>55</b>
5.1	Modell . . . . .	56
5.2	Berechnung der Spektren . . . . .	59
5.3	Ergebnisse . . . . .	61
5.3.1	Fluchtraten und Eigenfunktionen . . . . .	61
5.3.2	Absorptionsspektren . . . . .	63
5.3.3	2D-Spektren . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Modellierung transienter Absorptionsspektren von gemischtvalenten Verbindungen</b>	<b>71</b>
6.1	Theorie . . . . .	73
6.2	Ergebnisse . . . . .	74
<b>7</b>	<b>2D-Spektroskopie molekularer Aggregate</b>	<b>77</b>
7.1	Modell zur theoretischen Beschreibung der Aggregate . . . . .	78
7.2	Berechnung der Spektren . . . . .	81
7.3	Ergebnisse . . . . .	82
7.3.1	Elektronische 2D-Spektren . . . . .	82
7.3.2	Vibronische 2D-Spektren . . . . .	87
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
	<b>Summary</b>	<b>99</b>
<b>A</b>	<b>Matrixelemente der Redfieldgleichung</b>	<b>103</b>

<b>B Revivals</b>	<b>107</b>
<b>Literatur</b>	<b>109</b>
<b>Danksagung</b>	<b>117</b>



# Einleitung

Bei einem photoinduzierten Prozess wechselwirkt ein Atom oder Molekül mit Licht und geht dabei in einen angeregten elektronischen Zustand über. Dabei wird im Allgemeinen ein Wellenpaket erzeugt, also eine kohärente Überlagerung mehrerer Eigenzustände. Die darauf folgende Dynamik induziert molekulare Prozesse wie Ladungs- und Energietransfer, chemische Reaktionen, Umlagerungen oder Energierelaxation. Diese Prozesse sind z. B. für die Effizienz der Photosynthese und hohe Wirkungsgrade organischer Solarzellen relevant. Daher ist ein genaues Verständnis der photoinduzierten Dynamik von höchster Wichtigkeit. Experimentelle spektroskopische Untersuchungen lassen nur indirekt Rückschlüsse auf die Dynamik zu. Dagegen erlauben theoretische Betrachtungen eine direkte Verfolgung der Wellenpaketsbewegung und sind somit zur Interpretation experimenteller Ergebnisse nötig. Derartige theoretische Untersuchungen sind Gegenstand dieser Arbeit.

Die Modellierung photoinduzierter Prozesse ist anspruchsvoll, da es aufgrund von Kopplungen nicht ausreicht, lediglich die elektronischen Zustände zu charakterisieren. Domcke und Stock unterscheiden drei Arten von Kopplungen [1]: Am stärksten sind in der Regel intramolekulare Kopplungen. Dazu zählen Wechselwirkungen der elektronischen Zustände mit den Vibrationsfreiheitsgraden und Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen. Weiterhin existiert eine Kopplung an die Umgebung, die Dissipation induziert. Die Umgebung beinhaltet hier neben dem Lösungsmittel auch alle nur schwach gekoppelten intramolekularen Vibrationsmoden. Letztendlich ist eine Licht-Materie-Wechselwirkung vorhanden, die die Kopplung an das elektromagnetische Feld beschreibt. Neben den elektronischen Zuständen des untersuchten Systems müssen also auch dessen Vibrationsfreiheitsgra-

de, die Umgebung und das Laserfeld theoretisch beschrieben werden.

Während der Großteil aller chemischen Reaktionen auf einer Zeitskala im Nanosekundenbereich und langsamer abläuft, interessiert sich diese Arbeit für ultraschnelle Prozesse im Pico- bis Femtosekundenbereich ( $10^{-12} - 10^{-15}$  fs). Dies ist die Zeitskala, auf der die Kerbewegung (und somit die Wellenpaketdynamik) nach photoinduzierter Anregung stattfindet. Entscheidend für die Charakterisierung solcher Prozesse war die Verfügbarkeit ultraschneller Laser, die es erlaubten, diese Dynamik spektroskopisch zu untersuchen. Eine wichtige Rolle spielt hier die nichtlineare zeitaufgelöste Spektroskopie, bei der Wechselwirkungen mit mehreren Laserpulsen stattfinden. Pump-Probe-Anordnungen liefern eine spektroskopische Methode, um über lineare Absorptionsspektren hinausgehende Informationen über das System zu gewinnen. Signale werden dabei nicht nur energie-, sondern auch zeitaufgelöst aufgezeichnet. Es lassen sich Informationen über angeregte Zustände, nach der Anregung ablaufende Prozesse und Relaxationspfade gewinnen.

In den letzten Jahren von steigendem Interesse ist die zweidimensionale Spektroskopie. Sie hat ihren Ursprung in zweidimensionaler NMR-Spektroskopie [2] und wurde für 2D-IR [3, 4] und elektronischer 2D-Spektroskopie adaptiert [5, 6]. Dabei wird das spektroskopische Signal entlang zweier Zeitachsen aufgelöst, wodurch zusätzliche Informationen über das System zugänglich werden. Eine zweidimensionale Fouriertransformation liefert dann ein 2D-Spektrum, welches elektronische oder Vibrationskopplungen als Außerdiagonalpeaks im Spektrum zeigt.

Die theoretische Beschreibung von 2D-Spektren erfolgt häufig über Dichtematrizen [7]. In diesem Formalismus kann die Energierelaxation durch eine Kopplung an die Umgebung auf einfache Art beschrieben werden. Eine Berechnung über Wellenfunktionen ist ebenfalls möglich [8, 9]. Kopplungen an die Umgebung lassen sich hier über stochastische Schrödingergleichungen einbeziehen [10, 11]. Die vorliegende Arbeit wählt den Weg der wellenfunktionsbasierten Beschreibung. Dies hat gegenüber der Dichtematrix-Beschreibung den Vorteil, dass der Rechenaufwand günstiger mit der Basisgröße skaliert. Die Kopplung an die Umgebung kann dabei durch einen Quantum-Jump-Ansatz beschrieben werden, der explizite Dephasie-

rungsprozesse beinhaltet. Um große Systeme mit mehreren Freiheitsgraden zu behandeln, wird auf die Propagation mit der sehr effizienten *Multi-Configuration Time-Dependent Hartree*-Methode (MCTDH) zurückgegriffen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 1 werden zunächst die quantenmechanischen Grundlagen zur Beschreibung dynamischer Prozesse kurz umrissen. Kapitel 2 beschäftigt sich mit offenen Quantensystemen, die sowohl im Dichtematrix-Formalismus durch die Quanten-Master-Gleichung als auch wellenfunktionsbasiert durch stochastische Schrödingergleichungen betrachtet werden. Daraufhin folgt in Kapitel 3 eine Einführung in die theoretische Beschreibung der elektronischen 2D-Spektroskopie. Verschiedene Methoden zur Berechnung von 2D-Spektren werden vorgestellt. In Kapitel 4 werden zeitabhängige Oszillationen der Population zweier gekoppelter Zustände eingehend analysiert. Durch analytische Berechnungen wird die Ähnlichkeit zu Rabi-Oszillationen herausgearbeitet. Kapitel 5 befasst sich mit der 2D-spektroskopischen Charakterisierung von langlebigen Zuständen in Ladungstransfersystemen, bevor in Kapitel 6 mögliche Relaxationspfade in solchen Systemen durch den Vergleich experimenteller mit berechneten Spektren betrachtet werden. Kapitel 7 widmet sich 2D-Spektren von molekularen Aggregaten, insbesondere Trimeren. Der Einfluss der Aggregation und der relativen Orientierung der Monomereinheiten zueinander wird betrachtet. Abschließend findet sich eine Zusammenfassung der Ergebnisse.



# Kapitel 1

## Grundlagen

In dieser Arbeit wird die photoinduzierte Dynamik molekularer Systeme theoretisch betrachtet. Dazu muss die zeitabhängige Schrödingergleichung gelöst und die Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Laserfeld beschrieben werden. Die dafür relevanten quantenmechanischen Grundlagen werden im Folgenden knapp zusammengefasst.

### 1.1 Die zeitabhängige Schrödingergleichung

Die Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, x, t) = \hat{H} \Psi(r, x, t) \quad (1.1)$$

beschrieben. In dieser Differentialgleichung wirkt der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  auf die Wellenfunktion  $\Psi(r, x, t)$ , die von den kollektiven Ortskoordinaten  $r$  der Kerne und  $x$  der Elektronen sowie von der Zeit  $t$  abhängt. Im Folgenden gehen wir von atomaren Einheiten aus, damit wird das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum  $\hbar$  gleich eins.

#### 1.1.1 Potentialflächen

Wir interessieren uns für die Dynamik von Kernwellenpaketen auf vorgegebenen Potentialflächen. Diese erhalten wir durch Separieren der Gesamt-

wellenfunktion in einen Kernanteil  $\psi(r, t)$  und einen elektronischen Anteil  $\chi(x; r)$

$$\Psi(r, x, t) = \psi(r, t)\chi(x; r). \quad (1.2)$$

Der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{T}_e(x) + \hat{V}_e(x) + \hat{V}_k(r) + \hat{V}_{ek}(r, x) + \hat{T}_k(r) \quad (1.3)$$

enthält die kinetische Energie der Elektronen  $\hat{T}_e(x)$ , die Abstoßung zwischen den Elektronen  $\hat{V}_e(x)$  und zwischen den Kernen  $\hat{V}_k(r)$ , die Elektronen-Kern-Anziehung  $\hat{V}_{ek}(r, x)$  und die kinetische Energie der Kerne  $\hat{T}_k(r)$ . Die ersten vier Terme lassen sich zum elektronischen Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el}$  zusammenfassen. Löst man die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{el} \chi_n(x; r) = E_n(r) \chi_n(x; r) \quad (1.4)$$

erhält man für jede Kerngeometrie  $r$  Energien  $E_n(r)$ , die (adiabatischen) elektronischen Potentialflächen. Durch den Strichpunkt wird deutlich gemacht, dass die elektronischen Wellenfunktionen  $\chi_n(x; r)$  parametrisch von  $r$  abhängen. Betrachtet man die Dynamik auf mehreren miteinander gekoppelten Potentialflächen, erhält man generell adiabatische Potentiale mit kinetischen Kopplungen. Eine Vernachlässigung dieser kinetischen Kopplungen führt zur Born-Oppenheimer-Näherung, in deren Rahmen kein Populationstransfer zwischen den Zuständen möglich ist.

Als diabatische Potentiale bezeichnet man solche Potentiale, die durch eine unitäre Transformation aus den adiabatischen Potentialen erhalten werden, so dass die kinetischen Kopplungen verschwinden, nun aber potentielle Kopplungen auftreten, der Operator der potentiellen Energie in Matrixschreibweise also nicht mehr diagonal ist [1, 12].

### 1.1.2 Zeitliche Propagation einer Wellenfunktion

Eine formale Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung ist durch den Zeitentwicklungsoperator (auch Propagator genannt)  $\hat{U}(t, t_0)$  gegeben, der einen Anfangszustand  $|\psi(t_0)\rangle$  vom Startzeitpunkt  $t_0$  bis zu einem späteren

Zeitpunkt  $t$  propagiert

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (1.5)$$

Die allgemeine Form des Propagators lautet

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{T} e^{-i \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'}, \quad (1.6)$$

mit dem Zeitordnungsoperator  $\hat{T}$  [13]. Für einen nicht von der Zeit abhängigen Hamiltonoperator (oder einen hinreichend kleinen Zeitschritt der Propagation) erhält man

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)}. \quad (1.7)$$

## 1.2 Licht-Materie-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht, also elektromagnetischer Strahlung, wird exakt durch die Quantenelektrodynamik beschrieben. Im Folgenden beschränken wir uns auf klassische Felder und vernachlässigen deren magnetischen Anteil, da er üblicherweise viel kleiner als der elektrische Anteil ist. Das elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  lässt sich dann (als Lösung der Maxwellgleichungen) schreiben als

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \vec{\epsilon} g(t) E_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}). \quad (1.8)$$

Hier ist  $\vec{\epsilon}$  der Polarisationsvektor des Feldes,  $g(t)$  die Einhüllende,  $E_0$  die Feldstärke,  $\omega$  die Zentralfrequenz,  $\vec{x}$  der Ortsvektor und  $\vec{k}$  der Wellenvektor, der die Ausbreitungsrichtung des Feldes angibt. Da die Wellenlänge des Feldes wesentlich größer als die Abmessungen atomarer oder molekularer Systeme ist, kann die Ortsabhängigkeit des Feldes vernachlässigt werden. Damit vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\vec{E}(t) = \vec{\epsilon} E(t) = \vec{\epsilon} g(t) E_0 \cos(\omega t). \quad (1.9)$$

Die Ladungen  $q_i$  im betrachteten System können nun mit diesem Feld wechselwirken und man erhält einen Ausdruck für den Wechselwirkungsoperator

$$\hat{W}(t) = - \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \cdot \vec{E}(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) \quad (1.10)$$

mit dem Dipolmoment  $\vec{\mu}$ . Wir betrachten die Projektion des Dipolmoments auf den Polarisationsvektor

$$\mu = \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon}. \quad (1.11)$$

Damit erhalten wir die allgemeine Form der Licht-Materie-Wechselwirkung

$$\hat{W}(t) = -\mu E(t), \quad (1.12)$$

die in dieser Arbeit verwendet wird.

### 1.3 Dichteoperatoren

Reine Zustände können durch Wellenfunktionen beschrieben werden. Im Gegensatz dazu verwendet man Dichtematrizen zur Beschreibung gemischter Zustände, also statistischer Mischungen verschiedener reiner Zustände. Dichtematrizen werden beispielsweise verwendet, um ein System zu beschreiben, das im Kontakt zu seiner Umgebung ist.

Der Dichteoperator für einen gemischten Zustand, mit der Wahrscheinlichkeit  $p_i$ , das System im (reinen) Zustand  $|\psi_i\rangle$  zu finden, ist gegeben als [14]

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|. \quad (1.13)$$

Der Operator kann in einer (orthonormalen) Basis  $\{|u_m\rangle\}$  entwickelt werden. Damit erhält man die Matrixelemente der Dichtematrix als

$$\begin{aligned} \rho_{mn} &= \langle u_m | \rho | u_n \rangle = \sum_i p_i \langle u_m | \psi_i \rangle \langle \psi_i | u_n \rangle \\ &= \sum_{i,k',k} p_i c_{k',i} c_{k,i}^* \langle u_m | u_{k'} \rangle \langle u_k | u_n \rangle \\ &= \sum_i p_i c_{m,i} c_{n,i}^*, \end{aligned} \quad (1.14)$$

mit  $\langle \psi_i | = \sum_k c_{k,i}^* \langle u_k |$  bzw.  $|\psi_i\rangle = \sum_{k'} c_{k',i} |u_{k'}\rangle$  und der Orthonormalrelation  $\langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm}$ . Der Erwartungswert eines Operators  $\hat{A}$  ist gegeben

als die Spur über das Produkt der Dichtematrix mit dem Operator [15]:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A} \rangle &= \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \sum_{imn} p_i c_{m,i} c_{n,i}^* \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle \\
 &= \sum_{mn} \langle u_m | \hat{\rho} | u_n \rangle \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle = \sum_m \langle u_m | \hat{\rho} \cdot \hat{A} | u_m \rangle \\
 &= \text{tr}(\rho \hat{A})
 \end{aligned} \tag{1.15}$$

Analog zur zeitabhängigen Schrödingergleichung existiert eine Bewegungsgleichung für Dichtematrizen. Man erhält sie aus Gleichung (1.13), der Schrödingergleichung (Gleichung (1.1)) und dessen komplex konjugierter Form  $i \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi | = -\langle \psi | \hat{H}$  zu

$$\begin{aligned}
 i \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) &= i \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \right) \\
 &= \sum_k p_k \left[ \left( i \frac{\partial}{\partial t} |\psi_k\rangle \right) \langle \psi_k| + |\psi_k\rangle \left( i \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_k| \right) \right] \\
 &= \hat{H} \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| - \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \hat{H} \\
 &= [\hat{H}, \rho(t)],
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

mit dem Kommutator  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ . Diese Gleichung wird als Liouville-von-Neumann-Gleichung bezeichnet.

Wird ein Gesamtsystem, das durch eine Gesamtdichtematrix  $\rho$  beschrieben ist, in zwei wechselwirkende Teilsysteme unterteilt, sind die Dichtematrizen der Teilsysteme nicht separierbar. Teilsystem  $A$  wird durch die reduzierte Dichtematrix  $\rho_A(x_a)$  beschrieben, die durch Bildung der partiellen Spur über die Freiheitsgrade von  $\rho_B$ , ausgedrückt durch  $\text{tr}_B(\dots)$ , erhalten wird [7, 15]

$$\rho_A(x_a) = \text{tr}_B(\rho). \tag{1.17}$$

Dies ist für die Betrachtung von System-Bad-Wechselwirkungen in Kapitel 2 wichtig.

## 1.4 Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH)

*Multi-Configuration Time-Dependent Hartree* (MCTDH) ist eine Methode zur effizienten Berechnung der Dynamik eines quantenmechanischen Systems mit vielen Freiheitsgraden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden damit 2D-Spektren molekularer Trimere (siehe Kapitel 7) untersucht. Hier wird der Grundgedanke kurz vorgestellt und die Bewegungsgleichungen ohne explizite Herleitung angegeben.

### 1.4.1 Ansatz

Um die zeitabhängige Schrödingergleichung zu lösen, wird im Rahmen der normalen Vorgehensweise die  $f$ -dimensionale Wellenfunktion  $\Psi$  nach folgendem Schema in einer Basis entwickelt, die  $N_\kappa$  Basisfunktionen  $\chi$  je Freiheitsgrad  $\kappa$  besitzt:

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t) &= \sum_{j_1=1}^{N_1} \sum_{j_2=1}^{N_2} \dots \sum_{j_f=1}^{N_f} c_{j_1}^{(1)}(t) c_{j_2}^{(2)}(t) \dots c_{j_f}^{(f)}(t) \\ &\quad \times \chi_{j_1}^{(1)}(q_1) \chi_{j_2}^{(2)}(q_2) \dots \chi_{j_f}^{(f)}(q_f) \\ &= \sum_{j_1 \dots j_f} C_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa) \end{aligned} \quad (1.18)$$

Das ist numerisch exakt, führt aber dazu, dass der Aufwand exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade skaliert. Dadurch ist diese Methode nur für Systeme mit wenigen Freiheitsgraden durchführbar.

Auf der anderen Seite kann ein Produktansatz aus  $f$  unabhängigen eindimensionalen Wellenfunktionen  $\phi$  (der *Time-Dependent-Hartree*- oder TDH-Wellenfunktionen) der Form

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t) = \phi^{(1)}(q_1, t) \phi^{(2)}(q_2, t) \dots \phi^{(f)}(q_f, t) \quad (1.19)$$

aufgestellt werden. Er skaliert zwar linear mit der Anzahl der Freiheitsgrade, vernachlässigt aber Kopplungen zwischen den Freiheitsgraden.

MCTDH versucht, den Aufwand für eine Propagation zu reduzieren, indem die Kopplung über einen Multikonfigurationsansatz als Summe von TDH-Wellenfunktionen beschrieben wird. Der MCTDH-Ansatz lautet

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t) = \sum_{j_1}^{n_1} \dots \sum_{j_f}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t). \quad (1.20)$$

Hier sind  $A_{j_1 \dots j_f}(t)$  die MCTDH-Entwicklungskoeffizienten und  $\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}$  die *single particle functions* (SPFs), die zeitabhängig sind und jeweils in einer (in der Regel eindimensionalen) *primitive basis* der Art von Gleichung (1.18) dargestellt werden. Für jeden Freiheitsgrad  $\kappa$  werden also  $n_\kappa$  eindimensionale SPFs  $\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}$  propagiert. Zusätzlich dazu werden die Koeffizienten  $A_{j_1 \dots j_f}(t)$  propagiert, die die Kopplung zwischen den Freiheitsgraden beschreiben.

Solange  $n_\kappa = N_\kappa$  gewählt wird entspricht dieser Ansatz dem Ansatz von Gleichung (1.18) und ist exakt. Die Reduzierung des Aufwandes wird erreicht, da  $n_\kappa \ll N_\kappa$  gewählt werden kann. Die genaue Wahl der  $n_\kappa$  hängt vom betrachteten System ab. Oftmals führen schon weniger als zehn SPFs je Freiheitsgrad zu konvergierten Ergebnissen. Der Aufwand für die Propagation der Koeffizienten steigt also nach wie vor exponentiell, allerdings ist die Basis wesentlich kleiner. Simpel ausgedrückt wird die Kopplung zwischen den Freiheitsgraden zunächst vernachlässigt, also jeder Freiheitsgrad separat propagiert, um dann durch die Hinzunahme weiterer SPFs je Freiheitsgrad sukzessive bis zur gewünschten Genauigkeit wieder angenähert zu werden.

### 1.4.2 Bewegungsgleichungen

Die Bewegungsgleichungen für die Koeffizienten und die SPFs können unter Anwendung des Dirac-Frenkel-Variationsprinzips,  $\langle \delta\Psi | H - i\delta/\delta t | \Psi \rangle = 0$  ( $\delta\Psi$  drückt hier eine Variation der Wellenfunktion aus), hergeleitet werden (siehe [16, 17]) und lassen sich schreiben als

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | H | \Phi_L \rangle A_L \quad (1.21)$$

$$i\dot{\phi}^{(\kappa)} = (1 - P^{(\kappa)})(\rho^{(\kappa)})^{-1} \langle H \rangle^{(\kappa)} \phi^{(\kappa)}. \quad (1.22)$$

Hier wurden die Abkürzungen  $A_J = A_{j_1 \dots j_f}$  und  $\Phi_J = \prod_{\kappa=1}^f \phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}$  verwendet.  $P^{(\kappa)}$  ist der Projektionsoperator auf die SPFs des  $\kappa$ -ten Freiheitsgrades,  $P^{(\kappa)} = \sum_{j=1}^{n_\kappa} |\phi_j^{(\kappa)}\rangle\langle\phi_j^{(\kappa)}|$ . Die Größe  $\rho^{(\kappa)}$  ist eine Dichtematrix ohne Einbeziehung der SPFs des  $\kappa$ -ten Freiheitsgrades.  $\langle H \rangle^{(\kappa)}$  ist eine Matrix aus *mean fields*, effektiven Hamiltonoperatoren, die über alle Freiheitsgrade außer  $\kappa$  integriert wurden und somit nur auf Freiheitsgrad  $\kappa$  wirken. Die Herleitung dieser Gleichungen ist ausführlich in Referenz [18] beschrieben.

Die Bewegungsgleichungen werden dann mit einem der gebräuchlichen Verfahren numerisch integriert [19], um die Zeitentwicklung des zu untersuchenden Systems zu erhalten.

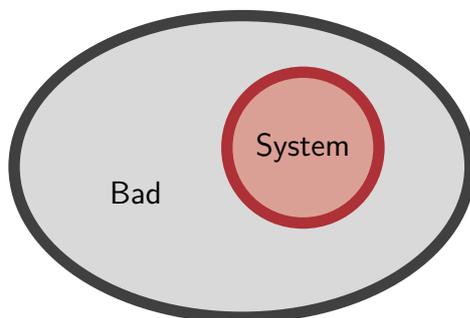
Mit MCTDH können nichtadiabatische Fragestellungen mit mehreren gekoppelten elektronischen Zuständen untersucht werden. Dazu werden die verschiedenen elektronischen Zustände entweder auf der selben SPF-Basis (*single set*) oder auf unterschiedlichen SPF-Basen (*multi set*) dargestellt [18]. Ebenso lassen sich zeitabhängige Hamiltonoperatoren verwenden, zum Beispiel zur Simulation der Wechselwirkung des Systems mit einem Laserpuls.

# Kapitel 2

## System-Bad-Wechselwirkungen

Der Aufwand zur numerischen Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung skaliert linear mit der Größe der verwendeten Basis und damit exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade. Deswegen lassen sich exakte quantendynamische Berechnungen nur für wenige Freiheitsgrade durchführen. Moleküle, die mehr als hundert Freiheitsgrade besitzen und darüber hinaus im Kontakt zur Umgebung (Lösungsmittel etc.) stehen, sind numerisch exakt nicht mehr handhabbar. Deswegen werden Näherungsverfahren für die interne Bewegung, z. B. die in Abschnitt 1.4 vorgestellte MCTDH-Methode, und sogenannte System-Bad-Kopplungsmodelle verwendet.

Bei dem System-Bad-Ansatz wird das betrachtete Modell in ein *System* und ein *Bad* (auch *Umgebung* genannt) aufgeteilt (Abb. 2.1). Das System enthält die für uns relevante Dynamik. Im Beispiel eines Moleküls, das sich in einem Lösungsmittel befindet und bei dem wir an der Dynamik nach einer Laseranregung interessiert sind, kann das der elektronische Freiheitsgrad des Moleküls und eine oder mehrere stark damit gekoppelte Vibrationsmoden sein. Wenn wir am Molekül eine Observable messen wollen, ist nicht relevant in welchem Zustand sich das Bad befindet. Lediglich dessen dissipativer Einfluss auf die Systemobservable über die System-Bad-Kopplung soll beschrieben werden. Im Beispiel besteht das Bad dann aus allen weiteren Vibrationsmoden, die nicht im System-Teil enthalten sind sowie dem Lösungsmittel. Die Grenze ist hier zunächst willkürlich und muss an die spezifische Problemstellung angepasst werden.



**Abbildung 2.1:** Veranschaulichung des System-Bad-Modells. Es wird nur der für uns interessante Teil, das System, exakt quantenmechanisch beschrieben. Vom Bad interessiert nur der Einfluss, den es auf das System hat.

Wir suchen also eine Gleichung, die die zeitliche Entwicklung des Systems und den Einfluss des Bads auf diese Entwicklung korrekt beschreibt. Da sich das System für eine von null verschiedene Kopplung an die Umgebung nicht durch einen reinen Zustand darstellen lässt, ist zu dessen Beschreibung eine reduzierte Dichtematrix (Gleichung (1.17)) nötig.

In Abschnitt 2.1 wird ein solcher Ausdruck hergeleitet, die sogenannte Quanten-Master-Gleichung. Das ist eine Bewegungsgleichung für die reduzierte Dichtematrix des Systems, die nicht mehr explizit von der Dichtematrix der Umgebung abhängt. Um dies zu erreichen, werden ein paar Näherungen eingeführt. In Abschnitt 2.2 wird dann erläutert, wie diese Gleichung stochastisch gelöst werden kann und welche Vorteile das mit sich bringt.

## 2.1 Quanten-Master-Gleichung

Ausgangspunkt der Herleitung der Quanten-Master-Gleichung ist die Liouville-von-Neumann-Gleichung Gleichung (1.16). Die folgenden Ausführungen orientieren sich stark an Kapitel 8 aus Referenz [15]. Die Liouville-von-Neumann-Gleichung für den Gesamtdichteoperator  $\rho(r, R, t)$ , der von den Koordinaten  $r$  des Systems und den Koordinaten  $R$  des Bads abhängt, lautet

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho(r, R, t) = [H, \rho(r, R, t)]. \quad (2.1)$$

Zunächst wird der Hamiltonoperator  $H$  in einen nur auf das System wirkenden Anteil  $H_S(r)$ , einen nur auf das Bad wirkenden Anteil  $H_B(R)$  und der Wechselwirkung  $V(r, R)$  aufgeteilt:

$$H = H_S(r) + H_B(R) + V(r, R) \quad (2.2)$$

Im Folgenden wird die Koordinatenabhängigkeiten dieser Operatoren unterdrückt. Wir führen die Wechselwirkung im Wechselwirkungsbild

$$V_I(t) = e^{i(H_S+H_B)t} V e^{-i(H_S+H_B)t} \quad (2.3)$$

und die Dichtematrix im Wechselwirkungsbild

$$\rho_I(r, R, t) = e^{i(H_S+H_B)t} \rho(r, R, t) e^{-i(H_S+H_B)t} \quad (2.4)$$

ein. Wenn man Gleichung (2.4) in Gleichung (2.1) einsetzt, auf der linken Seite die Produktregel anwendet und rechts den Kommutator auflöst, entfallen die Terme, die  $(H_S + H_B)$  enthalten. Erweitern von links mit  $e^{i(H_S+H_B)t}$  und von rechts mit  $e^{-i(H_S+H_B)t}$  führt mit Gleichung (2.3) zur Liouville-von-Neumann-Gleichung im Wechselwirkungsbild (siehe z.B. Kap. 2.4.3 in [15])

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(r, R, t) = [V_I(t), \rho_I(r, R, t)]. \quad (2.5)$$

Die Integralform von Gleichung (2.5) erhält man durch Integrieren der linken Seite,

$$\int_0^t dt' i \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(r, R, t') = i(\rho_I(r, R, t) - \rho_I(r, R, 0)), \quad (2.6)$$

und Auflösen nach  $\rho_I(r, R, t)$  sowie Ersetzen des Integranden durch die rechte Seite von Gleichung (2.5):

$$\rho_I(r, R, t) = \rho_I(r, R, 0) - i \int_0^t dt' [V_I(t'), \rho_I(r, R, t')]. \quad (2.7)$$

Setzt man diese Gleichung wieder in Gleichung (2.5) ein (Dyson-Reihe), ergibt sich nach Auflösen des ersten Kommutators und Ausmultiplizieren

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(r, R, t) &= [V_I(t), \rho_I(r, R, 0) - i \int_0^t dt' [V_I(t'), \rho_I(r, R, t')]] \\ &= [V_I(t), \rho_I(r, R, 0)] - i \int_0^t dt' [V_I(t), [V_I(t'), \rho_I(r, R, t')]]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Man erhält die reduzierte Dichtematrix des Systems,  $\rho_I(r, t)$ , indem die Spur über alle Freiheitsgrade des Bades  $R$  genommen wird

$$\rho_I(r, t) = \text{tr}_R \rho_I(r, R, t). \quad (2.9)$$

Hier und im Folgenden ist die Ableitung nach der Zeitvariablen  $t$  durch den Punkt gekennzeichnet:  $\dot{\rho}_I(t) \equiv \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t)$ . Damit ergibt sich die Bewegungsgleichung für die reduzierte Dichtematrix im Wechselwirkungsbild, die soweit noch keine Näherungen enthält, als

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I(r, t) = & -i \text{tr}_R [V_I(t), \rho_I(r, R, 0)] \\ & - \int_0^t dt' \text{tr}_R [V_I(t), [V_I(t'), \rho_I(r, R, t')]]. \end{aligned} \quad (2.10)$$

### 2.1.1 Born-Markov-Näherung

Nun werden die folgenden drei Näherungen eingeführt:

(1) System und Bad sind zum Zeitpunkt  $t = 0$  unkorreliert. Damit kann die Gesamtdichtematrix als

$$\rho_I(r, R, 0) = \rho_I(r, 0) \rho_I(R, 0) = \rho(r, R, 0) \quad (2.11)$$

geschrieben werden. Dies gilt exakt, wenn die Wechselwirkung erst ab  $t = 0$  aktiv ist. Beispielsweise kann angenommen werden, dass die Umgebung erst dann das System beeinflusst, nachdem dieses durch eine Laseranregung angeregt wurde und sich nicht mehr in einem stationären Zustand befindet.

(2) Das Bad wird als groß im Vergleich zum System angenommen. Dann beeinflusst das System das Bad nicht, das Bad bleibt stets im thermischen Gleichgewicht und ist jederzeit durch die thermische Dichtematrix

$$\rho_I(R, 0) = \rho(R, 0) = \exp(-\beta H_B(R)) / Z \quad (2.12)$$

beschrieben. Hier treten die inverse Temperatur  $\beta = 1/(k_b T)$  und die Zustandssumme des Bades  $Z = \sum_n \exp(-\beta E_n^B)$  auf. Die Größen  $E_n^B$  sind die Eigenenergien des Bades. Dann lässt sich die Gesamtdichtematrix schreiben als

$$\rho_I(r, R, t) = \rho_I(r, t) \rho(R, 0) + \Delta \rho(r, R, t, V_I), \quad (2.13)$$

wobei  $\Delta\rho(r, R, t, V_I)$  die System-Bad-Korrelation darstellt, die ungleich null wird, sobald die Wechselwirkung aktiv ist. Setzt man den Ausdruck für  $\rho_I(t)$  in Gleichung (2.10) ein, erhält man für den Doppelkommutator im Integral

$$\begin{aligned} & \text{tr}_R[V_I(t), [V_I(t'), \rho_I(r, t)\rho(R, 0) + \Delta\rho(r, R, t, V_I)]] \\ &= \text{tr}_R[V_I(t), [V_I(t'), \rho_I(r, t)\rho(R, 0)]] + \text{tr}_R[V_I(t), [V_I(t'), \Delta\rho(r, R, t, V_I)]] \\ &= \text{tr}_R[V_I(t), [V_I(t'), \rho_I(r, t)\rho(R, 0)]] + \mathcal{O}(V_I^3). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die System-Bad-Korrelation  $\Delta\rho(r, R, t, V_I)$  wird umso größer, je größer  $V_I$  ist. Eine Vernachlässigung des zweiten Kommutators und damit von  $\Delta\rho(r, R, t, V_I)$  führt also zu einem Fehler dritter Ordnung in  $V_I$ . Somit entspricht die Näherung

$$\rho_I(r, R, t) \approx \rho_I(r, t)\rho(R, 0) \quad (2.15)$$

einer störungstheoretischen Entwicklung zweiter Ordnung in  $V_I$ . Sie ist unter der Annahme, dass die Wechselwirkung klein ist, gerechtfertigt und wird als Born-Näherung bezeichnet. Setzt man diese Näherung in Gleichung (2.10) ein, ergibt sich

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I(r, t) &= -i \text{tr}_R[V_I(t), \rho_I(r, 0)\rho(R, 0)] \\ &\quad - \int_0^t dt' \text{tr}_R[V_I(t), [V_I(t'), \rho_I(r, t')\rho(R, 0)]]. \end{aligned} \quad (2.16)$$

(3) In Gleichung (2.16) wird  $\rho_I(r, t')$  über  $t'$  integriert, also hängt  $\rho_I(r, t)$  von allen  $\rho_I(r, t')$ ,  $t' < t$  ab. Anders ausgedrückt hängt die relevante Größe von der eigenen Vergangenheit ab, es handelt sich somit um einen nicht-Markov-Prozess. Die Substitution  $\rho_I(r, t') \rightarrow \rho_I(r, t)$  im Integranden stellt die Markovnäherung dar. Damit erhalten wir als Bewegungsgleichung in der Born-Markov-Näherung

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I(r, t) &= -i \text{tr}_R[V_I(t), \rho_I(r, 0)\rho_I(R, 0)] \\ &\quad - \int_0^t dt' \text{tr}_R[V_I(t), [V_I(t'), \rho_I(r, t)\rho_I(R, 0)]]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

### 2.1.2 Badkorrelationsfunktionen und Matrixelemente

Nun muss die Art der System-Bad-Kopplung  $V$  präzisiert werden. Wir nehmen einen Operator der Form

$$V(r, R) = \sum_i Q_i(r) F_i(R) \quad (2.18)$$

an, wobei die Operatoren  $Q_i(r)$  nur auf das System und  $F_i(R)$  nur auf das Bad wirken. Im Folgenden werden die Abhängigkeiten dieser Größen von den Ortsvariablen unterdrückt, um die Darstellung zu verkürzen. Mit Gleichung (2.3) und

$$\begin{aligned} Q_i(t) &= e^{iH_S t} Q_i e^{-iH_S t} \\ F_i(t) &= e^{iH_B t} F_i e^{-iH_B t} \end{aligned} \quad (2.19)$$

erhält man im Wechselwirkungsbild ( $H_S$  und  $H_B$  vertauschen)

$$V_I(t) = \sum_i Q_i(t) F_i(t). \quad (2.20)$$

Mit diesem Ansatz fällt der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.17) weg, wie im Folgenden gezeigt wird. Zunächst erhält man für diesen Term einen Ausdruck, der Erwartungswerte der  $F_i(t)$  enthält:

$$\begin{aligned} \text{tr}_R[V_I(t), \rho_I(r, 0) \rho(R, 0)] &= \sum_i [Q_i(t), \rho_I(r, 0)] \text{tr}_R(F_i(t) \rho(R, 0)) \\ &= \sum_i [Q_i(t), \rho_I(r, 0)] \langle F_i(t) \rangle \end{aligned} \quad (2.21)$$

Hier wurde benutzt, dass sich die Spur durch zyklische Vertauschungen nicht ändert. Die Spur kann mit Hilfe von Eigenzuständen  $|N\rangle$  des Badhamiltonoperators  $H_B$  ausgedrückt werden. In dieser Basis ist  $\rho(R, 0)$  eine Diagonalmatrix. Alle eventuell vorhandenen Diagonalelemente von  $F_i(t)$  in dieser Basis können in  $H_B$  einbezogen werden, so dass der Erwartungswert null wird,

$$\langle F_i(t) \rangle = \sum_N \langle N | F_i(t) | N \rangle \langle N | \rho(R, 0) | N \rangle = 0. \quad (2.22)$$

Da  $F_i(t)$  und  $Q_i(t)$  vertauschen und unter Verwendung von Gleichung (2.20) wird Gleichung (2.17) zu

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I(r, t) = & - \sum_{ij} \int_0^t dt' \left\{ \left( Q_i(t) Q_j(t') \rho_i(r, t) - Q_j(t') \rho_i(r, t) Q_i(t) \right) \right. \\ & \times \text{tr}_R (F_i(t) F_j(t') \rho(R, 0)) \\ & - \left( Q_i(t) \rho_i(r, t) Q_j(t') - \rho_i(r, t) Q_j(t') Q_i(t) \right) \\ & \left. \times \text{tr}_R (F_j(t') F_i(t) \rho(R, 0)) \right\}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Die Funktionen

$$\langle F_i(t) F_j(t') \rangle = \text{tr}_R (F_i(t) F_j(t') \rho(R, 0)) \quad (2.24)$$

sind Zeitkorrelationsfunktionen, also ein Maß für die Korrelation von Wechselwirkungen zu unterschiedlichen Zeiten  $t$  und  $t'$ . Weil  $\rho(R, 0)$  und  $H_B$  vertauschen, gilt mit Gleichung (2.19)

$$\langle F_i(t) F_j(t') \rangle = \langle F_i(t - t') F_j \rangle. \quad (2.25)$$

Die Zeitkorrelationsfunktionen sind also nur von der Zeitdifferenz abhängig. Da das Bad als groß angenommen wird, geht der Effekt, den die Wechselwirkung auf das Bad hat, durch die Dissipation schnell gegen null. Die Erinnerung und damit die Zeitkorrelationsfunktionen sind damit nur auf einer Zeitskala  $t - t' < \tau$  signifikant von null verschieden.  $\tau$  wird als Korrelationszeit bezeichnet und hängt von der Art des Bades ab. Wenn wir uns nun nur für Änderungen des Systems auf einer Zeitskala, die größer als  $\tau$  ist, interessieren, sind die Zeitkorrelationsfunktionen schon hinreichend abgeklungen, so dass die Markovnäherung gerechtfertigt ist.

Nun werden die Variablensubstitutionen  $t'' = t - t'$  und  $dt'' = -dt'$  durchgeführt. Die obere Integrationsgrenze kann auf unendlich gesetzt werden, da die Korrelationsfunktionen für große  $t''$  gegen null gehen. Im Folgenden wird die Variablenabhängigkeit der Systemdichtematrix von  $r$  unterdrückt,  $\rho_I(t) \equiv \rho_I(r, t)$ . Damit erhält man

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I(t) = & - \sum_{ij} \int_0^\infty dt'' \left\{ [Q_i(t), Q_j(t - t'')] \rho_I(t) \langle F_i(t'') F_j \rangle \right. \\ & \left. - [Q_i(t), \rho_I(t) Q_j(t - t'')] \langle F_j F_i(t'') \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Nun bilden wir Matrixelemente zwischen den Eigenzuständen  $|m\rangle$  des Systemhamiltonians  $H_S$ . Dazu definieren wir mit  $(\omega_{mn} = E_m - E_n)$  zuerst die Funktionen

$$\Gamma_{mkl n}^+(\omega_{ln}) = \sum_{ij} \langle m | Q_i | k \rangle \langle l | Q_j | n \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-i(\omega_{ln})t''} \langle F_i(t'') F_j \rangle \quad (2.27)$$

$$\Gamma_{mkl n}^-(\omega_{mk}) = \sum_{ij} \langle m | Q_j | k \rangle \langle l | Q_i | n \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-i(\omega_{mk})t''} \langle F_j F_i(t'') \rangle \quad (2.28)$$

in denen die Operatoren  $Q_i$  wieder im Schrödingerbild auftreten. Die Integrale können als halbseitige Fouriertransformationen der Badkorrelationsfunktionen angesehen werden, somit sind die  $\Gamma_{mkl n}^\pm(\omega)$  Funktionen einer Energie. Es gilt

$$(\Gamma_{mkl n}^-)^* = \Gamma_{nlkm}^+ \quad (2.29)$$

Damit ergibt sich (siehe Anhang A) die Gleichung

$$\begin{aligned} & \langle m' | \dot{\rho}_I(t) | m \rangle = \\ & = \sum_{n'n} \langle n' | \rho_I(t) | n \rangle \\ & \times \left\{ - \sum_k \delta_{mn} \Gamma_{m'kkn'}^+ + \Gamma_{nmm'n'}^+ + \Gamma_{nmm'n'}^- - \sum_k \delta_{n'm'} \Gamma_{nkkm}^- \right\} \\ & \times e^{i(E_{m'} - E_{n'} + E_n - E_m)t} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Man erhält einen zeitunabhängigen Term in den geschweiften Klammern, der als  $R_{m'mn'n}$  abgekürzt werden kann und häufig als Redfield-Tensor bezeichnet wird. Damit kann Gleichung (2.30) geschrieben werden als

$$\langle m' | \dot{\rho}_I(t) | m \rangle = \sum_{n'n} \langle n' | \rho_I(t) | n \rangle R_{m'mn'n} e^{i(E_{m'} - E_m - E_{n'} + E_n)t} \quad (2.31)$$

### 2.1.3 Säkularnäherung

Der zeitabhängige Exponentialterm in Gleichung (2.31) zeigt schnelle Oszillationen mit Frequenzen in der Größenordnung des Energieabstandes der Eigenfunktionen. Wenn wir nun nur an der Änderung des Systems nach dem Durchlaufen eines Zeitintervalls  $\Delta t$  interessiert sind, das lang im Vergleich

zu einer Oszillationsperiode der freien Bewegung des Systems ist, legt das System während dieser Zeit viele Oszillationszyklen zurück. Der oszillierende Term mittelt dadurch schnell zu null und kann vernachlässigt werden, was in der englischen Literatur als „secular approximation“ oder „rotating wave approximation“ bezeichnet und hier mit „Säkularnäherung“ übersetzt wird. Er verschwindet unter der Bedingung, dass

$$E_{m'} - E_m - E_{n'} + E_n = 0 \quad (2.32)$$

erfüllt ist. Dies gilt für die zwei allgemeinen Fälle  $m' = m, n' = n, m \neq n$  und  $m' = n', m = n, m' \neq m$  und dem Spezialfall  $m' = m = n' = n$ , bei dem alle Energien identisch sind. Nehmen wir den Spezialfall mit in den zweiten allgemeinen Fall auf, fällt die Einschränkung  $m' \neq m$  weg und wir erhalten die beiden Fälle

- $m' = m, n' = n, m \neq n$
- $m' = n', m = n.$

Damit reduziert sich die Doppelsumme über  $n'$  und  $n$  aus Gleichung (2.31) zu einem Beitrag je Fall und man erhält

$$\langle m' | \dot{\rho}_I(t) | m \rangle = \delta_{m'm} \sum_{n \neq m} \langle n | \rho_I(t) | n \rangle k_{nm} - \gamma'_{m'm} \langle m' | \rho_I(t) | m \rangle, \quad (2.33)$$

wobei  $R_{mmnn}$  aus dem ersten Term unter der Bedingung  $m \neq n$  zu

$$k_{nm} = \Gamma_{nmmn}^+ + \Gamma_{nmmn}^- = 2\Re(\Gamma_{nmmn}^+) \quad (2.34)$$

reduziert. Die zweite Gleichheit folgt aus Gleichung (2.29). Außerdem wurde die Abkürzung

$$\gamma'_{m'm} = -R_{m'mm'm} = \sum_k (\Gamma_{m'kkm'}^+ + \Gamma_{m'kkm'}^-) - \Gamma_{mmm'm'}^+ - \Gamma_{mmm'm'}^- \quad (2.35)$$

verwendet.

Durch die Säkularnäherung separieren Diagonal und Außerdiagonalelemente und können getrennt betrachtet werden. Für die Diagonalelemente

$\dot{\rho}_I(t)_{mm} \equiv \langle m | \dot{\rho}_I(t) | m \rangle$  erhält man mit Gleichung (2.35) und Ersetzen des Summationsindex  $k$  durch  $n$  in  $\gamma'_{mm}$ :

$$\begin{aligned}
 \dot{\rho}_I(t)_{mm} &= \sum_{n \neq m} k_{nm} \rho_I(t)_{nn} \\
 &\quad - \left\{ \sum_n (\Gamma_{mnnm}^+ + \Gamma_{mnnm}^-) - \Gamma_{m m m m}^+ - \Gamma_{m m m m}^- \right\} \rho_I(t)_{mm} \\
 &= \sum_{n \neq m} k_{nm} \rho_I(t)_{nn} - \left\{ \sum_{n \neq m} (\Gamma_{mnnm}^+ + \Gamma_{mnnm}^-) \right\} \rho_I(t)_{mm} \\
 &= \sum_{n \neq m} (k_{nm} \rho_I(t)_{nn} - k_{mn} \rho_I(t)_{mm}) \tag{2.36}
 \end{aligned}$$

Da für die Diagonalelemente das Schrödingerbild identisch zum Wechselwirkungsbild ist, finden wir

$$\dot{\rho}(t)_{mm} = \sum_{n \neq m} (k_{nm} \rho(t)_{nn} - k_{mn} \rho(t)_{mm}). \tag{2.37}$$

Die  $k_{nm}$  haben eine physikalische Bedeutung, es handelt sich um Sprungraten von Zustand  $|n\rangle$  nach Zustand  $|m\rangle$ . Sie beschreiben also Populationsumverteilungen und damit einhergehend Energieumverteilung.

Für die Außerdiagonalelemente  $\dot{\rho}_I(t)_{mn}$  gilt

$$\dot{\rho}_I(t)_{mn} = -\gamma'_{mn} \rho_I(t)_{mn} \tag{2.38}$$

bzw. nach Rücktransformation ins Schrödingerbild

$$\dot{\rho}(t)_{mn} = -i(E_m - E_n) \rho(t)_{mn} - \gamma'_{mn} \rho(t)_{mn}. \tag{2.39}$$

Die  $\gamma'_{mn}$  enthalten halbseitige Fouriertransformationen über die Korrelationsfunktionen, siehe Gleichungen (2.27), (2.28) und (2.35). Wie in Kapitel 3.8.2 von Referenz [20] ausgeführt, beschreibt der Realteil davon eine irreversible Umverteilung der Amplituden der Matrixelemente in der reduzierten Dichtematrix. Der Imaginärteil enthält Terme, die als eine Modifikation der Übergangsfrequenzen interpretiert werden können. Diese Frequenzverschiebungen liefern oftmals keine qualitativ neuen Beiträge, sondern können

durch Anpassung der Energieachse oder Übergangsfrequenzen berücksichtigt werden. Deswegen betrachten wir nur den Realteil der  $\gamma'_{mn}$ :

$$\begin{aligned}
 \Re(\gamma'_{mn}) &= \frac{1}{2}(\gamma'_{mn} + (\gamma'_{mn})^*) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_k (\Gamma_{mkkm}^+ + \Gamma_{mkkm}^-) + \frac{1}{2} \sum_k (\Gamma_{nkkn}^+ + \Gamma_{nkkn}^-) \\
 &\quad - \frac{1}{2} (\Gamma_{nnmm}^+ + \Gamma_{mmnn}^- + \Gamma_{nnmm}^- + \Gamma_{mmnn}^+) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_k (k_{mk} + k_{nk}) + \gamma_{mn} \\
 &= \frac{\Gamma_m + \Gamma_n}{2} + \gamma_{mn}
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

Hier wurden Gleichungen (2.29) und (2.34) benutzt. Außerdem definieren wir die Fluchraten aus Zustand  $|n\rangle$  als

$$\Gamma_n = \sum_{m \neq n} k_{nm} \tag{2.41}$$

und die Rate für eine *reine* Dephasierung bei einem Übergang von Zustand  $|n\rangle$  nach Zustand  $|m\rangle$  als

$$\gamma_{mn} = -\frac{1}{2} \left( \Gamma_{nnmm}^+(0) + \Gamma_{mmnn}^-(0) + \Gamma_{nnmm}^-(0) + \Gamma_{mmnn}^+(0) \right). \tag{2.42}$$

Anhand der explizit geschriebenen Energieabhängigkeiten ist ersichtlich, dass die in die Terme der Summe eingehende Energiedifferenz jeweils null ist und somit keine Energierelaxation stattfindet, im Gegensatz zu  $\gamma'_{mn}$  bzw. den in den  $\Gamma_n$  auftretenden Termen.

Damit erhält man für die Außerdiagonalelemente die Bewegungsgleichung

$$\dot{\rho}(t)_{mn} = -i(E_m - E_n)\rho(t)_{mn} - \left( \gamma_{mn} + \frac{\Gamma_m + \Gamma_n}{2} \right) \rho(t)_{mn}. \tag{2.43}$$

Der erste Term auf der rechten Seite gibt die kohärente Entwicklung der Außerdiagonalelemente wieder, während der zweite Term die Dissipation enthält. Reine Dephasierungen,  $\propto \gamma_{mn}$ , und Energierelaxation,  $\propto (\Gamma_m + \Gamma_n)$ , sind in dieser Schreibweise getrennt dargestellt.

## 2.2 Stochastische Schrödingergleichungen

Im obigen Kapitel wurden Bewegungsgleichungen für die Diagonalelemente (Gleichung (2.37)) und die Außerdiagonalelemente (Gleichung (2.43)) der reduzierten Dichtematrix des Systems hergeleitet.

Diese Gleichungen können nun direkt gelöst werden, was bei einer Basisgröße von  $N$  Elementen  $N^2$  zu propagierende Gleichungen ergibt. Alternativ existieren stochastische Schemata, mit denen lediglich Wellenfunktionen anstatt Dichtematrizen propagiert werden müssen, davon aber mehrere Durchläufe, die im Ensembledurchschnitt dann wieder die zugrundeliegende Dichtematrix ergeben. Die Durchläufe oder Wiederholungen werden in dieser Arbeit als Trajektorien bezeichnet. Die Anzahl der benötigten Trajektorien hängt vom untersuchten System und der zu berechnenden Observablen ab.

Diese Vorgehensweise hat mehrere Vorteile. Durch die lineare Skalierung mit der Basisgröße ergibt sich für Systeme, bei denen die Basisgröße wesentlich größer als Anzahl benötigter Trajektorien ist, eine kürzere Rechenzeit [21]. Der Speicherbedarf ist geringer, da anstatt Matrizen nur Vektoren gespeichert werden müssen. Außerdem lassen sich, im Gegensatz zur Dichtematrixpropagation, die immer vollständig durchgeführt werden muss, einige wenige Trajektorien berechnen. Dies liefert dann zwar keine vollständig konvergierte Berechnung, kann aber für lange dauernde Rechnungen einen ersten Einblick ermöglichen.

### 2.2.1 Quantum-Jump-Algorithmus

Der in diesem Abschnitt beschriebene stochastische Quantum-Jump-Propagationsalgorithmus [22] basiert auf einem Monte-Carlo-Ansatz [23]. Er enthält eine explizite Behandlung von Dephasierungsprozessen und ist (in 1. Ordnung vom Zeitschritt  $dt$ ) äquivalent zu den Bewegungsgleichungen der reduzierten Dichtematrix.

In diesem Algorithmus sind drei Prozesse möglich: kohärente Propagation, Sprung und Dephasierung. Zunächst wird die Wellenfunktion in einer

Eigenfunktionsbasis des Systems expandiert

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle. \quad (2.44)$$

Die drei Prozesse und die dazugehörigen Wahrscheinlichkeiten pro Zeitintervall  $dt$  sind:

- **Sprung:**

Ein Sprung von Zustand  $|n\rangle$  nach Zustand  $|m\rangle$  hat die Form

$$|\psi(t + dt)\rangle = \frac{c_n(t)}{|c_n(t)|} |m\rangle. \quad (2.45)$$

Die Wellenfunktion kollabiert durch den Sprung in den Zustand  $|m\rangle$  und besitzt die Phase des Ausgangszustandes  $|n\rangle$ . Die Wahrscheinlichkeit ist durch

$$p_{nm}(t) = k_{nm} |c_n(t)|^2 dt \quad (2.46)$$

gegeben. Damit ergibt sich für die Gesamtwahrscheinlichkeit eines Sprungs

$$p_j(t) = \sum_{n,m} k_{nm} |c_n(t)|^2 dt. \quad (2.47)$$

- **Dephasierung:**

Bei einem Dephasierungsprozess entwickelt sich die Wellenfunktion wie

$$|\psi(t + dt)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-i\delta_n} |n\rangle, \quad (2.48)$$

das heißt, die Phasen aller Koeffizienten  $c_n$  machen einen Sprung um  $\delta_n$ , die Populationen ändern sich allerdings nicht. Die Wahrscheinlichkeit eines Dephasierungsprozesses ist

$$p_d = \gamma dt \quad (2.49)$$

mit dem Dephasierungsparameter  $\gamma$ . Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung der  $\delta_n$  (siehe [22]), im Folgenden werden gleichverteilte Zufallszahlen zwischen 0 und  $2\pi$  verwendet. Dies entspricht einem vollständigen Dephasierungsprozess. Sprung und Dephasierung sind normerhaltend.

- **Kohärente Propagation:**

Ein kohärenter Propagationsschritt hat das Aussehen

$$|\psi(t + dt)\rangle = \frac{1}{\sqrt{C}} \sum_n c_n(t) e^{-iE_n dt} e^{-(\Gamma_n + \gamma)dt/2} |n\rangle. \quad (2.50)$$

Mit der Normierungskonstanten  $C$

$$C = 1 - dt \sum_n \Gamma_n |c_n(t)|^2 - \gamma dt + \mathcal{O}(dt^2) = p \quad (2.51)$$

ist die kohärente Propagation in erster Ordnung von  $dt$  normerhaltend. Die Wahrscheinlichkeit einer kohärenten Propagation ist

$$p(t) = 1 - p_j(t) - p_d. \quad (2.52)$$

Diese Wahrscheinlichkeiten werden auf einer Linie aneinandergereiht, sie addieren sich zu eins. Eine gleichverteilte Zufallszahl zwischen 0 und 1 entscheidet, welcher Prozess stattfindet.

Nun lässt sich zeigen [22], dass der Operator

$$S(t) \equiv \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} |\psi_l(t)\rangle \langle \psi_l(t)| \quad (2.53)$$

mit den durch die Propagationen generierten Wellenfunktionen  $|\psi_l(t)\rangle$ , für eine hinreichend große Anzahl Wiederholungen  $N_r$ , der reduzierten Dichtematrix entspricht. Dazu berechnen wir  $S(t + dt)$  und zeigen, dass diese Größe Gleichung (2.37) und Gleichung (2.43) erfüllt.

Wir betrachten den gemittelten Operator

$$S(t) = |\tilde{\psi}(t)\rangle \langle \tilde{\psi}(t)| = \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} |\psi_l(t)\rangle \langle \psi_l(t)|, \quad (2.54)$$

so dass jedes zum Zeitpunkt  $t$  stattfindende Propagationsevent auf die gleiche Wellenfunktion wirkt. Während des Propagationsschrittes findet jede der drei oben definierten Möglichkeiten mit der jeweiligen Wahrscheinlichkeit statt, was in den drei Beiträgen  $S_c(t + dt)$  (kohärente Propagation),  $S_j(t + dt)$  (Sprünge) und  $S_d(t + dt)$  (Dephasierungen) resultiert,

$$S(t + dt) = S_c(t + dt) + S_j(t + dt) + S_d(t + dt). \quad (2.55)$$

Bei  $N_r$  Wiederholungen tritt jeder dieser Terme  $N_r p_x$  mal auf, mit  $p_x$  der Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Prozesses. Der Faktor  $N_r$  der Anzahl der Wiederholungen hebt sich durch den Faktor  $1/N_r$  der Mittelung in Gleichung (2.53) weg und wird deshalb im Folgenden weggelassen. Der kohärente Beitrag ergibt sich mit Gleichung (2.50) und einer Taylorentwicklung bis zur ersten Ordnung in  $dt$  zu

$$\begin{aligned}
 S_c(t + dt) &= \sum_{n,m} |m\rangle \langle n| e^{-i(E_m - E_n)dt} e^{(-\frac{\Gamma_m + \Gamma_n}{2} + \gamma)dt} c_n^*(t) c_m(t) \\
 &= \left[ \sum_{n,m} |m\rangle \langle n| c_n^*(t) c_m(t) \right. \\
 &\quad - idt \sum_{n,m} |m\rangle \langle n| (E_m - E_n) c_n^*(t) c_m(t) \\
 &\quad \left. - dt \sum_{n,m} |m\rangle \langle n| \left( \frac{\Gamma_m + \Gamma_n}{2} + \gamma \right) c_n^*(t) c_m(t) + \mathcal{O}(dt^2) \right].
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

Da die Wahrscheinlichkeit der kohärenten Propagation gleich der Normierungskonstanten  $C$  ist, heben sich beide Größen gegenseitig weg. Ein Sprung von  $|n\rangle$  nach  $|m\rangle$  mit der Wahrscheinlichkeit  $k_{nm}|c_n(t)|^2 dt$  liefert mit Gleichung (2.45)

$$\begin{aligned}
 S_{n \rightarrow m}(t + dt) &= \frac{c_n(t)}{|c_n(t)|} |m\rangle \frac{c_n^*(t)}{|c_n(t)|} \langle m| k_{nm} |c_n(t)|^2 dt \\
 &= dt |m\rangle \langle m| k_{nm} |c_n(t)|^2
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

und der Gesamtbeitrag aller Sprünge ist

$$S_j(t + dt) = dt \sum_{n,m} |m\rangle \langle m| k_{nm} |c_n(t)|^2. \tag{2.58}$$

Ein Dephasierungsevent mit der Wahrscheinlichkeit  $\gamma dt$  ergibt schließlich den Beitrag

$$S_d(t + dt) = \gamma dt \sum_{n,m} |m\rangle \langle n| e^{i(\delta_m - \delta_n)} c_n^*(t) c_m(t). \tag{2.59}$$

Wir setzen diese drei Größen in Gleichung (2.55) ein, benutzen

$$\rho_{mn}(t) = c_n^*(t) c_m(t) \tag{2.60}$$

und spalten den vorletzten Term aus Gleichung (2.56) in Diagonal- und Außerdiagonalelemente,

$$\begin{aligned}
 & -dt \sum_{n,m} |m\rangle\langle n| \left( \frac{\Gamma_m + \Gamma_n}{2} + \gamma \right) \rho_{mn}(t) \\
 & = -dt \sum_{n \neq m} |m\rangle\langle n| \left( \frac{\Gamma_m + \Gamma_n}{2} + \gamma \right) \rho_{mn}(t) \\
 & \quad - dt \sum_m |m\rangle\langle m| \left( \sum_n k_{mn} + \gamma \right) \rho_{mm}(t). \quad (2.61)
 \end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurde Gleichung (2.41) benutzt. Das im Diagonalbeitrag (letzter Term) vorkommende  $\gamma$  hebt sich mit dem Diagonalbeitrag von Gleichung (2.59) weg. Dann folgt mit  $\gamma_{mn} = \gamma(1 - \exp[-i(\delta_m - \delta_n)])$ :

$$\begin{aligned}
 S(t + dt) & = \sum_{n,m} |m\rangle\langle n| \rho_{mn}(t) - idt \sum_{n,m} |m\rangle\langle n| (E_m - E_n) \rho_{mn}(t) \\
 & \quad - dt \sum_{n \neq m} |m\rangle\langle n| \left( \frac{\Gamma_m + \Gamma_n}{2} + \gamma_{mn} \right) \rho_{mn}(t) \\
 & \quad + dt \sum_{n,m} |m\rangle\langle m| (k_{nm} \rho_{nn}(t) - k_{mn} \rho_{mm}(t)) + \mathcal{O}(dt^2) \quad (2.62)
 \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck wird erneut in Diagonal- und Außerdiagonalelemente aufgespalten. Man erhält für die Diagonalelemente

$$\rho_{mm}(t + dt) = \rho_{mm}(t) + dt(k_{nm} \rho_{nn}(t) - k_{mn} \rho_{mm}(t)) + \mathcal{O}(dt^2) \quad (2.63)$$

und für die Außerdiagonalelemente

$$\rho_{mn}(t + dt) = \rho_{mn}(t) - idt(E_m - E_n) \rho_{mn}(t) \quad (2.64)$$

$$- dt \left( \frac{\Gamma_m + \Gamma_n}{2} + \gamma_{mn} \right) \rho_{mn}(t) + \mathcal{O}(dt^2). \quad (2.65)$$

Diese beiden Gleichungen erfüllen nach Umstellen und Teilen durch  $dt$  Gleichung (2.37) und Gleichung (2.43), wenn man die Definition einer Ableitung,

$$\dot{\rho}(t)_{mn} = \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{\rho_{mn}(t + dt) - \rho_{mn}(t)}{dt} \quad (2.66)$$

betrachtet und  $dt$  klein ist. Damit ist gezeigt, dass

$$\rho(t) = \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} |\psi_l(t)\rangle \langle \psi_l(t)| \quad (2.67)$$

gilt. Somit ergeben sich Erwartungswerte  $\langle \hat{O} \rangle$  eines Operators  $\hat{O}$  als Mittelwert der Erwartungswerte der einzelnen Durchläufe

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} \langle \psi_l(t) | \hat{O} | \psi_l(t) \rangle = Tr_S[\hat{O}\rho(t)]. \quad (2.68)$$

Dieser Algorithmus kann auf jedes System angewendet werden, solange die Eigenwerte und insbesondere die Eigenfunktionen bekannt sind. Diese werden zum einen zur Projektion in die Eigenfunktionsbasis benötigt, zum anderen lassen sich wie im nächsten Abschnitt beschrieben mit deren Hilfe Ausdrücke für die Sprungraten erhalten.

## 2.2.2 Sprungraten

Die Sprungraten  $k_{nm}$  beeinflussen die Wahrscheinlichkeit eines Sprungs und damit die Energierelaxation und sind mit der Kopplung an die Umgebung verbunden. In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie man näherungsweise einen analytischen Ausdruck für sie erhält. Sie sind mit Gleichungen (2.27) und (2.34) gegeben als

$$k_{nm} = 2\Re \left( \sum_{ij} \langle n | Q_i | m \rangle \langle m | Q_j | n \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-i(\omega_{mn})t''} \langle F_i(t'') F_j \rangle \right). \quad (2.69)$$

Um sie zu berechnen, müssen die Eigenfunktionen des Systems und die Badkorrelationsfunktionen bekannt sein. Außerdem muss die Form der  $Q_i$  (Systemanteile der System-Bad-Kopplung) präzisiert werden. Hier bietet es sich an, Reaktionskoordinaten, also den Ortsoperator entlang der relevanten System-Moden, zu benutzen.

Eine Fouriertransformation der Badkorrelationsfunktionen ergibt spektrale Dichten  $J(\omega)$ . Wenn man ein Bad aus harmonischen Oszillatoren annimmt, erhält man für die Korrelationsfunktionen ([20] S. 120-124, [24]) den

Ausdruck

$$\langle F_i(t'') F_j \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega J(\omega) [(2n(\omega) + 1) \cos(\omega t'') - i \sin(\omega t'')] \quad (2.70)$$

mit der Bose-Einstein-Verteilung  $n(\omega) = (e^{\omega/kT} - 1)^{-1}$ . In dieser Arbeit wird eine ohmsche spektrale Dichte verwendet, die linear von der Frequenz  $\omega$  abhängt. Eine ohmsche spektrale Dichte mit exponentieller Obergrenze hat die Form

$$J(\omega) = \eta \omega e^{-\omega/\omega_c}. \quad (2.71)$$

Die Obergrenze verhindert, dass  $J$  für hohe Frequenzen gegen unendlich geht. Die charakteristische Frequenz  $\omega_c$  kann üblicherweise höher als alle relevanten betrachteten Frequenzen des Systems gewählt werden. Der Parameter  $\eta$  stellt ein Maß für die Kopplungsstärke des Systems an das Bad dar und beeinflusst die Geschwindigkeit der Energiedissipation.

Für den Realteil der Elemente des Redfield-Tensors kann die Integration unter diesen Annahmen analytisch durchgeführt werden und man erhält für ein System mit einer an die Umgebung gekoppelten Vibrationsmode [24]

$$k_{nm} = 2 |\langle n | Q | m \rangle|^2 \begin{cases} J(\omega_{nm})(1 + n(\omega_{nm})) & \text{für } \omega_{nm} > 0 \\ J(\omega_{mn})(n(\omega_{mn})) & \text{für } \omega_{nm} < 0 \\ \eta kT & \text{für } \omega_{nm} = 0 \end{cases} \quad (2.72)$$

Für  $T = 0$  geht  $n(\omega_{mn})$  gegen null, es sind also keine Sprünge in höhere Energieniveaus möglich. Dann erhält man den vereinfachten analytischen Ausdruck für die Sprungraten

$$k_{nm} = 2 |\langle n | Q | m \rangle|^2 \begin{cases} J(\omega_{nm}) & \text{für } \omega_{nm} > 0 \\ 0 & \text{für } \omega_{nm} < 0 \end{cases}. \quad (2.73)$$

Für ungekoppelte harmonische Oszillatoren sind die Matrixelemente nur für nächste Nachbarn ungleich null.

# Kapitel 3

## Berechnung von 2D-Spektren

Die generelle Idee von zweidimensionaler (2D) Spektroskopie ist es, ein Signal entlang einer zweiten Achse aufzulösen und dadurch zusätzliche Informationen verglichen mit linearen Spektren zu gewinnen. So lassen sich z.B. elektronische Kopplungen zwischen verschiedenen Untereinheiten in einem Chromophor sichtbar machen [25] und gekoppelte Dimere klassifizieren [26]. Die Technik hat ihren Ursprung in zweidimensionaler NMR-Spektroskopie [2], bevor sie für 2D-IR [3, 4] und elektronischer 2D-Spektroskopie adaptiert wurde [5, 6].

Üblicherweise werden 2D-Spektren mit Hilfe einer Dichtematrix berechnet [7], da in diesem Formalismus die Energierelaxation durch eine Kopplung an die Umgebung auf einfache Art beschrieben werden kann. Eine Berechnung über Wellenfunktionen ist ebenfalls möglich [8, 9]. Kopplungen an die Umgebung lassen sich hier über stochastische Schrödingergleichungen einbeziehen [10, 11]. Dieser Arbeit beschränkt sich auf die wellenfunktionsbasierte Beschreibung, die Kopplung an die Umgebung wird entweder vernachlässigt (Kapitel 7) oder durch einen Quantum-Jump-Ansatz beschrieben (Kapitel 5).

2D-Spektren kommen durch nichtlineare Prozesse zustande, bei denen drei ultrakurze Laserpulse mit dem zu untersuchenden System wechselwirken. Auf die dadurch induzierte nichtlineare Polarisation dritter Ordnung und ihrer Berechnung wird im folgenden Abschnitt genauer eingegangen. Eine Fouriertransformation dieser Polarisation entlang zweier Zeitvariablen

liefert dann das 2D-Spektrum.

### 3.1 Zeitabhängige Polarisation

Die zentrale Größe zur Beschreibung von nichtlinearen Prozessen in Molekülen ist die zeitabhängige Polarisation  $\vec{P}(t)$ , die als Erwartungswert des Dipoloperators  $\vec{\mu}$  des betrachteten Systems

$$\vec{P}(t) = \langle \Psi(t) | \vec{\mu} | \Psi(t) \rangle \quad (3.1)$$

definiert ist [1]. Zunächst soll dies etwas motiviert werden. Ein Laserfeld, also ein zeitabhängiges elektrisches Feld, das (klassisch beschrieben und in Dipolnäherung) mit dem System wechselwirkt, induziert eine Änderung der Energie des Systems [27]. Absorption erhöht die Energie, stimulierte Emission reduziert sie. Nun kann die Rate der Energieänderung

$$\frac{dE_{sys}(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \Psi(t) | H_{tot}(t) | \Psi(t) \rangle \quad (3.2)$$

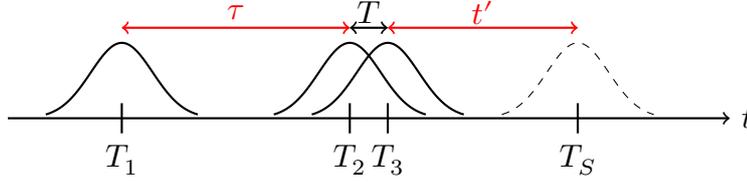
$$= \left\langle \Psi(t) \left| \frac{dH_{tot}(t)}{dt} \right| \Psi(t) \right\rangle \quad (3.3)$$

betrachtet werden. Der Gesamthamiltonoperator  $H_{tot}(t)$  setzt sich aus dem zeitunabhängigen Systemteil  $H$  und der zeitabhängigen Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld  $W(t) = -\vec{\mu} \vec{E}(t)$  (Gleichung (1.10)) zusammen. Damit ergibt sich

$$\frac{dE_{sys}(t)}{dt} = -\langle \Psi(t) | \vec{\mu} | \Psi(t) \rangle \frac{d\vec{E}(t)}{dt} \quad (3.4)$$

$$= -\vec{P}(t) \frac{d\vec{E}(t)}{dt}. \quad (3.5)$$

Die Polarisation ist eine vektorielle Größe, im Folgenden verzichten wir allerdings zur Vereinfachung der Schreibweise auf die Vektornotation. Die Polarisation wird im Gegensatz zur Änderung der Systemenergie nicht null, sobald das Feld nicht mehr aktiv ist.



**Abbildung 3.1:** Pulssequenz für ein 2D-Spektrum. Die drei Pulse sind durch die Verzögerungszeit  $\tau$  und die Populationszeit  $T$  voneinander separiert. Nach der Detektionszeit  $t'$ , die zum Mittelpunkt von Puls 3 beginnt, wird das emittierte Signal aufgezeichnet. Eine Fouriertransformation der Polarisation entlang  $\tau$  und  $t'$  liefert das 2D-Spektrum.

## 3.2 Vier-Wellen-Mischung

Im Folgenden betrachten wir einen Vier-Wellen-Mischung-Prozess (engl. *Four-Wave Mixing*). Das System interagiert dabei mit drei Laserpulsen der Form

$$\vec{E}(t, T_n, \phi_{s,n}) = \sum_{n=1}^3 \vec{\epsilon}_n g_n(t - T_n) \cos [\omega_n \cdot (t - T_n) - \vec{k}_n \vec{x} - \phi_{s,n}]. \quad (3.6)$$

Dabei ist  $\vec{\epsilon}_n$  der Polarisationsvektor des  $n$ -ten Pulses,  $g_n(t - T_n)$  die um den Zeitpunkt  $T_n$  zentrierte Einhüllende,  $\omega_n$  die Zentralfrequenz,  $\vec{k}_n$  der Wellenvektor und  $\vec{x}$  der Ortsvektor. Auf die Phasen  $\phi_{s,n}$  wird später eingegangen. Durch die Wechselwirkung mit den drei Pulsen wird ein Emissionssignal (die vierte Welle) in die Richtung  $\vec{k}_s = l\vec{k}_1 + m\vec{k}_2 + n\vec{k}_3$  induziert („phase matching“). Die Signale in unterschiedliche Richtungen enthalten verschiedene Informationen. Das in dieser Arbeit betrachtete Photonenecho-Signal wird in die Richtung  $\vec{k}_s = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  emittiert.

Der zweite Puls interagiert zeitlich um  $\tau = T_2 - T_1$  zum ersten Puls verschoben mit dem System. Die Zeit zwischen Puls zwei und Puls drei,  $T = T_3 - T_2$ , nennt sich Populationszeit. Die Zeit  $t'$  beginnt zum Zeitpunkt des Maximums des letzten Pulses, siehe Abb. 3.1. Entlang der beiden Zeiten  $\tau$  und  $t'$  wird die Polarisation für ein fixes  $T$  aufgezeichnet. Eine Populationszeit von  $T = 0$  führt zu einem Korrelationsspektrum,  $T \neq 0$  ergibt ein Relaxationsspektrum.

Es existieren mehrere Methoden, die Polarisation zu berechnen. Gene-

rell lassen sich störungstheoretische und nicht störungstheoretische Ansätze unterscheiden.

Im störungstheoretischen Ansatz wird die Polarisation in Ordnungen der Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld entwickelt. Dies erlaubt eine direkte Berechnung des gewünschten Beitrags der Polarisation im Rahmen der Störungstheorie. Allerdings müssen hier für andere Pulsreihenfolgen andere Terme berechnet werden.

Der nicht störungstheoretische Ansatz beruht auf einer exakten Berechnung der Polarisation mit dem Gesamthamiltonoperator  $H_{tot}(t) = H + W(t)$ . Dies liefert die Gesamtpolarisation, die alle Richtungsbeiträge beinhaltet. Die gewünschte Richtung des Signals muss nachträglich extrahiert werden.

Weiterhin existieren Kombinationen beider Ansätze, wie EOM-PMA (*equation-of-motion phase-matching approach*) [9], und Methoden, bei denen das Spektrum über Populationen berechnet wird (*phase cycling*) [28].

Die Fouriertransformation der in die gewünschte Richtung emittierten Polarisation dritter Ordnung  $P^{(3)}(\tau, T, t')$  liefert dann das 2D-Spektrum [26]

$$S(E_\tau, T, E_{t'}) = \frac{i}{2\pi} \int d\tau \int dt' e^{-iE_\tau \tau} e^{iE_{t'} t'} P^{(3)}(\tau, T, t'). \quad (3.7)$$

Entlang  $\tau$  wird eine Vorwärts-, entlang  $t'$  eine Rückwärtstransformation durchgeführt, damit das Signal entlang beider Achsen bei positiven Energien liegt. Je nach Startpunkt ist in dieser Definition ein Faktor  $i$  enthalten. Das kommt daher, dass das 2D-Spektrum dann als Fouriertransformierte des emittierten elektrischen Feldes (und nicht der Polarisation dritter Ordnung) definiert wird und dieses Feld  $E$  über die Beziehung

$$\vec{E}(\tau, T, t') \propto iP(\tau, T, t') \quad (3.8)$$

proportional zur Polarisation ist. Dadurch vertauschen Real- und Imaginärteil der 2D-Spektren. Nach der Definition Gleichung (3.7) ist der Realteil des erhaltenen Spektrums der absorptive und der Imaginärteil der dispersive Beitrag.

### 3.3 Nicht-störungstheoretische Methode

Eine direkte, exakte Berechnung der Polarisierung nach Gleichung (3.1) enthält Beiträge, die in Richtung von allen möglichen Linearkombinationen der Wellenvektoren der Pulse,  $\vec{k}_s = l\vec{k}_1 + m\vec{k}_2 + n\vec{k}_3$ , emittiert werden. Dies kann als eine Fourierreihe

$$P(t) = \sum_{l,m,n} P_{l,m,n}(t) e^{i(l\vec{k}_1 + m\vec{k}_2 + n\vec{k}_3)\vec{x}} + c.c. \quad (3.9)$$

dargestellt werden [29]. Um nun den gewünschten Beitrag (Photonenecho,  $\vec{k}_s = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ ) zu extrahieren, wird zunächst durch die folgenden Überlegungen die Anzahl der möglichen Emissionsrichtungen auf zwölf reduziert.

- Es werden schwache Felder angenommen, so dass keine höheren Ordnungen als dritter Ordnung auftreten. Die Gültigkeit dieser Annahme kann in der Rechnung einfach numerisch überprüft werden, indem kontrolliert wird, dass durch die System-Puls-Wechselwirkung nur wenig Population übertragen wird.
- Alle geraden Ordnungen der Polarisierung fallen weg. Unter der Annahme, dass nur benachbarte Zustände durch das Feld miteinander gekoppelt sind, liefern nur Terme der Art  $\langle 0 | \mu | 1 \rangle$  (erste Ordnung),  $\langle 1 | \mu | 2 \rangle$  (dritte Ordnung) eine Polarisierung ungleich null. Alle Terme zweiter Ordnung wie  $\langle 0 | \mu | 2 \rangle$  und  $\langle 1 | \mu | 1 \rangle$  fallen weg. Dadurch erhält man für die Koeffizienten  $|l| + |m| + |n| = 1, 3$ .
- Durch die Annahmen, dass nur resonante Übergänge stattfinden und dass zu Beginn der elektronische Grundzustand besetzt ist, muss  $l + m + n = 1$  gelten. Insbesondere fällt der Term dritter Ordnung  $\langle 0 | \mu | 3 \rangle$  dann weg.

Somit bleiben die in Tabelle 3.1 angegebenen zwölf Kombinationen übrig [8]. Um nun die gewünschte Richtung  $-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  extrahieren zu können, muss die Polarisierung für zwölf verschiedene Phasenkombinationen  $\vec{\Phi}_s = (\phi_{s,1}, \phi_{s,2}, \phi_{s,3})$  der drei Laserpulse aus Gleichung (3.6) berechnet werden

$$P(t, \vec{\Phi}_s) = \langle \Psi(t) | \vec{\mu} | \Psi(t) \rangle. \quad (3.10)$$

$k_1$	$k_1 - k_2 + k_3$	$2k_1 - k_2$	$2k_2 - k_3$
$k_2$	$k_1 + k_2 - k_3$	$2k_1 - k_3$	$2k_3 - k_1$
$k_3$	$-k_1 + k_2 + k_3$	$2k_2 - k_1$	$2k_3 - k_2$

**Tabelle 3.1:** Mögliche zwölf Emissionsrichtungen der Polarisation unter den im Text beschriebenen Annahmen.

Wir schreiben die Polarisation als

$$P(t, \vec{\Phi}_s) = \tilde{P}(t, \vec{\Phi}_s) + \tilde{P}^*(t, \vec{\Phi}_s) \quad (3.11)$$

und stellen das Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \cdots & c_{1,12} \\ c_{2,1} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ c_{12,1} & \cdots & \cdots & c_{12,12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \vdots \\ P_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{P}(\vec{\Phi}_1) \\ \tilde{P}(\vec{\Phi}_2) \\ \vdots \\ \tilde{P}(\vec{\Phi}_{12}) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

mit den Koeffizienten  $c_{s,q} = e^{i(\vec{\Phi}_s \cdot \vec{r}_q)}$  auf, wobei wir die Zeitabhängigkeiten unterdrücken.  $\vec{r}_q = (l_q, m_q, n_q)$  ist der Vektor der zwölf möglichen Kombinationen  $\vec{k}_s = l\vec{k}_1 + m\vec{k}_2 + n\vec{k}_3$ , die die Emissionsrichtung des Signals bestimmen. Die verwendeten Werte für  $\vec{r}_q$  und  $\vec{\Phi}_s$  sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst [8]. Die Phasen  $\phi_{s,i}$  sind nicht eindeutig und müssen so gewählt werden, dass die Matrix aus Gleichung (3.12) invertierbar ist.

Lösen des Gleichungssystems nach der gesuchten  $P_q$  liefert die Polarisation der gewünschten Richtung. Zu beachten ist, dass die so erhaltenen Polarisationsbeiträge in Richtung  $k_1, k_2$  und  $k_3$  noch die lineare Polarisation beinhalten. Ist man an der Polarisation dritter Ordnung in eine dieser drei Richtungen interessiert, muss noch zusätzlich die linearen Polarisationen berechnet und von der Gesamtpolarisation abgezogen werden, bevor man die Richtungen extrahiert.

### 3.4 Störungstheoretische Methode

Im störungstheoretischen Ansatz werden die Felder als schwach angenommen, so dass der Wechselwirkungsterm zwischen Feld und Materie als Störung angesehen werden kann. Dann lässt sich die Polarisation in Ordnungen

$\phi_{s,i}$	$s = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$i = 1$	0	0	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\pi$	$\pi$	$\frac{3\pi}{2}$	0	0	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{3\pi}{2}$	$\frac{3\pi}{2}$
$i = 2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$i = 3$	0	$\frac{\pi}{2}$	$\pi$	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{3\pi}{2}$	$\frac{3\pi}{2}$	$\pi$	$\frac{3\pi}{2}$	$\pi$	$\frac{\pi}{2}$
$r_{q,i}$	$q = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$i = 1$	1	0	0	1	1	-1	2	2	-1	0	-1	0
$i = 2$	0	1	0	-1	1	1	-1	0	2	2	0	-1
$i = 3$	0	0	1	1	-1	1	0	-1	0	-1	2	2

**Tabelle 3.2:** Die zwölf Phasenkombinationen  $\phi_{s,i}$  und die zwölf Kombinationen der Wellenvektoren  $r_{q,i}$  zur Extraktion der Polarisation dritter Ordnung in der nicht-störungstheoretischen Methode.

der Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld nach

$$P(t) = \sum_N P^{(N)}(t) \quad (3.13)$$

störungstheoretisch entwickeln. Für die Polarisation dritter Ordnung  $P^{(3)}$  erhält man dann

$$P^{(3)}(t) = \langle \psi^{(3)}(t) | \vec{\mu} | \psi^{(0)}(t) \rangle + \langle \psi^{(2)}(t) | \vec{\mu} | \psi^{(1)}(t) \rangle + c.c., \quad (3.14)$$

wobei durch *c.c.* die komplex konjugierten Terme ausgedrückt werden und  $\psi^{(N)}$  die Korrektur  $N$ -ter Ordnung der Wellenfunktion ist. Jeder Term enthält viele verschiedene Beiträge, die durch folgende Annahmen reduziert werden können:

- Wir sind am Photonen-Echo-Beitrag  $-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  interessiert. Es findet also genau eine Wechselwirkung mit jedem der drei Pulse statt.
- Puls eins wechselwirkt vor den gleichzeitig eintreffenden Pulsen zwei und drei mit dem System ( $t_1 < t_2 = t_3$ , *rephasing*-Beitrag).
- Wir befinden uns im impulsiven Limit ( $\delta$ -Pulse). Damit sind alle Pulse gleich und es muss kein Pulsüberlapp berücksichtigt werden.
- Wir benutzen die *Rotating Wave Approximation*. Dann müssen nur resonante Übergänge berücksichtigt werden, eine Emission aus dem Grundzustand kann z. B. nicht stattfinden.

- Das in Kapitel 5 störungstheoretisch untersuchte System besitzt nur einen elektronisch angeregten Zustand. Dann fallen Beiträge, die einer *Excited State Absorption* entsprechen, weg.

Somit bleiben nur zwei identische Beiträge übrig

$$P^{(3)} = \langle \psi(k_2 k_1, t) | \mu | \psi(k_3, t) \rangle + \langle \psi(k_3 k_1, t) | \mu | \psi(k_2, t) \rangle \quad (3.15)$$

$$= 2 \langle \psi(k_2 k_1, t) | \mu | \psi(k_3, t) \rangle. \quad (3.16)$$

Pulse 1 und 2 wechselwirken also im Bra mit dem System, Puls 3 im Ket. Diese Beiträge entsprechen für die getroffenen Annahmen dem *Rephasing*-Signal entlang der Emissionsrichtung  $\vec{k}_s = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ .

## Kapitel 4

# Populationstransferdynamik in gekoppelten elektronischen Zuständen

In diesem Kapitel wird die photoinduzierte Dynamik eines Wellenpakets in zwei miteinander gekoppelten elektronischen Zuständen untersucht [30]. Im hier betrachteten Fall sind die elektronischen Zustände eindimensionale harmonische Oszillatoren, die zueinander verschoben, aber energetisch entartet sind. Durch die Kopplung wird ein Populationstransfer zwischen diesen Zuständen induziert, sobald das Wellenpaket in der Nähe der Kreuzungsregion der Potentiale lokalisiert ist. Dieser Transfer wird, wie erwartet, durch die Oszillationsperiode des Wellenpakets moduliert. Allerdings ist zusätzlich dazu eine weitere, schnelle Oszillation der Population zu sehen. Das Zustandekommen dieser Rabi-ähnlichen Oszillationen wird im Folgenden ausführlich erläutert.

Modellsysteme dieser Art werden u. A. verwendet, um Elektronen- oder Ladungstransferprozesse zu beschreiben [20, 31]. Die hier benutzten Parameter basieren auf den Untersuchungen von symmetrischen gemischtvalenten Triarylamin-Radikalkationen, also Verbindungen, die zwei identische Redoxzentren besitzen [32, 33].

## 4.1 Modell

Das betrachtete System besteht aus zwei eindimensionalen, miteinander gekoppelten harmonischen Oszillatoren. Der (diabatische) Hamiltonoperator nimmt dabei die Form

$$\mathbf{H}^d(x) = \sum_{n=1}^2 |n\rangle H_n^d(x) \langle n| + |1\rangle J \langle 2| + |2\rangle J \langle 1| \quad (4.1)$$

an.  $J$  ist das konstante Kopplungselement zwischen den beiden elektronischen Zuständen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$ . In den Vibrationshamiltonoperatoren

$$H_n^d(x) = -\frac{1}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} + V_n^d(x) \quad (4.2)$$

ist  $x$  eine dimensionslose Vibrationskoordinate und  $m^*$  die effektive Masse. Die Potentiale sind

$$V_n^d(x) = \lambda(x - x_n)^2, \quad (4.3)$$

mit der Verschiebung  $x_n$  und der Größe  $\lambda = \frac{1}{2} m^* \omega^2$ , die im Rahmen der Marcus-Theorie, für den gegebenen Abstand der Potentialminima, der Reorganisationsenergie entspricht. Die Potentiale kreuzen sich am Punkt  $x_c = 0$  und sind in Abb. 4.1 abgebildet. Die diabatische Potentialmatrix

$$\mathbf{V}^d(x) = \begin{pmatrix} V_1^d(x) & J \\ J & V_2^d(x) \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

kann mit der Transformationsmatrix  $\mathbf{D}(x)$  zur adiabatischen Potentialmatrix  $\mathbf{V}^a(x)$  diagonalisiert werden

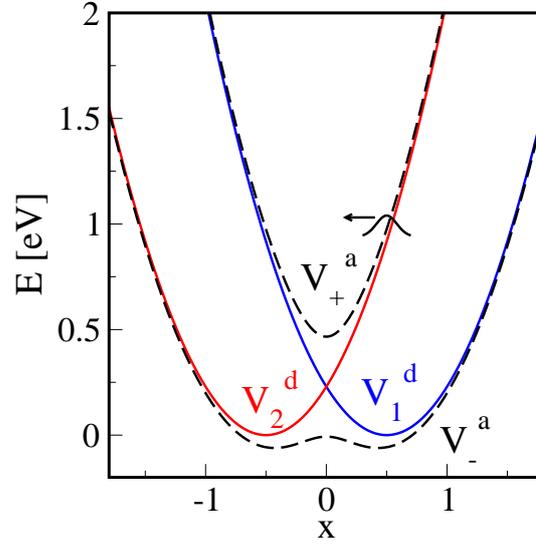
$$\mathbf{V}^a(x) = \mathbf{D}^{-1}(x) \mathbf{V}^d(x) \mathbf{D}(x). \quad (4.5)$$

Damit erhält man die ebenfalls in Abb. 4.1 abgebildeten adiabatischen Potentiale  $V_{\pm}^a(x)$

$$V_{\pm}^a(x) = \frac{V_1^d(x) + V_2^d(x)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(V_2^d(x) - V_1^d(x))^2 + 4J^2}. \quad (4.6)$$

Die zeitabhängige Schrödingergleichung für dieses System lautet

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1^d(x, t) \\ \psi_2^d(x, t) \end{pmatrix} = \left[ -\frac{1}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} \mathbf{1} + \begin{pmatrix} V_1^d(x) & J \\ J & V_2^d(x) \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_1^d(x, t) \\ \psi_2^d(x, t) \end{pmatrix} \quad (4.7)$$



**Abbildung 4.1:** Die diabatischen Potentiale  $V_n^d(x)$  und die dazugehörigen adiabatischen Potentiale  $V_{\pm}^a(x)$ . Das Anfangswellenpaket, das sich in Zustand  $|2\rangle$  befindet, ist eingezeichnet. (Nachdruck aus [30] mit Genehmigung von Elsevier.)

mit der Einheitsmatrix  $\mathbf{1}$ . Die numerische Lösung dieser Gleichung liefert die aus zwei Komponenten bestehenden Wellenfunktion  $\Psi^d(x)$ , aus denen die Populationen nach

$$P_n(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_n^d(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \rho_n^d(x, t) \quad (4.8)$$

berechnet werden, wobei  $\rho_n^d(x, t)$  die Wahrscheinlichkeitsdichte im Zustand  $|n\rangle$  ist. Die adiabatischen Wellenfunktionen sind gegeben als

$$\Psi^a(x, t) = \mathbf{D}^{-1} \Psi^d(x, t) = \begin{pmatrix} \psi_+^a(x, t) \\ \psi_-^a(x, t) \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

Die verwendeten Parameter finden sich in Tabelle 4.1. In diesem Einheitensystem ist der Ort dimensionslos. Die zeitabhängige Schrödingergleichung wurde auf einem Grid mittels der Split-Operator-Methode [34–36] gelöst.

Zusätzlich wurden Berechnungen mit drei bzw. fünf Vibrationsfreiheitsgraden durchgeführt. Für die Propagation wurde auf die MCTDH-Methode

$x_1$	$x_2$	$J$	$\lambda$	$m^*$
0.5	-0.5	0.237 eV	0.917 eV	1005 eV <sup>-1</sup>

**Tabelle 4.1:** Eindimensionales Modell: Verwendete Parameter der Gleichgewichtsabstände  $x_n$ , Kopplung  $J$ , Reorganisationsenergie  $\lambda$  und Masse  $m^*$ .

	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$	$\omega_5$	$x_{20}$
(a)	0.06	0.05	0.03	–	–	18.303 eV <sup>-1/2</sup>
(b)	0.1262	0.1178	0.0740	–	–	8.153 eV <sup>-1/2</sup>
(c)	0.1262	0.1178	0.0740	0.1060	0.1032	6.5177 eV <sup>-1/2</sup>

**Tabelle 4.2:** Mehrdimensionales Modell: Verwendete Frequenzen  $\omega_n$  der  $n$ -ten Schwingungsmode in Elektronenvolt und Gleichgewichtsabstände  $x_{20}$  für die Parametersätze (a), (b) (dreidimensional) und (c) (fünfdimensional).

zurückgegriffen (siehe Abschnitt 1.4). Der Hamiltonoperator im  $n$ -ten elektronischen Zustand lautet hier

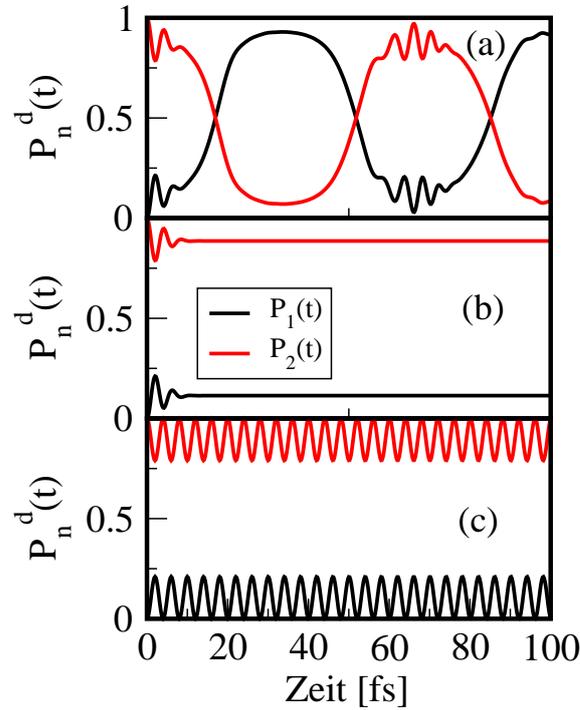
$$H_n^d = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{m^*}{2} \omega_i^2 (x_i + x_{n0}) \right). \quad (4.10)$$

Die verwendeten Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Der Parametersatz (a) des dreidimensionalen Modells orientiert sich an den Parametern des eindimensionalen Modells, Satz (b) ist Referenz [37] entnommen. Die fünfdimensionalen Rechnungen (Satz (c)) verwenden zusätzlich zu den Frequenzen von Satz (b) zwei weitere Frequenzen der selben Größenordnung. Die Masse ist jeweils eins und für die Verschiebung  $x_{10}$  gilt  $x_{10} = 0$ . Die Verschiebung  $x_{20}$  wurde so gewählt, dass am Minimum vom ersten Potential der Energieabstand der Potentiale  $\lambda = 1.1725$  eV beträgt. Mit  $x_{10} = 0$  ergeben sich für  $x_{20}$  die in Tabelle 4.2 aufgeführten Werte. Die Kopplung beträgt  $J = 0.25$  eV.

## 4.2 Numerische Ergebnisse

Im eindimensionalen Modell wird als Anfangswellenfunktion

$$\Psi^d(x, 0) = \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_{1,0}(x) \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

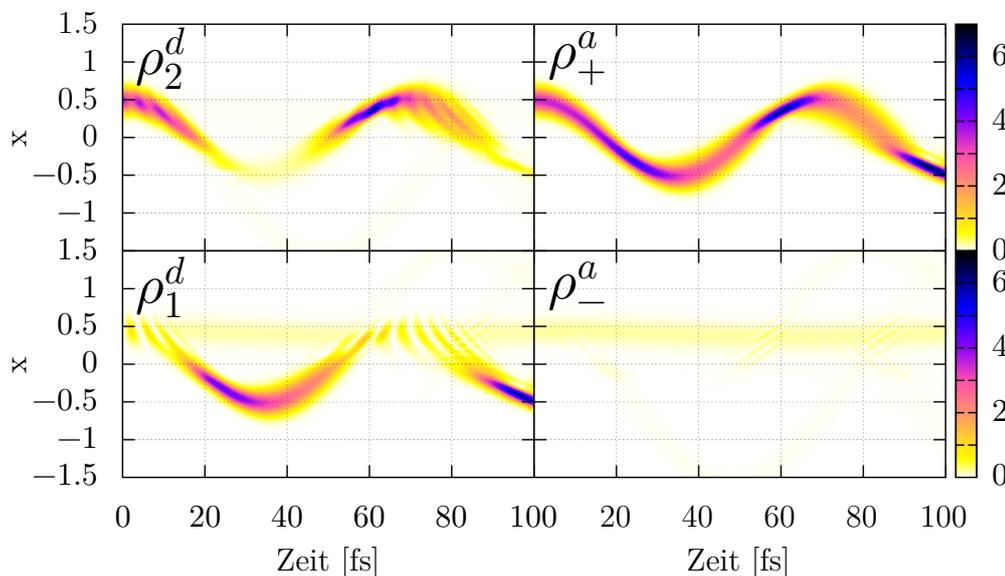


**Abbildung 4.2:** Populationsdynamik  $P_n^d(t)$  in den diabatischen Zuständen. (a): Voller Hamiltonoperator mit Vibration, (b): stationäre Wellenpakete (Vernachlässigung des Operators der kinetischen Energie), (c): Zweizustandssystem. (Nachdruck aus [30] mit Genehmigung von Elsevier.)

verwendet, wobei  $\varphi_{1,0}(x)$  der Schwingungsgrundzustand im elektronischen Zustand  $|1\rangle$  ist. Es wird also von einem symmetriebrochenen Anfangszustand ausgegangen, der im Rahmen der gemischtvalenten Verbindungen einer Ladungslokalisation an einem der beiden Redoxzentren entspricht. Eine impulsive Anregung zum Zeitpunkt  $t = 0$  erzeugt dann die in Abb. 4.1 skizzierte Anfangswellenfunktion  $\Psi^d(x, 0)$ .

Die sich ergebende Populationsdynamik ist in Abb. 4.2 (a) abgebildet. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  ist lediglich Zustand  $|2\rangle$  besetzt. Mit fortschreitender Zeit erkennt man Oszillationen der Population mit zwei unterschiedlichen Zeitskalen: Schnelle Oszillationen mit kleiner Amplitude und einer Periodendauer von  $t_R \approx 4$  fs und ein langsamer Populationstransfer mit der Periodendauer  $t_v \approx 66$  fs.

Die Herkunft des langsamen Beitrags lässt sich anhand der Wellenpaket-



**Abbildung 4.3:** Wellenpaketdynamik in den diabatischen (links) und den adiabatischen (rechts) Zuständen. (Nachdruck aus [30] mit Genehmigung von Elsevier.)

dynamik erklären. Die zeitliche Entwicklung der diabatischen Wahrscheinlichkeitsdichten ist in Abb. 4.3 links zu sehen. Der zu Beginn statische und um  $x = 0.5$  zentrierte Anteil  $\rho_2^d$  bewegt sich in Richtung Kreuzungsregion bei  $x = 0$ . Dort induziert die Kopplung einen Transfer der Dichte in die Komponente  $\rho_1^d$  ( $t \approx 17$  fs), bevor das Wellenpaket nach etwa 33 fs den (klassischen) Wendepunkt bei  $x = -0.5$  erreicht. Daraufhin kehrt das Wellenpaket nach ungefähr 66 fs wieder zum Ausgangspunkt zurück, begleitet von einem erneuten Transfer der Population zwischen den beiden Zuständen. Neben diesem dynamischen Beitrag ist ein kleiner stationärer Anteil im Potentialminimum von Zustand  $|1\rangle$  bei  $x = 0.5$  vorhanden.

Die Wahrscheinlichkeitsdichten  $\rho_{\pm}^a$  in den adiabatischen Zuständen  $|\pm\rangle$  sind in Abb. 4.3 rechts zu sehen. Der hohe Populationsübertrag bei Überschreitung des Kreuzungspunktes führt zu einer nahezu harmonischen Bewegung von  $\rho_+^a$  im höherliegenden adiabatischen Zustand  $|+\rangle$ . In  $|-\rangle$  ist nur ein stationärer Anteil im Minimum bei  $x = 0.5$  des doppelminimumförmigen Potentials vorhanden. Es findet kein Populationstransfer zwischen den beiden adiabatischen Zuständen statt.

Die Herkunft der schnellen Oszillationen, die am Anfang (bis  $t \approx 10$  fs) und erneut nach einer vollen Vibrationsperiode auftreten, wird im folgenden Abschnitt anhand analytischer Betrachtungen erklärt.

## 4.3 Analytische Berechnungen

### 4.3.1 Zweizustandssystem

Um die schnellen Oszillationen der Population in Abb. 4.2 (a) zu verstehen, betrachten wir zunächst den vereinfachten Fall eines Zweizustandssystems. Der Hamiltonoperator lautet dann

$$\mathbf{H}_{el}^d = \begin{pmatrix} E_1 & J \\ J & E_2 \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$

$E_{1,2}$  sind die Energien der elektronischen Potentiale am Startpunkt  $x = 0.5$  des Anfangswellenpakets. Die Wellenfunktion lässt sich in der Basis des ungestörten Systems  $\{\psi_1, \psi_2\}$  schreiben als [38]

$$\Psi(t) = a(t) e^{-iE_1 t} \psi_1 + b(t) e^{-iE_2 t} \psi_2. \quad (4.13)$$

Es ist zu beachten, dass  $\psi_1, \psi_2$  keine Eigenfunktionen des gekoppelten Systems sind, sondern des ungekoppelten. Mit diesem Ansatz ergibt sich für die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a(t) e^{-iE_1 t} \\ b(t) e^{-iE_2 t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & J \\ J & E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(t) e^{-iE_1 t} \\ b(t) e^{-iE_2 t} \end{pmatrix}. \quad (4.14)$$

Durch Schreiben der Koeffizienten in der Form  $a(t) e^{-iE_a t}$  hebt sich ein Term der Ableitung links mit dem ersten Term rechts weg. Dies entspricht der Transformation ins *Wechselwirkungsbild*, in dem die zeitliche Entwicklung des ungekoppelten Zweiniveausystems aus den Koeffizienten gezogen wurde. Nach Ausmultiplizieren erhält man die gekoppelten Differenzialgleichungen

$$\frac{d}{dt} a(t) = -iJ e^{-i\Delta t} b(t) \quad (4.15)$$

$$\frac{d}{dt} b(t) = -iJ e^{+i\Delta t} a(t), \quad (4.16)$$

mit der Energiedifferenz der beiden Zustände  $\Delta = E_2 - E_1$ . Die zeitliche Änderung der Koeffizienten  $a(t)$  und  $b(t)$  ist proportional zu  $J$ . Anders ausgedrückt sind die Koeffizienten für  $J = 0$  zeitunabhängig. Die Phasenentwicklung im jeweiligen Potential ist absepariert. Nur die aus dem anderen Zustand transferierte Amplitude erhält eine *relative* Phase  $e^{\pm i\Delta t}$ .

Das Gleichungssystem hat mit der Rabi-Frequenz  $\Omega = \sqrt{\Delta^2 + 4J^2}$  folgende allgemeine Lösung mit den Parametern  $A$  und  $B$  [38]:

$$a(t) = e^{-\frac{i}{2}\Delta t} [Ae^{\frac{i}{2}\Omega t} + Be^{-\frac{i}{2}\Omega t}] \quad (4.17)$$

$$b(t) = \frac{1}{2J} e^{\frac{i}{2}\Delta t} [(\Delta - \Omega)Ae^{\frac{i}{2}\Omega t} + (\Delta + \Omega)Be^{-\frac{i}{2}\Omega t}] \quad (4.18)$$

### Spezielle Anfangsbedingung

Zunächst werden Gleichungen (4.17) und (4.18) unter der Anfangsbedingung untersucht, dass zu Beginn nur Zustand  $|2\rangle$  besetzt ist. Das entspricht der Startkonfiguration in der numerischen Simulation mit den Koeffizienten  $|a(0)|^2 = 0$  und  $|b(0)|^2 = 1$ . Dann gilt  $A = -B = -\frac{J}{\Omega}$  und man erhält die vereinfachten Bewegungsgleichungen

$$a(t) = -\frac{J}{\Omega} e^{\frac{-i}{2}\Delta t} \left[ 2i \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \right], \quad (4.19)$$

$$b(t) = e^{\frac{i}{2}\Delta t} \left[ \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) - i\frac{\Delta}{\Omega} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \right]. \quad (4.20)$$

Die Zeitentwicklung der Populationen ergibt sich damit zu

$$P_1(t) = |a(t)|^2 = \frac{4J^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \quad (4.21)$$

$$P_2(t) = |b(t)|^2 = \frac{\Delta^2}{\Omega^2} + \frac{4J^2}{\Omega^2} \cos^2\left(\frac{1}{2}\Omega t\right). \quad (4.22)$$

Es sind also sinusförmige Oszillationen zu sehen, deren Amplitude und Frequenz von den Parametern  $\Delta$  und  $J$  abhängen.

Die Amplitude der Oszillationen ist für kleine Werte der Kopplung ( $J \ll 0.1\Delta$ ) ungefähr proportional zum Quadrat der Kopplung. Dies führt dazu, dass die Oszillationen erst ab einer moderaten Größe der Kopplung (in Relation zur Energiedifferenz  $\Delta$ ) sichtbar werden. So resultiert eine Kopplung von  $J = 0.25\Delta$  in einer Amplitude von ungefähr 0.1.

Unter Verwendung der Energiedifferenz  $\Delta = \lambda = 0.917 \text{ eV}$  am Startpunkt des Wellenpakets,  $x = 0.5$ , und der Kopplung  $J = 0.237 \text{ eV}$  ergibt sich die in Abb. 4.2 (c) gezeigte Populationsentwicklung. Es sind die selben schnellen, Rabi-ähnlichen Oszillationen wie in der vollen Dynamik zu sehen. Der exakte Wert von  $t_R$  ist  $3.94 \text{ fs}$ . Somit erklärt das rein elektronische Modell das Auftreten der schnellen Oszillationen, allerdings wird das schnelle Verschwinden und spätere erneute Auftauchen der Oszillationen nicht beschrieben.

### Allgemeine Anfangsbedingung

Die Gleichungen (4.17) und (4.18) lassen sich auch für allgemeine Anfangsbedingungen lösen. Dazu benötigen wir Ausdrücke für  $A$  und  $B$  in Abhängigkeit der Anfangskoeffizienten  $a_0$  und  $b_0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Es gilt:

$$a(0) = a_0 = A + B \quad (4.23)$$

$$b(0) = b_0 = \frac{1}{2J} [(\Delta - \Omega)A + (\Delta + \Omega)B] \quad (4.24)$$

Mit diesen beiden Gleichungen und dem Ansatz

$$a_0 - \frac{2J}{(\Delta - \Omega)} b_0 = B \left[ 1 - \frac{\Delta + \Omega}{\Delta - \Omega} \right] \quad (4.25)$$

kann man nach  $B$  auflösen

$$B = -\frac{\Delta - \Omega}{2\Omega} a_0 + \frac{J}{\Omega} b_0. \quad (4.26)$$

Mit  $A = a_0 - B$  erhält man für  $A$

$$A = \frac{\Delta + \Omega}{2\Omega} a_0 - \frac{J}{\Omega} b_0. \quad (4.27)$$

Nun können die Ausdrücke für die Koeffizienten  $A$  und  $B$  in die allgemeine Gleichung (4.17) für  $|a(t)|^2$  eingesetzt werden

$$|a(t)|^2 = (Ae^{\frac{i}{2}\Omega t} + Be^{-\frac{i}{2}\Omega t}) (A^*e^{-\frac{i}{2}\Omega t} + B^*e^{\frac{i}{2}\Omega t}) \quad (4.28)$$

$$= A^2 + B^2 + AB^*e^{i\Omega t} + A^*Be^{-i\Omega t}. \quad (4.29)$$

A und B sind i. A. komplexe Zahlen. Für  $a_0, b_0 \in \mathbb{R}$  (womit sich die relative Phase zwischen den beiden Zuständen auf  $+1$  oder  $-1$  beschränkt) wird  $A, B \in \mathbb{R}$  und somit

$$|a(t)|^2 = A^2 + B^2 + 2AB \cos(\Omega t). \quad (4.30)$$

Die Amplitude der Oszillationen beträgt also  $a_1 = 2AB$ . Dies lässt sich als Funktion der Anfangsamplituden  $a_0$  und  $b_0$  ausdrücken

$$\begin{aligned} a_1 &= 2AB \\ &= \frac{2}{\Omega^2} \left[ -J^2 a_0^2 + \frac{1}{2} J(\Delta - \Omega) a_0 b_0 + \frac{1}{2} J(\Delta + \Omega) a_0 b_0 - \frac{1}{4} (\Delta^2 - \Omega^2) b_0^2 \right] \\ &= \frac{2}{\Omega^2} [-J^2 a_0^2 + J\Delta a_0 b_0 + J^2 b_0^2]. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Mit der Substitution  $\beta = \frac{\Delta}{J}$  und  $b_0 = \pm \sqrt{1 - a_0^2}$  ergibt sich unter Verwendung der positiven Wurzel

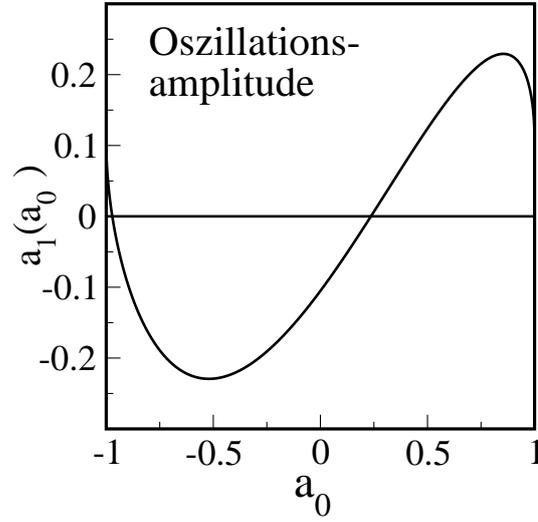
$$a_1 = \frac{2J^2}{\Omega^2} \left[ 2a_0^2 + \beta a_0 \sqrt{1 - a_0^2} - 1 \right]. \quad (4.32)$$

Abb. 4.4 zeigt eine Auftragung von  $a_1$  gegen die Anfangsamplitude  $a_0$ . Für bestimmte Startpopulationen verschwinden die Oszillationen. Wenn für ein  $a_{01} = X = \sqrt{1 - b_0^2}$  keine Oszillationen zu sehen sind, sind auch für ein  $a_{02} = -\sqrt{1 - X^2} = -b_0$  keine Oszillationen zu sehen. Dies entspricht einem Austausch der Populationen mit Vorzeichenwechsel der relativen Phase zwischen den beiden Koeffizienten.  $b_0$  nimmt hier immer positive Werte an, wohingegen  $a_0$  auch negativ werden kann.

### 4.3.2 Vibrationsfreiheitsgrad

Um eine analytische Lösung für das System mit Vibration zu finden, ersetzen wir im Folgenden den Hamiltonoperator Gleichung (4.1) durch die Potentialmatrix Gleichung (4.4). Der Operator der kinetischen Energie wird also vernachlässigt, was zu einem im Ortsraum stationärem Wellenpaket führt. Dann erhält man

$$\begin{pmatrix} V_1(x) & J \\ J & V_2(x) \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$



**Abbildung 4.4:** Amplitude der Rabi-ähnlichen Oszillationen als Funktion der Anfangsamplitude  $a_0$  des unteren elektronischen Zustands im Zweiniveaumodell. (Nachdruck aus [30] mit Genehmigung von Elsevier.)

mit den in Abschnitt 4.1 definierten Potentialen. Die Energiedifferenz und die Rabi-Frequenz sind nun vom Ort abhängige Funktionen

$$\Delta(x) = V_2(x) - V_1(x) = 2\lambda x, \quad (4.34)$$

$$\Omega(x) = \sqrt{\Delta(x)^2 + 4J^2} = 2\sqrt{\lambda^2 x^2 + J^2}. \quad (4.35)$$

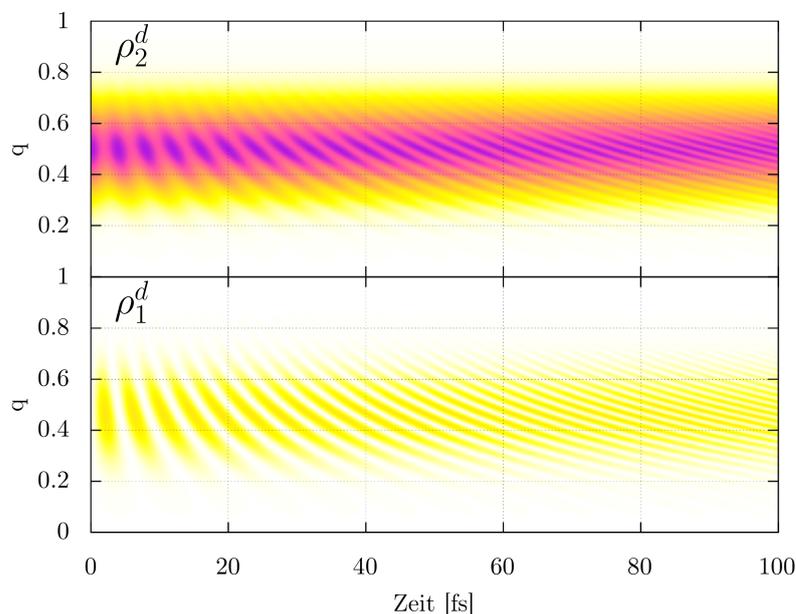
Dann nimmt die Wellenfunktion die Form

$$\Psi(x, t) = a(t) e^{-iV_1(x)t} \psi_1(x) + b(t) e^{-iV_2(x)t} \psi_2(x) \quad (4.36)$$

an. Analog der Herleitung von Gleichung (4.21) erhält man nun für die zeitliche Entwicklung der Population  $P_1(t)$  im Zustand  $|1\rangle$

$$P_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4J^2}{\Omega(x)^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega(x)t\right) |\varphi_{1,0}(x)|^2 dx. \quad (4.37)$$

In Abb. 4.2 (b) ist die dazugehörige Populationsdynamik zu sehen. Die zu Beginn vorhandenen Oszillationen verschwinden auf der gleichen Zeitskala wie in der vollen Dynamik, Abb. 4.2 (a). Dies kann durch die Ortsabhängigkeit der Rabioszillationen erklärt werden. Während zu Beginn die Oszillationen alle in Phase sind, kommt es nach kurzer Zeit zu Dephasierung,



**Abbildung 4.5:** Wellenpaketdynamik ohne den Propagator der kinetischen Energie. Man sieht eine koordinatenabhängige Oszillation der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Durch die zunehmende Dephasierung wird der Gesamtpopulationsübertrag mit der Zeit kleiner, wie in Abb. 4.2 (b) zu sehen.

wodurch der Nettotransfer schnell gegen null geht. Dies lässt sich anhand der in Abb. 4.5 für diesen Fall gezeigten Dynamik beobachten. Somit wurde neben der Herkunft der Oszillationen auch erklärt, warum die Amplitude mit zunehmender Zeit kleiner wird.

Es sei erwähnt, dass die Oszillationen zu einer späteren Zeit erneut auftreten können. Dieser den *revivals* [39] ähnliche Effekt ist auf die Diskretisierung des Ortsgrids zurückzuführen (Anhang B) und nur zu sehen, wenn der Abstand der Stützstellen im Ortsgrid zu groß gewählt ist.

Für eine allgemeine Anfangsbedingung erhält man die Populationsentwicklung

$$P_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} |A(x)^2 + B(x)^2 + 2A(x)B(x) \cos(\Omega(x)t)| |\psi_0(x)|^2 dx, \quad (4.38)$$

die die zeitliche Entwicklung eines Wellenpakets unter Vernachlässigung des Operators der kinetischen Energie korrekt wiedergibt.

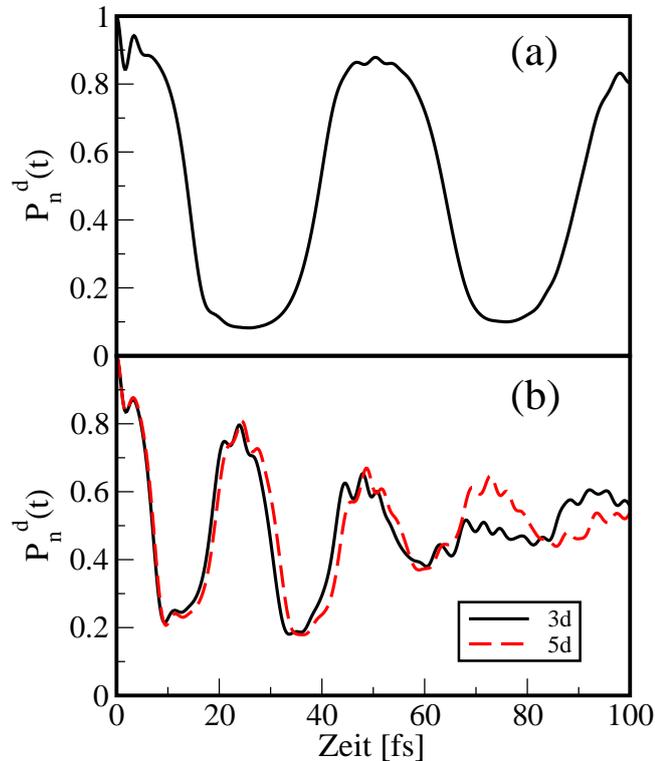
### 4.3.3 Vibronische Dynamik

Durch die analytischen Untersuchungen konnte das Auftreten und schnelle Verschwinden der Rabi-ähnlichen Oszillationen erklärt werden. Betrachten wir nun wieder die vollständige vibronische Dynamik unter Hinzunahme des Propagators der kinetischen Energie, bewegt sich das Wellenpaket im Raum, wie in Abschnitt 4.2 bereits erläutert wurde. Auffällig ist, dass die schnellen Oszillationen dann wieder auftreten, wenn das Wellenpaket an den Ausgangspunkt zurückkehrt, allerdings nicht zu sehen sind, wenn es sich am anderen klassischen Wendepunkt bei  $x = -0.5$  befindet (Abb. 4.2 (b)). Dieser Effekt kann ebenfalls anhand der analytischen Formeln erklärt werden. Nach Gleichung (4.32) wird die Oszillationsamplitude von der Besetzung der elektronischen Zustände beeinflusst. Zu Beginn ist lediglich Zustand  $|2\rangle$  besetzt. Dies führt zu einer Oszillationsamplitude von  $a_1(0) = -0.105$ , im Einklang mit den numerischen Berechnungen.

Am zweiten Wendepunkt zum Zeitpunkt  $t_{in} = 33$  fs liegt ein anderes Populationsverhältnis vor. Eine Integration über negative Werte von  $x$  der beiden Komponenten zu diesem Zeitpunkt liefert  $P_1^d(x < 0, t_{in}) = 0.929$ . Hier wurden die beiden Komponenten zusammen auf eins normiert,  $P_1^d(x < 0, t_{in}) + P_2^d(x < 0, t_{in}) = 1$ . Damit ist der Koeffizient  $a_0 = \pm\sqrt{P_1^d(x < 0, t_{in})} = \pm 0.964$  und die negative Wurzel liegt sehr nah am entsprechenden Wert von  $a_0 = -0.970$ , bei dem nach Gleichung (4.32) die Amplitude der Rabi-ähnlichen Oszillationen verschwindet. Betrachtet man Abb. 4.4, müsste bereits ein geringfügig anderes Normverhältnis am Umkehrpunkt zu sichtbaren Oszillationen führen. Dies ist in der Tat so, was durch ein numerisches Skalieren der relativen Norm in den beiden Komponenten überprüft wurde.

## 4.4 Mehrdimensionales Modell

Um zu untersuchen, ob die Rabi-ähnlichen Oszillationen auch in höherdimensionalen Systemen vorhanden sind, wurden von Christoph Brüning mit MCTDH Rechnungen an drei- und fünfdimensionalen Modellen durchgeführt. Als Hamiltonoperator dient Gleichung (4.10) mit den Parametern



**Abbildung 4.6:** Populationsdynamik der mehrdimensionalen Modelle. (a): dreidimensionales Modell mit Parametersatz (a) aus Tabelle 4.2, (b): drei- bzw. fünfdimensionales (gestrichelt) Modell mit Parametersätzen (b) und (c). (Nachdruck aus [30] mit Genehmigung von Elsevier.)

aus Tabelle 4.2. Die Populationsdynamik von  $P_1^d(t)$  für das dreidimensionale Modell mit dem Parametersatz (a) ist in Abb. 4.6 (a) gezeigt. Die schnellen Oszillationen sind zu Beginn vorhanden und treten nach einer Vibrationsperiode ( $T \approx 50$  fs) wieder auf, allerdings mit einer kleineren Amplitude als im eindimensionalen Fall. Parametersatz (b) führt, bedingt durch die unterschiedlichen Frequenzen, zu einer schnelleren Dynamik (Abb. 4.6 (b)). Die Rabi-ähnlichen Oszillationen sind hier ausgeprägter und verschwinden langsamer. Das fünfdimensionale Modell (Parametersatz (c)) führt zu einem ähnlichen Ergebnis.

Die ultraschnellen Oszillationen sind somit keineswegs auf den eindimensionalen Fall beschränkt, sondern auch bei mehrdimensionalen Systemen unterschiedlicher Frequenzen zu beobachten. Entscheidend für das Zu-

standekommen der Rabi-ähnlichen Oszillationen ist weniger die Anzahl der Freiheitsgrade als die Frequenz  $\Omega$ . Ist ihr Wert klein, verschwinden die Oszillationen auch für kurze Zeiten, da sich das Wellenpaket schneller als die Oszillationsperiode bewegt und die Bedingung eines stationären Wellenpakets nicht mehr erfüllt ist.



# Kapitel 5

## 2D-Spektroskopie von langlebigen Zuständen in Ladungstransferprozessen

Ladungstransferprozesse spielen sowohl in biologischen Systemen (Photosynthese) als auch in organoelektronischen Anwendungen eine wichtige Rolle. Sie treten z. B. bei gemischtvalenten Verbindungen auf [40]. In diesem Kapitel behandeln wir ein Modell zur Beschreibung gemischtvalenter Verbindungen, das aus gekoppelten diabatischen Zuständen besteht [41]. Die ultraschnelle Dynamik nach Photoanregung eines solchen Systems wird durch Dissipationsprozesse beeinflusst. Deshalb erweitern wir das bereits in Kapitel 4 verwendete Modellsystem um eine Kopplung an die Umgebung. Dazu wird die in Abschnitt 2.2.1 beschriebene wellenfunktionsbasierte Beschreibung auf Basis des Quantum-Jump-Algorithmus benutzt [22], die bereits auf die Berechnung von 2D-Spektren angewendet wurde [10].

Im Folgenden wird gezeigt, dass in Systemen mit starker elektronischer Kopplung langlebige Zustände existieren [42]. Diese Zustände werden mit Hilfe von vibrationsaufgelöster elektronischer 2D-Spektroskopie charakterisiert. Insbesondere kommen dazu sogenannte *gefilterte* 2D-Spektren zum Einsatz. Die Zeitentwicklung von Peaks im 2D-Spektrum wird analysiert und mit der Populationsdynamik der langlebigen Zustände verglichen.

## 5.1 Modell

Das Modell besteht aus zwei diabatischen elektronischen Zuständen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$ , die über ein Kopplungselement  $J$  miteinander gekoppelt sind und im Kontakt zur Umgebung stehen. Der Systemhamiltonoperator entspricht dem in Abschnitt 4.1 definierten Hamiltonoperator. Damit ergeben sich die in Abb. 4.1 abgebildeten diabatischen Potentiale  $V_n^d(x)$ . Die Abbildung enthält ebenfalls die gestrichelt abgebildeten adiabatischen Potentiale, die durch eine Diagonalisierung der diabatischen Potentialmatrix Gleichung (4.4) erhalten werden.

Die Kopplung an das Bad wird durch den in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Quantum-Jump-Algorithmus modelliert. Dafür werden die Eigenfunktionen des Systemhamiltonoperators inklusive der elektronische Kopplung benötigt. In der Basis der diabatischen elektronischen Zustände haben diese Eigenfunktionen  $|\psi_\alpha\rangle$  zwei Komponenten der Form

$$|\psi_\alpha\rangle = \psi_{1,\alpha}(x)|1\rangle + \psi_{2,\alpha}(x)|2\rangle. \quad (5.1)$$

Um diese zu erhalten lösen wir die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}^d|\psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\psi_\alpha\rangle \quad (5.2)$$

numerisch. Dazu verwenden wir eine Basis aus harmonischen Eigenfunktionen  $\varphi_{n,m}(x)$  der Hamiltonoperatoren  $H_n(x)$

$$\psi_{n,\alpha}(x) = \sum_{m=0}^{M-1} c_{n,m,\alpha} \varphi_{n,m}(x), \quad (5.3)$$

wobei aus Symmetrieüberlegungen  $c_{1,m,\alpha} = \pm c_{2,m,\alpha}$  gilt (die Quantenzahl  $\alpha$  bezieht sich auf die Eigenfunktionen des Systemhamiltonoperators, der Index  $m$  auf die Eigenfunktionen der einzelnen harmonischen Oszillatoren). Die  $\varphi_{n,m}(x)$  sind analytisch bekannt und können mit der Rekursionsformel

$$\varphi_{n,m}(\tilde{x}) = \frac{1}{\sqrt{m/2}} \left[ \tilde{x}\varphi_{n,m-1}(\tilde{x}) - \sqrt{\frac{m-1}{2}}\varphi_{n,m-2}(\tilde{x}) \right] \quad (5.4)$$

mit der Größe

$$\tilde{x} = \frac{x - x_n}{\sqrt[4]{1/2m^*\lambda}} \quad (5.5)$$

berechnet werden. Die ersten beiden Glieder sind dabei

$$\varphi_{n,0}(\tilde{x}) = \frac{e^{-\frac{1}{2}\tilde{x}^2}}{\sqrt[4]{\pi/2m^*\lambda}}, \quad (5.6)$$

$$\varphi_{n,1}(\tilde{x}) = \sqrt{2\tilde{x}} \frac{e^{-\frac{1}{2}\tilde{x}^2}}{\sqrt[4]{\pi/2m^*\lambda}}. \quad (5.7)$$

Die Basisdarstellung des Hamiltonoperators ergibt sich als

$$\hat{H}^d = \left( \begin{array}{cccc|cccc} E_{1,0} & 0 & \cdots & 0 & F_{00} & F_{01} & \cdots & F_{0M} \\ 0 & E_{1,1} & & 0 & F_{10} & F_{11} & & F_{1M} \\ \vdots & & \ddots & \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & E_{1,M} & F_{M0} & F_{M1} & \cdots & F_{MM} \\ \hline F_{00} & F_{10} & \cdots & F_{M0} & E_{2,0} & 0 & \cdots & 0 \\ F_{01} & F_{11} & & F_{M1} & 0 & E_{2,1} & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ F_{0M} & F_{1M} & \cdots & F_{MM} & 0 & 0 & \cdots & E_{2,M} \end{array} \right). \quad (5.8)$$

Auf den Diagonalen stehen die bekannten Eigenwerte

$$E_{n,m} = \omega \left( m + \frac{1}{2} \right) = \sqrt{2\lambda m^*} \left( m + \frac{1}{2} \right) \quad (5.9)$$

der harmonischen Hamiltonoperatoren. Die Terme  $F_{ab}$  in den Außerdiagonalblöcken sind Matrixelemente des Kopplungsoperators  $J$ . Bei der verwendeten konstanten Kopplung sind sie proportional zu den Franck-Condon-Faktoren,

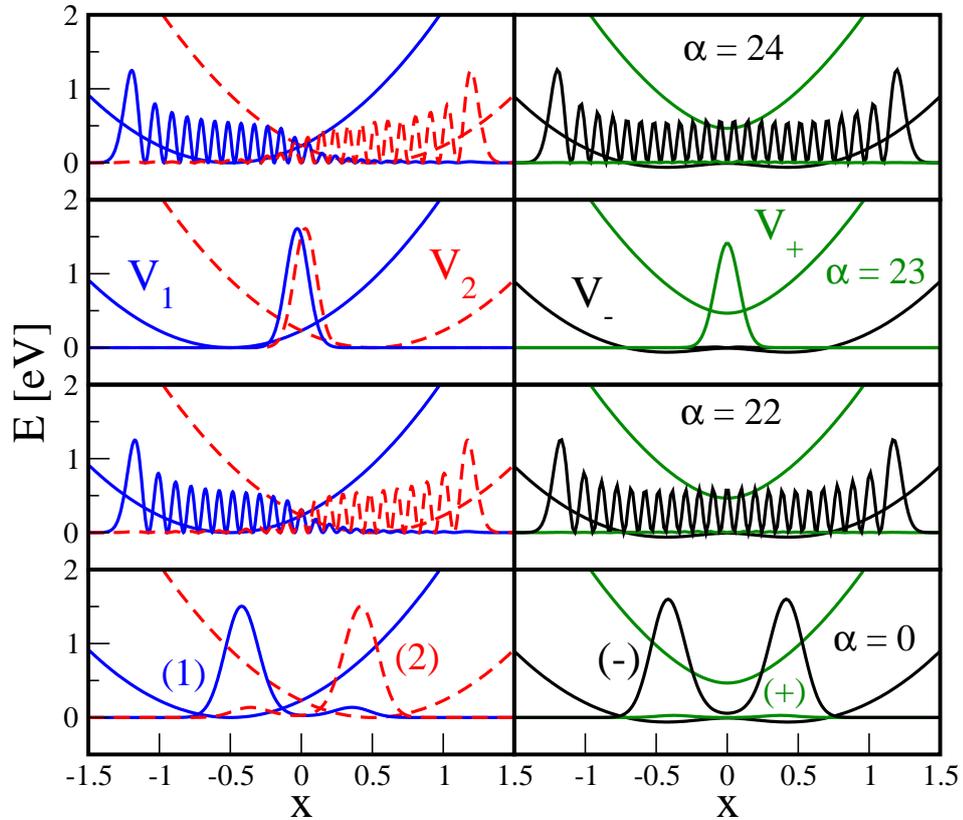
$$F_{ab} = J \langle \varphi_{1,a} | \varphi_{2,b} \rangle. \quad (5.10)$$

Für die Franck-Condon-Faktoren existieren analytische Ausdrücke [43], sie wurden hier allerdings numerisch berechnet. Hierbei gilt

$$F_{ab} = \begin{cases} +F_{ba} & \text{für } a+b \text{ gerade} \\ -F_{ba} & \text{für } a+b \text{ ungerade} \end{cases}. \quad (5.11)$$

Die Matrix  $\hat{H}^d$  ist reell und symmetrisch.

Diagonalisieren der Hamiltonmatrix aus Gleichung (5.8) liefert die Koeffizienten  $c_{n,m,\alpha}$ . Die erhaltenen Eigenfunktionen sind in Abb. 5.1 für ausgewählte Quantenzahlen abgebildet und werden später eingehend betrachtet. Ebenfalls gezeigt sind die adiabatischen Eigenfunktionen  $\psi_{\pm,\alpha}(x)$ , die



**Abbildung 5.1:** Beide Komponenten der Eigenfunktionen  $\psi_\alpha$  für verschiedene Quantenzahlen  $\alpha$ . Links sind die diabatischen Eigenfunktionen und die diabatischen Potentiale gezeigt. Die Komponente in Zustand  $|1\rangle$  ist durch die durchgezogene blaue Linie dargestellt, die in Zustand  $|2\rangle$  durch die gestrichelte rote Linie. Rechts sind die  $(-)$ -Komponenten der entsprechenden adiabatischen Eigenfunktionen/Potentiale in schwarz und die  $(+)$ -Komponenten in grün abgebildet. Die Eigenfunktionen des Fallenzustandes,  $\alpha = 23$ , ist mit einem Faktor von 0.3 multipliziert. (Nachdruck aus [42] mit Genehmigung von Elsevier.)

mit Hilfe der Transformationsmatrix, die die diabatische Potentialmatrix diagonalisiert, nach Gleichung (4.9) erhalten werden. Durch diese Transformation wird der Hamiltonoperator allerdings nicht diagonalisiert, da die Transformationsmatrix von der Ortskoordinate abhängt und dadurch kinetische Kopplungselemente erzeugt werden. Deshalb können die adiabatischen Eigenfunktionen Komponenten in beiden adiabatischen Zuständen besitzen.

Der Zustandsvektor  $|\psi(t)\rangle$  des Systems zum Zeitpunkt  $t$  wird dann in der Basis dieser Zweikomponenten-Eigenfunktionen entwickelt

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) |\psi_{\alpha}\rangle. \quad (5.12)$$

Diese Entwicklung entspricht Gleichung (2.44) und der Quantum-Jump-Algorithmus kann darauf angewendet werden, um die Wellenfunktion in der Zeit zu propagieren.

Die Temperatur beträgt in Folgenden stets null Grad Kelvin. Damit kann der vereinfachte Ausdruck für die Sprungraten aus Gleichung (2.73) verwendet werden,

$$k_{\alpha\alpha'} = 2|\langle\psi_{\alpha}|x|\psi_{\alpha'}\rangle|^2 J(\omega_{\alpha\alpha'}), \quad (5.13)$$

und es sind nur Sprünge in energetisch niedriger gelegene Zustände möglich. Es wird die in Gleichung (2.71) definierte ohmsche spektrale Dichte  $J(\omega_{\alpha\alpha'})$  verwendet, die von der Energiedifferenz  $\omega_{\alpha\alpha'} = E_{\alpha} - E_{\alpha'}$  abhängt.

## 5.2 Berechnung der Spektren

Die linearen Spektren werden über die Polarisation erster Ordnung berechnet. Sie lautet im stochastischen Ansatz

$$P^{(1)}(t) = \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} \sum_{m=0}^1 \langle\psi_l^{(m)}(t)|\hat{\mu}|\psi_l^{(1-m)}(t)\rangle. \quad (5.14)$$

Der Zustand  $|\psi_l^{(0)}(t)\rangle$  ist dabei ungestört durch das Feld,  $|\psi_l^{(1)}(t)\rangle$  entsteht durch eine Wechselwirkung mit dem Feld in erster Ordnung Störungstheorie. Es findet eine impulsive Anregung ( $\delta$ -Puls) vom Grundzustand  $|\psi_0\rangle$  statt. Dabei wird nur die Komponente  $\hat{\mu}_{21} = |2\rangle\mu\langle 1|$  des Übergangsdipoloperators mit dem Wert  $\mu = 1$  verwendet, so dass der Anfangszustand nach der Laseranregung  $|\psi_l^{(1)}(t=0)\rangle = \psi_{1,0}(x)|2\rangle$  ist. Es wird also nur die Komponente, die sich in Zustand  $|1\rangle$  des Grundzustandes befindet, angeregt. Das entspricht der Situation, dass sich das System zu Beginn in einem symmetriegebrochenen Zustand befindet, der nahe des Potentialminimums von Zustand  $|1\rangle$  lokalisiert ist [32]. Das Spektrum  $\sigma^{(1)}(E)$  wird

mittels Fourier-Transformation erhalten als [27]

$$\sigma^{(1)}(E) = \Re \left[ \int dt e^{iEt} 2\Re [\tilde{P}^{(1)}(t)] \right], \quad (5.15)$$

wobei  $\tilde{P}^{(1)}$  die Polarisation unter Berücksichtigung nur des ( $m = 0$ )-Terms der Summe in Gleichung (5.14) ist. Die beiden Terme dieser Summe sind komplex konjugiert zueinander, dadurch gilt  $P^{(1)}(t) = 2\Re [\tilde{P}^{(1)}(t)]$ .

Zur Berechnung der 2D-Spektren wird der in Abschnitt 3.4 beschriebene störungstheoretische Ansatz verwendet. Der Wechselwirkungsterm hat die Form ( $\mu = 1$ )

$$W(t) = -[|2\rangle\mu\langle 1| + [|1\rangle\mu\langle 2|]. \quad (5.16)$$

Bei den drei elektrischen Feldern handelt es sich um  $\delta$ -Pulse,

$$E(t) = \sum_{s=1}^3 \delta(t - T_s). \quad (5.17)$$

Die Populationszeit ist stets null und Pulse 2/3 wechselwirken nach Puls 1 mit dem System (feste Pulsreihenfolge). Wir betrachten die Photon-Echo-Emissionsrichtung  $k_s = -k_1 + k_2 + k_3$  und erhalten für die Polarisation dritter Ordnung nur den Beitrag (siehe Abschnitt 3.4)

$$P^{(3)}(t', \tau) = \frac{2}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} \langle \psi_l^{(2)}(k_2, k_1) | \mu | \psi_l^{(1)}(k_3) \rangle + hc, \quad (5.18)$$

wobei  $hc$  den dazu komplex konjugierten Term angibt. Dabei ist  $|\psi_l^{(1)}(k_3)\rangle$  der durch die Wechselwirkung mit dem dritten Puls erzeugte Zustand und  $\langle \psi_l^{(2)}(k_2, k_1) |$  der aus der Interaktion mit den anderen beiden Pulsen entstandene Zustand. Das 2D-Spektrum wird dann mittels zweidimensionaler Fouriertransformation von  $P^{(3)}(t', \tau)$  als

$$S(E_{t'}, E_\tau) = i \int d\tau \int dt' e^{iE_{t'}t'} e^{-iE_\tau\tau} P^{(3)}(t', \tau, T) \quad (5.19)$$

erhalten [26].

## 5.3 Ergebnisse

### 5.3.1 Fluchraten und Eigenfunktionen

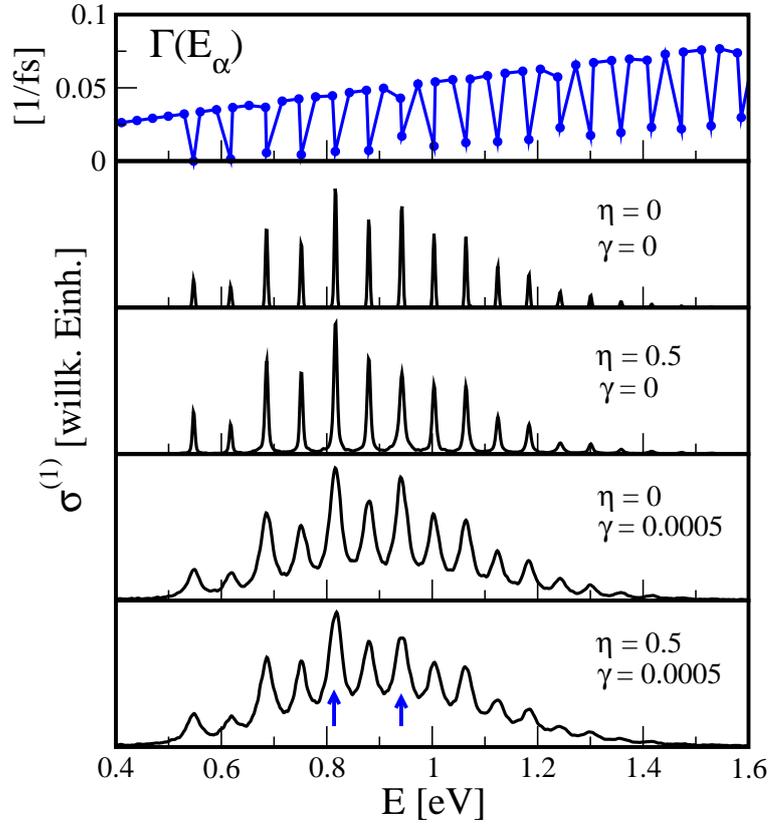
Die Sprungraten sind im Quantum-Jump-Algorithmus von zentraler Bedeutung für die Relaxationsdynamik. Sie gehen in die Sprungwahrscheinlichkeiten ein und sorgen zusätzlich für eine Dämpfung in der kohärenten Propagation, Gleichung (2.50). Die dort vorhandenen Exponentialfunktionen beinhalten die Fluchraten, also die Summe über alle Sprungraten, die aus einem Zustand herausführen. Dadurch verliert eine sich in der Zeit entwickelnde Trajektorie Energie, selbst wenn kein Sprung stattfindet.

Die Fluchraten sind für den Kopplungsparameter  $\eta = 1$  in Abb. 5.2 gegen die Energie des jeweiligen Eigenzustandes aufgetragen. Diese Wahl des Kopplungsparameters führt zu einem Abfall des Energieerwartungswertes auf die Hälfte seines ursprünglichen Wertes innerhalb von 600 fs. Die Fluchrate des Grundzustandes beträgt null, da bei  $T = 0$  K keine Sprünge in höhere Zustände möglich sind. Danach steigen die Raten beinahe linear an, bis bei einer Energie von 0.54 eV ein steiler Abfall auf nahezu null erkennbar ist. Der Zustand bei dieser Energie besitzt also eine vergleichsweise kleine Fluchrate und damit eine lange Lebensdauer. Zustände dieser Art werden im Folgenden *Fallen Zustände* (engl. *trap states*) genannt. Geht man zu höheren Energien, steigen die Fluchraten weiter an. In regelmäßigen Abständen treten zusätzliche Fallen Zustände auf, deren Fluchraten gegenüber den niedriger liegenden Fallen Zuständen ebenfalls ansteigen.

Um die kleinen Fluchraten der Fallen Zustände zu verstehen, betrachten wir den Ausdruck der Sprungraten aus Gleichung (5.13). Er beinhaltet die Eigenfunktionen der beteiligten Zustände, also im konkreten Fall

$$\begin{aligned} k_{\alpha\alpha'} &\sim |\langle\psi_{1,\alpha}|x|\psi_{1,\alpha'}\rangle + \langle\psi_{2,\alpha}|x|\psi_{2,\alpha'}\rangle|^2 \\ &= |\langle\psi_{-,\alpha}|x|\psi_{-,\alpha'}\rangle + \langle\psi_{+,\alpha}|x|\psi_{+,\alpha'}\rangle|^2. \end{aligned} \quad (5.20)$$

In Abb. 5.1 links sind einige Wahrscheinlichkeitsdichten  $|\psi_{n,\alpha}(x)|^2$  zusammen mit den dazugehörigen Potentialen abgebildet. Die rechte Seite der Abbildung zeigt die Dichten der entsprechenden adiabatischen Eigenfunktionen  $\psi_{\pm,\alpha}(x)$ . Der Grundzustand  $\alpha = 0$  besitzt keinen Knoten. Der



**Abbildung 5.2:** Das obere Feld zeigt die Fluchraten als Funktion der Energien  $E_\alpha$ . Die unteren Felder zeigen die linearen Spektren für die angegebenen Werte des Kopplungsparameters  $\eta$  und der Dephasierungsrate  $\gamma$  (in  $\text{fs}^{-1}$ ). Die Lage der mit blauen Pfeilen markierten Absorptionslinien entspricht den Energien der Populationsverläufe in Abb. 5.7. (Nachdruck aus [42] mit Genehmigung von Elsevier.)

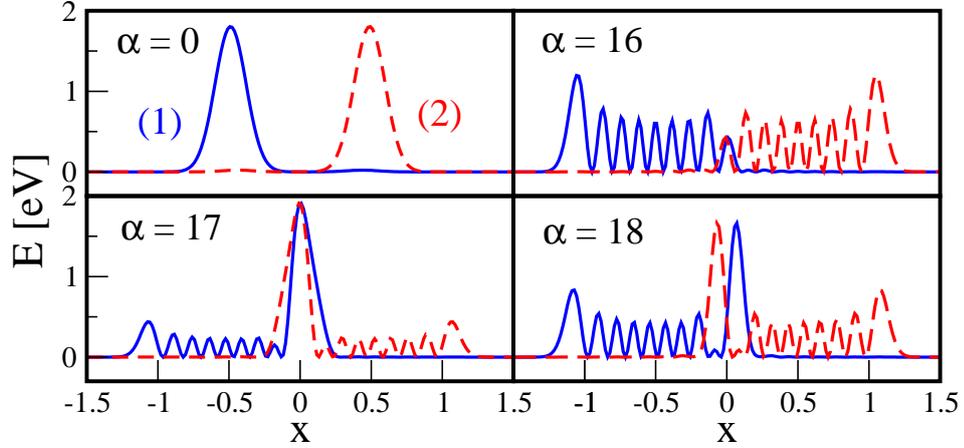
(+)-Anteil der adiabatischen Eigenfunktion ist vernachlässigbar, der (−)-Anteil ähnelt dem Grundzustand des unteren adiabatischen Zustandes. Der Trend, dass nur  $|\psi_{-, \alpha}(x)|^2$  besetzt ist, setzt sich bis  $\alpha = 22$  fort (ebenfalls in der Abbildung gezeigt). Der darauf folgende Fallenzustand ( $\alpha = 23$ ) bei  $E_{23} = 0.547 \text{ eV}$  weist eine signifikant andere Form auf. Ein Großteil der Amplitude befindet sich nun in der Mitte um  $x = 0$  und die (−)-Komponente verschwindet fast vollständig. Die Matrixelemente aus Gleichung (5.20) werden nur je zwischen nebeneinanderliegenden Fallen- oder nebeneinanderliegenden Nicht-Fallenzuständen groß. Das kann durch folgen-

de Überlegung veranschaulicht werden: In (ungekoppelten) harmonischen Oszillatoren sind die Matrixelemente nur zwischen nächsten Nachbarn ungleich null. Die hier vorhandene Kopplung zwischen den Zuständen hat nur geringen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Eigenfunktionen, die generellen Charakteristika (insbesondere die Zunahme der Anzahl der Knoten für Eigenfunktionen höherer Quantenzahlen) bleiben allerdings erhalten. Somit ist die Annahme gerechtfertigt, dass nur Matrixelemente zwischen nächsten Nachbarn der „oberen“ oder „unteren“ Eigenfunktionen groß werden. Matrixelemente zwischen einer „oberen“ und einer „unteren“ Eigenfunktion verschwinden durch die drastisch verschiedenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen der beteiligten Zustände (siehe auch die Diskussion in Abschnitt 5.3.2). Insbesondere folgen daraus die vernachlässigbar kleinen Übergangsraten aus Zustand 23 in energetisch niedrigere Zustände und damit dessen nahezu verschwindende Fluchtrate. Es sind also zwei Hauptzerfallskanäle vorhanden: Zum einen entlang der Nicht-Fallenzustände bis in den Grundzustand, zum anderen entlang der Fallenzustände in den langlebigen niedrigsten Fallenzustand, der erst auf einer um Größenordnungen langsameren Zeitskala weiter zerfällt.

Das Kopplungselement  $J$  beeinflusst die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Eigenfunktionen und somit die Lebensdauer der Fallenzustände. Für kleinere Werte von  $J$  ist die klare Unterscheidung von (+)- und (-)-Eigenfunktionen nicht mehr möglich. Abb. 5.3 zeigt für einen Wert von  $J = 750 \text{ cm}^{-1}$  vier ausgewählte Eigenfunktionen. Die Funktionen  $\psi_0$  bis  $\psi_{16}$  ähneln den Eigenfunktionen bei der höheren Kopplung aus Abb. 5.1. Das ändert sich bei den beiden darauf folgenden Eigenfunktionen, die jeweils sowohl Anteile hoher Amplitude in der Mitte bei  $x = 0$  als auch oszillierende Bereiche bei kleineren und größeren Werten von  $x$  besitzen, also eine Überlagerung von (+)- und (-)-Eigenfunktionen darstellen. Durch das Mischen der beiden Komponenten steigen die Zerfallsraten der Fallenzustände an.

### 5.3.2 Absorptionsspektren

Die spektralen Eigenschaften des Systems werden mit Hilfe linearer Absorptionsspektren (Gleichung (5.15)) untersucht. Dazu wird die Polarisation zu-



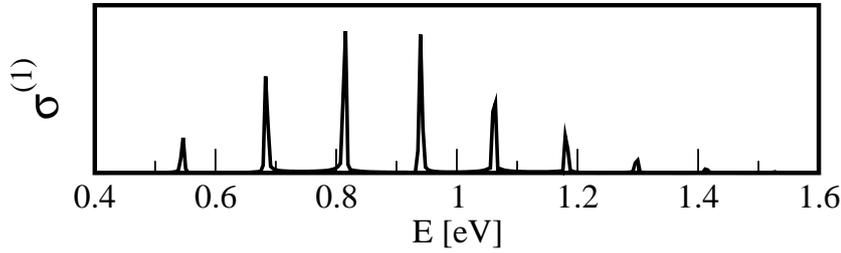
**Abbildung 5.3:** Beide Komponenten der Eigenfunktionen  $\psi_\alpha$  für verschiedene Quantenzahlen  $\alpha$  und einem Wert von  $J = 750 \text{ cm}^{-1}$ . Die Komponente in Zustand  $|1\rangle$  ist durch die durchgezogene blaue Linie dargestellt, die in Zustand  $|2\rangle$  durch die gestrichelte rote Linie.

nächst symmetrisiert,

$$\tilde{P}^{(1)}(-t) = \left( \tilde{P}^{(1)}(t) \right)^*, \quad (5.21)$$

um Artefakte in der Fouriertransformation zu vermeiden. Das dissipationfreie Spektrum wird mit einer Gaußfunktion gefaltet, so dass eine endliche Linienbreite (Halbwertsbreite) von 5 meV im Spektrum resultiert. Das System wird für 1500 fs bei einem Zeitschritt von  $dt = 1.0 \text{ fs}$  propagiert, wobei der  $\delta$ -Puls bei  $t = 0$  mit dem System wechselwirkt. Die Anzahl der benötigten Trajektorien  $N_r$  bis zum Erreichen der Konvergenz hängt von den Dissipationsparametern ab. Für die Fälle mit Dissipation und Dephasierung ( $\eta \neq 0$ ,  $\gamma \neq 0$ ) wird  $N_r = 1000$  benutzt, wobei ohne Dephasierung ( $\gamma = 0$ ) bereits  $N_r = 50$  ausreichend ist.

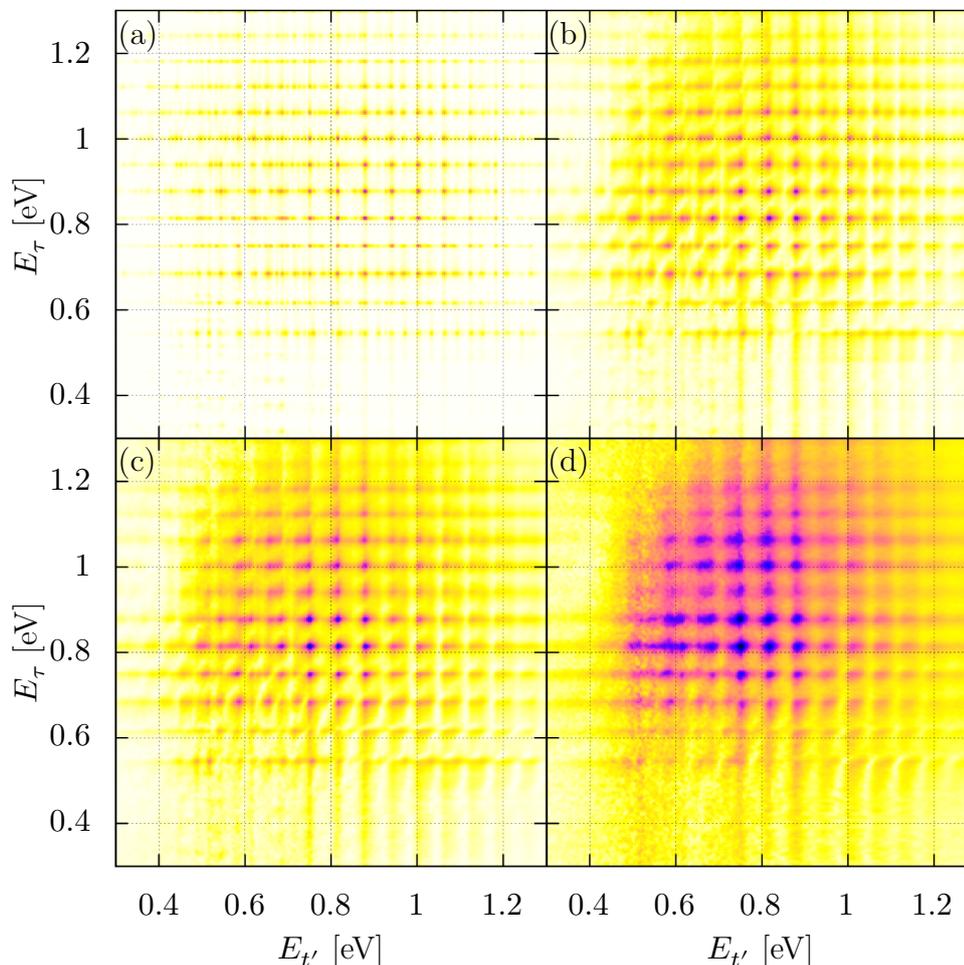
Das dissipationfreie Spektrum ( $\eta = \gamma = 0$ ) in Abb. 5.2 zeigt eine um die Reorganisationsenergie  $\lambda$  zentrierte Vibrationsprogression (vertikaler Übergang) mit scharf getrennten Peaks, die eine Gauß-ähnliche Intensitätsverteilung aufweisen. Die Intensitäten werden durch die Franck-Condon-Faktoren  $|\langle \psi_{1,0} | \psi_{2,n} \rangle|^2$  bestimmt. Der Überlapp zwischen  $\psi_{1,0}$  (also dem blauen Anteil der Eigenfunktion  $\psi_0$  in Abb. 5.1) und  $\psi_{2,22}$  oder  $\psi_{2,24}$  (roter Anteil) geht gegen null, da  $\psi_{1,0}$  hauptsächlich in einem Bereich lokalisiert ist, in



**Abbildung 5.4:** Das dissipationsfreie lineare Spektrum in adiabatischer Näherung berechnet. Die Intensität ist in willkürlichen Einheiten gegeben.

dem  $\psi_{2,22}$  und  $\psi_{2,24}$  eine geringe Amplitude besitzen und schnelle Oszillationen aufweisen. Dies ändert sich, wenn man den Überlapp von  $\psi_{1,0}$  mit der entsprechenden Komponente  $\psi_{2,23}$  des Fallenzustandes betrachtet. Hier und für alle Fallenzustände höherer Quantenzahl erhält man höhere Werte. Alle im Spektrum sichtbaren Peaks liegen also bei den Energien der langsam zerfallenden Zustände. Außerdem folgt daraus, dass das Spektrum näherungsweise mittels der Eigenfunktionen der adiabatischen Potentiale erhalten werden kann. Um dies zu überprüfen, berechnen wir ausgehend von der  $(-)$ -Komponente des adiabatischen Vibrationsgrundzustandes ein dissipationsfreies Absorptionsspektrum unter Verwendung der adiabatischen Potentiale, siehe Abb. 5.4. Im Vergleich mit dem entsprechenden diabatischen Spektrum (Abb. 5.2) ist durch die symmetrische Anfangswellenfunktion bedingt nur jeder zweite Peak im Spektrum sichtbar, ansonsten sind die beiden Spektren qualitativ identisch.

Das Parameterpaar  $\eta = 0.5$  und  $\gamma = 0$  beinhaltet Sprünge und damit Energierelaxation (Abb. 5.2 Mitte). Als Folge reduziert sich die Lebensdauer der angeregten Zustände und die Spektrallinien werden verbreitert. Außerdem ändern sich die relativen Intensitäten der Peaks, was auf die unterschiedliche Lebensdauer der zu Grunde liegenden Zustände zurückzuführen ist. Betrachtet man das Spektrum mit reiner Dephasierung ( $\eta = 0.0$ ,  $\gamma = 0.0005 \text{ fs}^{-1}$ ), sieht man eine signifikante Verbreiterung der Peaks, allerdings ohne Änderungen in den relativen Intensitäten. Das unterste Spektrum in Abb. 5.2 kombiniert Relaxation und Dephasierung ( $\eta = 0.5$ ,  $\gamma = 0.0005 \text{ fs}^{-1}$ ), eine Überlagerung der beiden Effekte ist sichtbar.



**Abbildung 5.5:** Normierte 2D-Spektren  $|S(E_{t'}, E_{\tau})|$  für verschiedene Dissipationsparameter. Die verwendeten Werte sind (a):  $(\eta, \gamma) = (0, 0)$ , (b):  $(0.5, 0.0001)$ , (c):  $(1.0, 0.0001)$ , (d):  $(2.0, 0.0002)$ . Die Werte von  $\gamma$  sind in  $\text{fs}^{-1}$  angegeben. Je 1000 Trajektorien wurden bei den Spektren mit Dissipation berechnet. (Nachdruck aus [42] mit Genehmigung von Elsevier.)

### 5.3.3 2D-Spektren

Um die zweidimensionalen Spektren  $|S(E_{t'}, E_{\tau})|$  zu erhalten wurde entlang der beiden Zeitvariablen  $\tau$  und  $t'$  jeweils 1024 fs propagiert. Eine Berechnung von 1000 Trajektorien liefert konvergierte Spektren, die jeweils auf ihren intensivsten Peak normiert wurden. In Abb. 5.5 (a) ist das dissipationfreie Spektrum ( $\eta = \gamma = 0$ ) abgebildet. Es sind viele scharf abgegrenzte

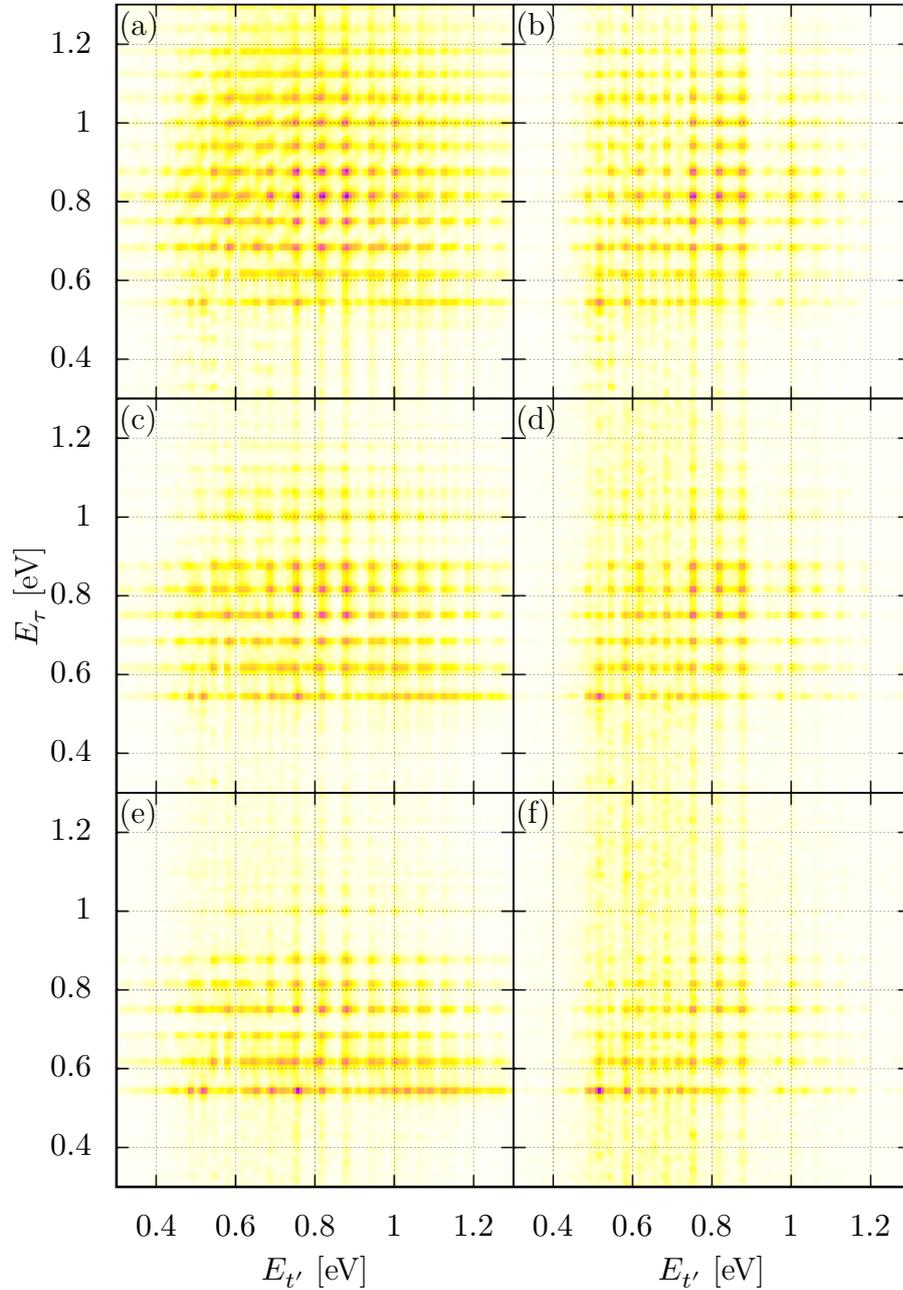
Peaks zu sehen, deren Lage Energiedifferenzen zwischen den Eigenenergien des Systems zugeordnet ist. Dabei treten, wie im linearen Spektrum, hauptsächlich Übergänge unter Beteiligung der Fallenzustände auf. Die Hinzunahme von Dissipation ((b)-(d)) führt zu einer Verbreiterung der Peaks und einer Umverteilung der Intensitäten. So werden zum Beispiel die Peaks entlang  $E_\tau = 0.94 \text{ eV}$  für höhere Werte der Dissipationsparameter stärker als angrenzende Peaks abgeschwächt. Der Fallenzustand bei dieser Energie hat eine kürzere Lebensdauer (s. Abb. 5.2 oben) und zerfällt damit schneller als die benachbarten Zustände. Dadurch trägt er kürzer zur Polarisation bei, was eine geringere Intensität der Peaks bei dieser Energie zur Folge hat. Die Werte  $\eta = 1$  und  $\eta = 2$  sind im Rahmen der Redfield-Theorie recht hoch [24], so dass geprüft werden muss, ob die Annahme einer störungstheoretischen Entwicklung in zweiter Ordnung der System-Bad-Kopplung (s. Abschnitt 2.1) noch gerechtfertigt ist. Im hier gegebenen Fall ist die effektive Kopplung bedingt durch die sehr kleinen Raten  $k_{\alpha\alpha'}$  eher gering.

Um den Einfluss der Dissipation auf die 2D-Spektren genauer zu charakterisieren, betrachten wir gefilterte Fouriertransformationen der Polarisation. Dazu unterteilen wir die  $(t', \tau)$ -Ebene in Quadrate  $[t'_1(n_{t'}), t'_2(n_{t'})] \times [\tau_1(n_\tau), \tau_2(n_\tau)]$ . Wir benutzen

$$\begin{aligned} [t'_1(n_{t'}), t'_2(n_{t'})] &= [n_{t'} - 1, n_{t'}] * M, \\ [\tau_1(n_\tau), \tau_2(n_\tau)] &= [n_\tau - 1, n_\tau] * M. \end{aligned} \quad (5.22)$$

mit  $n_{t'} = 1, 2$ ,  $n_\tau = 1, 2, 3$  und  $M = 500$ . Eine Fouriertransformation der resultierenden  $500 \text{ fs} \times 500 \text{ fs}$  großen Quadrate liefert dann die gefilterten Spektren  $|S_{n_{t'}, n_\tau}(E_{t'}, E_\tau)|$ . Mit Hilfe dieser gefilterten Spektren wurde bereits der Zerfall von Resonanzen in der molekularen Prädissoziation charakterisiert [44] und vibronische Kohärenzen analysiert [45].

Die gefilterten Spektren sind in Abb. 5.6 gezeigt. Erwartungsgemäß nimmt die Energierelaxation für höhere Werte von  $n_{t'}$  und  $n_\tau$  und damit für längere Zeiten zu. Betrachtet man die Änderungen im Spektrum von  $n_\tau = 1$  (Feld (a)) über  $n_\tau = 2$  (c) bis  $n_\tau = 3$  (e), erkennt man ein Ausbleichen der Peaks bei höheren Energien  $E_\tau$  und einen Intensitätsgewinn der niederenergetischeren Peaks. Für ansteigende Zeiten  $t'$  (rechte Spalte in Abb. 5.6) ist das gleiche Verhalten entlang der Energieachse  $E_{t'}$  zu beobachten. In



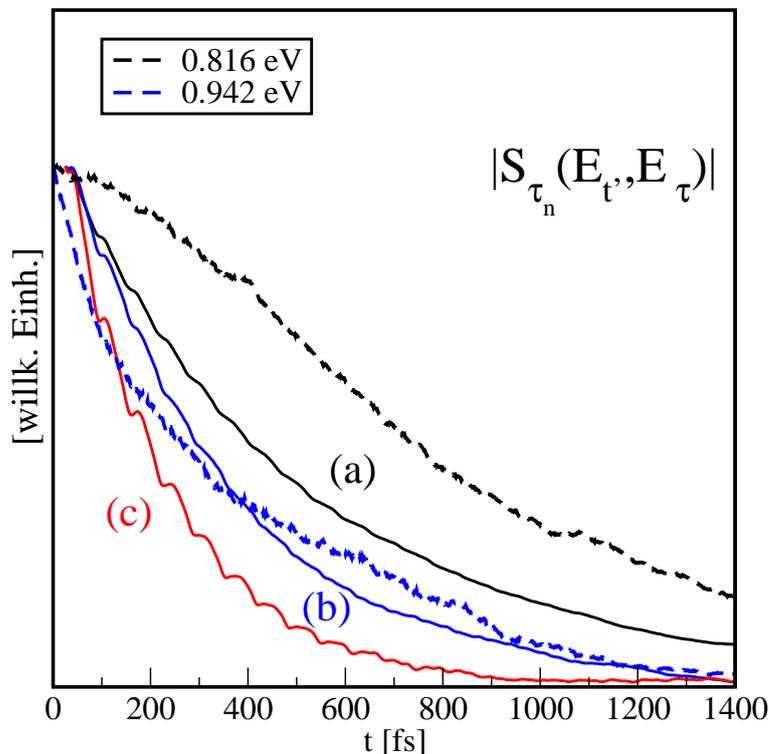
**Abbildung 5.6:** Normalisierte ‘gefilterte’ 2D-Spektren  $|S_{n_{t'}, n_{\tau}}(E_{t'}, E_{\tau})|$ . Die verwendeten Ausschnitte entlang der Verzögerungszeit  $\tau$  sind  $[0, 500]$  fs ((a),(b)),  $[500, 1000]$  fs ((c),(d)) und  $[1000, 1500]$  fs ((e),(f)). Entlang der Zeit  $t'$  wurden  $[0, 500]$  fs ((a),(c),(e)) und  $[500, 1000]$  fs ((b),(d),(f)) benutzt. Die verwendeten Parameter sind  $\eta = 0.5$ ,  $\gamma = 0$  bei je 1000 Trajektorien. (Nachdruck aus [42] mit Genehmigung von Elsevier.)

beiden Fällen werden Übergänge mit Beteiligung des Fallenzustandes bei  $E_\alpha = 0.94$  eV am stärksten abgeschwächt.

Dieses Verhalten lässt sich erklären, indem wir die Intensitätsentwicklung bestimmter Peaks für verschobene Ausschnitte der in die Berechnung der Spektren eingehenden Polarisationen beobachtet. Dazu benutzen wir Intervalle von 1024 fs Größe entlang beider Zeiten der Polarisation. Der Anfang des Fensters entlang  $\tau$  wird in Schritten von  $d\tau = 1$  fs von  $\tau_1 = 0$  bis  $\tau_1 = 1400$  fs variiert und das Fenster entlang  $t'$  beginnt stets zum Zeitpunkt  $T_3$  des Eintreffens des dritten Pulses, also bei  $t' = 0$ . Für jede Verschiebung entlang  $\tau_1$  wird ein 2D-Spektrum berechnet. So lässt sich die Intensitätsentwicklung der Peaks als Funktion von  $\tau_1$  beobachten. Wir betrachten zwei Diagonalpeaks bei den Energien  $(E_{t'}, E_\tau) = (0.82, 0.82)$  eV und  $(0.94, 0.94)$  eV und einen Außerdiagonalpeak bei  $(0.94, 1.0)$  eV. Die Lage der Peaks entlang  $E_{t'}$  entspricht Energiedifferenzen  $E_\alpha - E_\beta$  zwischen zwei beliebigen Eigenzuständen, wobei entlang  $E_\tau$  nur Energiedifferenzen  $E_\alpha - E_0$  zum Grundzustand auftreten. Obwohl die Zuordnung nicht eindeutig ist, hängen die Intensitäten der Peaks direkt mit den Populationen der entsprechenden Eigenzustände zusammen. So wird die Dynamik der Diagonalpeaks entscheidend von der Besetzung der Eigenzustände bei  $E_\alpha = 0.82$  eV und  $0.94$  eV bestimmt. Die entsprechenden Absorptionslinien sind in Abb. 5.2 mit Pfeilen markiert. Im Fall der Außerdiagonalpeaks sind mehr Zustände beteiligt, aber auch hier trägt der Zustand bei  $E_\alpha = 0.94$  eV zum Signal bei. Deshalb vergleichen wir Populationen

$$A_\alpha(t) = \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} |\langle \psi_\alpha | \psi_l(t) \rangle|^2 \quad (5.23)$$

mit dem Zerfall der Peaks. Mit den Parametern  $\eta = 0.5$ ,  $\gamma = 0$  und  $N_r = 1000$  ergeben sich die Kurven in Abb. 5.7. Um numerisches Rauschen zu eliminieren, werden die Peakdynamiken über ein Zeitfenster von 40 fs gemittelt. Es ist zu sehen, dass die Populationen etwas langsamer zerfallen als die dazugehörenden Peaks des 2D-Spektrums. Auf der anderen Seite deckt sich die Entwicklung des Außerdiagonalpeaks mit der Populationsdynamik des Eigenzustands bei  $E_\alpha = 0.94$  eV. Die Entwicklung der Peaks und Populationen sind also nicht exakt identisch. Das ist auch nicht



**Abbildung 5.7:** Zerfall von Peaks im 2D-Spektrum bei  $(E_{t'}, E_{\tau})$ , je in eV, (a): (0.82,0.82), (b): (0.94,1.00), (c): (0.94,0.94). Die Populationsdynamiken  $A_{\alpha}(t)$  mit den angegebenen Eigenenergien sind ebenfalls abgebildet. Alle Kurven sind auf einen Wert von eins bei  $t = 0$  normiert. (Nachdruck aus [42] mit Genehmigung von Elsevier.)

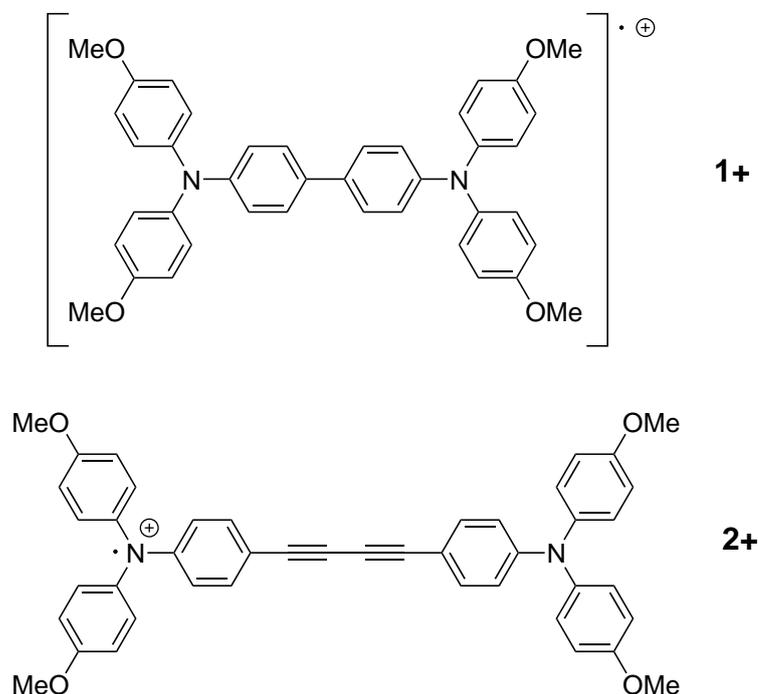
zu erwarten, da diverse Übergänge zwischen den vorhandenen Vibrationszuständen zu einem Peak beitragen. Außerdem wird der Populationsrückgang durch Zerfall in niedrigere Zustände mit einem Anwachsen der Population durch Sprünge aus höheren Zuständen überlagert. Trotzdem kann mit Hilfe der gefilterten 2D-Spektren der Trend erhalten werden, dass Peaks, die mit der Anregung langlebiger Zustände in Zusammenhang stehen, langsamer zerfallen als solche, an denen kurzlebige Zustände beteiligt sind.

# Kapitel 6

## Modellierung transienter Absorptionsspektren von gemischtvalenten Verbindungen

Die beiden in Abb. 6.1 dargestellten gemischtvalenten Radikalkationen  $1^+$  und  $2^+$  wurden spektroskopisch in der Gruppe von Prof. Lambert untersucht [46]. Bei Bestrahlung mit Licht findet ein Elektronentransfer (ET) zwischen den beiden Redoxzentren (engl. *intervalence charge transfer*, IV-CT) statt. Im Gegensatz zu einem thermisch induzierten IV-CT befindet sich das System danach nicht in einem Gleichgewichtszustand. Ein angeregtes Wellenpaket, wie in Abb. 4.1 skizziert, wird erzeugt.

Es stellt sich die Frage, welche Prozesse nach einem solchen optisch induzierten Elektronentransfer in diesen Molekülen ablaufen. Zwei Relaxationspfade aus dem angeregten Zustand sind denkbar. Zum einen kann das Wellenpaket direkt nach der Anregung durch interne Konversion (IC, engl. *internal conversion*) den Zustand wechseln (einem Rück-ET entsprechend) und daraufhin durch Thermalisierung in den Vibrationsgrundzustand relaxieren. Im anderen Szenario findet zuerst eine Relaxation im IV-CT-Zustand statt, gefolgt von einem IC-Prozess oder Durchgang durch eine konische Durchschneidung.



**Abbildung 6.1:** Strukturformeln der gemischtvalenten Radikalkationen  $1^+$  (delokalisiert, Klasse III) und  $2^+$  (lokalisiert, Klasse II).

In gemessenen transienten Absorptionsspektren (TA-Spektren) ist eine intensive Absorption des angeregten Zustandes (engl. *excited state absorption*, ESA) sichtbar, die schnell (0.05-0.2 ps) zerfällt [46]. Das lässt auf ersteres Szenario schließen, da bei einer Relaxation im angeregten Zustand ein länger andauernder ESA-Beitrag zu erwarten ist, der sich für längere Verzögerungszeiten ins Blaue verschiebt.

Wenn die Annahme der Thermalisierung sinnvoll ist, werden die Veränderungen der TA-Spektren für längere Verzögerungszeiten durch ein Abkühlen beschrieben, also durch die Veränderungen der temperaturabhängigen Absorptionsspektren zu geringeren Temperaturen. Um dies zu überprüfen, werden die Absorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Thermalisierung kann unter bestimmten Annahmen über die Form der Potentiale analytisch mittels des Sulzer-Wieland-Formalismus [47] untersucht werden [48]. Da hier kompliziertere (gekoppelte) Potentiale vorliegen, werden die Spektren im Folgenden allerdings numerisch exakt berechnet.

	$\lambda$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$J$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$m$ [ $\text{eV}^{-1}$ ]	Peakbreite [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$1^+$ (MeCN)	7500	3640	2500	0.16
$2^+$ (DCM)	7700	1110	5000	0.1
$2^+$ (MeCN)	10460	1340	5000	0.1

**Tabelle 6.1:** Verwendete Parameter zur Berechnung der Spektren der beiden Verbindungen  $1^+$  und  $2^+$  in den Lösemitteln Acetonitril (MeCN) und Dichlormethan (DCM).

## 6.1 Theorie

Zur Berechnung der Spektren kommt das in Abschnitt 5.1 beschriebene Modellsystem zum Einsatz. Die Parameter werden an das Experiment angefitet und sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Eigenfunktionen  $\psi_{-,n}$  im adiabatischen Grundzustand werden mittels Imaginärer Zeitpropagation bestimmt [49] und deren Korrelationsfunktion

$$C_n(t) = \langle \psi_{-,n} e^{-iE_n t} | \psi_+(t) \rangle \quad (6.1)$$

nach impulsiver Anregung in den angeregten oberen adiabatischen Zustand unter der Annahme eines konstanten Dipolmoments berechnet. Der Vektor  $|\psi_+(t)\rangle$  ergibt sich durch Propagation der angeregten Wellenfunktion in diesem Zustand. Die Korrelationsfunktionen werden mit Gaußfunktionen gefaltet, so dass die Peaks im Spektrum eine endliche Linienbreite (Halbwertsbreite) haben und nach

$$C_n(-t) = (\tilde{C}_n(t))^* \quad (6.2)$$

symmetrisiert, um ein reelles Spektrum zu erhalten. Durch eine Fouriertransformation ergeben sich die Spektren der adiabatischen Eigenfunktionen

$$\sigma_n^{(1)}(E) = \int dt e^{iEt} C_n(t). \quad (6.3)$$

Eine mit den entsprechenden Boltzmannfaktoren gewichtete Summe dieser Spektren liefert dann die Spektren bei verschiedenen Temperaturen

$$\sigma^{(1)}(E, T) = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \sigma_n^{(1)}(E). \quad (6.4)$$

Dabei ist  $T$  die Temperatur,  $E_n$  die Energie des  $n$ -ten Eigenzustandes und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Um die berechneten mit den experimentell gemessenen Spektren vergleichen zu können, werden die Differenzspektren zum Spektrum bei Raumtemperatur (300 K)

$$\Delta\sigma^{(1)}(E, T) = \sigma^{(1)}(E, T) - \sigma^{(1)}(E, 300\text{ K}) \quad (6.5)$$

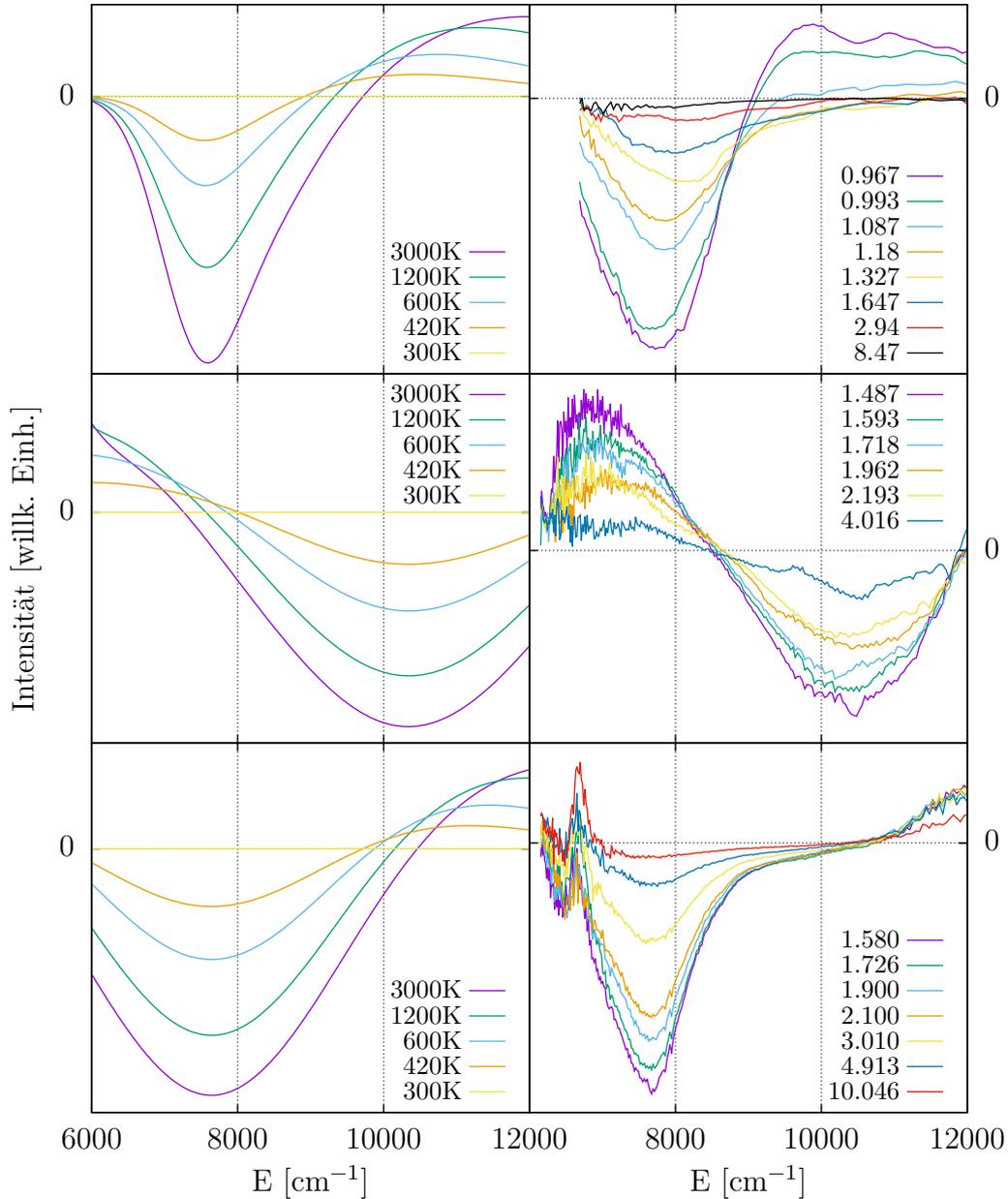
betrachtet. Es wird angenommen, dass die Näherung einer Boltzmannverteilten Besetzung der Energieniveaus nach dem IC-Prozess gerechtfertigt ist. Als Anfangstemperatur nach dem IC-Prozess werden 3000 K verwendet.

## 6.2 Ergebnisse

Bei Verbindung  $1^+$  handelt es sich um ein delokalisiertes System (Robin-Day-Klasse III [50], durch die hohe elektronische Kopplung entsteht ein breites Minimum im unteren adiabatischen Potential), bei  $2^+$  ist das Loch an einem der beiden Redoxzentren lokalisiert (Robin-Day-Klasse II, Doppelminimum im unteren adiabatischen Potential).

Das gemessene TA-Spektrum von Verbindung  $1^+$  in Acetonitril ist in Abb. 6.2 oben rechts für verschiedene Verzögerungszeiten abgebildet. Man sieht einen GSB-Beitrag (engl. *ground state bleach*) im Bereich  $7600\text{ cm}^{-1}$ , der für höhere Zeiten verschwindet. Das berechnete Spektrum (Abb. 6.2 oben) ist in sehr guter Übereinstimmung dazu. Für kürzere Verzögerungszeiten als  $0.967\text{ ps}$  wird das Spektrum von einem intensiven ESA-Beitrag dominiert (nicht abgebildet). Da höher liegende angeregte Zustände nicht Teil des Modells sind werden sie hier nicht betrachtet.

Die Spektren von Verbindung  $2^+$  in Acetonitril (Abb. 6.2 Mitte) und in Dichlormethan (unten) zeigen eine passable, wenn auch nicht ganz so gute Übereinstimmung wie  $1^+$ . Das unpolare Lösungsmittel Dichlormethan liefert einen kleineren Beitrag zur Reorganisationsenergie als Acetonitril, der GSB im Spektrum ist rotverschoben. Bei Verbindung  $2^+$  ist der GSB im berechneten Spektrum hier breiter als im gemessenen. Über die Reorganisationsenergie lässt sich die Peaklage gut steuern, die Stärke der Kopplung hat allerdings erst dann nennenswerten Einfluss auf das Aussehen der Spektren, wenn sie so hoch wird, dass das Doppelminimum des unteren adiabatischen



**Abbildung 6.2:** Vergleich der berechneten Differenzspektren  $\Delta\sigma^{(1)}(E, T)$  bei den angegebenen Temperaturen (links) mit den experimentell gemessenen transienten Absorptionsspektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten (rechts). Verbindung 1<sup>+</sup> in Acetonitril oben, 2<sup>+</sup> in Acetonitril Mitte, 2<sup>+</sup> in DCM unten.

Potentials verschwindet (also beim Übergang von Klasse II zu Klasse III). Es ist zu vermuten, dass für Klasse-II-Verbindungen das einfache, auf eine effektive Mode reduzierte Modell das System nicht mehr ausreichend gut beschreibt.

Ein Abfall der Temperatur, wie er nach einem IC-Prozess auftritt, reproduziert somit die gemessenen Spektren. Klasse-III-Verbindungen lassen sich durch das einfache Modell besser beschreiben als lokalisierte Klasse-II-Verbindungen. Die Berechnungen decken die Annahme eines direkt nach der Anregung stattfindenden schnellen IC-Prozesses an der Franck-Condon-Region, gefolgt von Thermalisierung in den Gleichgewichtszustand.

# Kapitel 7

## 2D-Spektroskopie molekularer Aggregate

Molekulare Aggregate sind von zentraler Bedeutung in der Photosynthese [51] und organischen Photovoltaik [52]. Exzitonentheorie wird häufig zu ihrer theoretischen Beschreibung verwendet [53, 54]. Aggregate können mittels 2D-Spektroskopie untersucht werden (zu den Grundlagen der 2D-Spektroskopie siehe Kapitel 3). Damit lassen sich unter anderem Informationen über das Kopplungselement zwischen den Exzitonenzuständen des Aggregats erhalten [54]. In diesem Kapitel werden Trimere mittels 2D-Spektroskopie theoretisch untersucht und die spektralen Änderungen durch die Aggregation im Vergleich zu Monomer- und Dimerspektren betrachtet.

Oftmals werden Aggregate rein elektronisch beschrieben, Vibrationsbewegungen können aber nicht immer vernachlässigt werden, da sie an den elektronischen Freiheitsgrad koppeln [20, 55]. In diesem Kapitel wird eine relevante vibronisch gekoppelte Mode je Monomer (M) angenommen. Neben dem elektronischen Grundzustand der Form (M-M-M) sind im Trimer einfach angeregte Zustände (M\*-M-M), (M-M\*-M) und (M-M-M\*) und doppelt angeregte Zustände (M\*-M\*-M), (M\*-M-M\*) und (M-M\*-M\*) vorhanden. Es ist also eine Wellenfunktion in sieben gekoppelten elektronischen Zuständen mit je drei Vibrationsfreiheitsgraden zu propagieren. Um das effizient zu ermöglichen, wird auf MCTDH (Abschnitt 1.4) zurückgegriffen.

Im Folgenden werden zunächst das Modell und die Berechnung der 2D-

Spektren beschrieben. Dann folgt die Analyse von 2D-Spektren verschiedener Trimergeometrien und wie sich der Aggregationsgrad auf die Spektren auswirkt, bevor auf den Einfluss experimenteller Faktoren wie Temperatur oder Konzentration eingegangen wird.

## 7.1 Modell zur theoretischen Beschreibung der Aggregate

Die Aggregate setzen sich aus Monomereinheiten zusammen. Jedes Monomer besitzt zwei elektronische Zustände, die an einen Vibrationsfreiheitsgrad entlang der skalierten Koordinaten  $x$  vibronisch gekoppelt sind. Der Vibrationshamiltonoperator des Grundzustandes  $|g\rangle$  lautet

$$H_g(x) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \omega_{vib}^2 x^2 \quad (7.1)$$

und der des angeregten Zustandes  $|e\rangle$  ist

$$H_e(x) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \omega_{vib}^2 (x - x_e)^2 + \Delta E. \quad (7.2)$$

Die Vibrationsfrequenz hat den Wert  $\omega_{vib} = 0.175 \text{ eV}$  und wird im Grund- und angeregten Zustand als identisch angenommen. Die Gleichgewichtsverschiebung ist  $x_e = 2.57 (\text{eV})^{-1/2}$ . Diese Parameter stammen von Berechnungen an Perylenbisimid-Aggregaten [56, 57]. Der Energieabstand beeinflusst nur die absolute Lage des Spektrums und wird hier als  $\Delta E = 1.0 \text{ eV}$  gewählt.

Der Monomerhamiltonoperator (M) lautet

$$H^M(x) = \begin{pmatrix} H_g(x) & W(t) \\ W(t) & H_e(x) \end{pmatrix}, \quad (7.3)$$

mit der zeitabhängigen Feld-Materie-Wechselwirkung

$$W(t) = -\mu E(t, T_n, \phi_{s,n}). \quad (7.4)$$

Dabei ist  $E(t, T_n, \phi_{s,n})$  das in Gleichung (3.6) definierte elektrische Feld und  $\mu$  die Projektion des Monomerübergangsdipolmomentes auf den Polarisationsvektor des Laserfeldes (siehe Abschnitt 1.2). Der Wert von  $\mu$  beträgt in allen Berechnungen eins.

Das Dimer setzt sich aus zwei Monomereinheiten zusammen und beinhaltet vier elektronische Zustände. Ein Absorptionsprozess des gemeinsamen Grundzustandes  $|g(1), g(2)\rangle = |gg\rangle$  führt zu den einfach angeregten Zuständen  $|eg\rangle$  (Anregung des ersten Monomers) und  $|ge\rangle$  (Anregung des zweiten Monomers). Diese beiden Zustände sind durch ein konstantes elektronisches Kopplungselement  $J$  gekoppelt, das positiv ist und einen Wert von 0.25 eV hat. Außerdem existiert der doppelt angeregte Zustand  $|ee\rangle$ , der einer Anregung beider Monomere entspricht. Mit der Notation

$$H_{s_1 s_2} = H_{s_1}(x_1) + H_{s_2}(x_2), \quad (s_1, s_2) \in (g, e), \quad (7.5)$$

bei der  $x_n$  die Vibrationsmode von Monomer ( $n$ ) ist, erhalten wir den Dimerhamiltonoperator (D) als

$$H^D = \begin{pmatrix} H_{gg} & W(1) & W(2) & 0 \\ W(1) & H_{eg} & J & W(2) \\ W(2) & J & H_{ge} & W(1) \\ 0 & W(2) & W(1) & H_{ee} \end{pmatrix}. \quad (7.6)$$

Die Wechselwirkung  $W(n)$  des Monomers ( $m$ ) mit dem Feld ist gegeben als

$$W(1) = -\mu f_+(\gamma) E(t, T_n, \phi_{n,s}), \quad (7.7)$$

$$W(2) = -\mu f_-(\gamma) E(t, T_n, \phi_{n,s}). \quad (7.8)$$

Die hier auftretenden Geometriefaktoren  $f_{\pm}(\gamma)$  hängen von dem Winkel zwischen den Übergangsdipolmomentvektoren der Monomere ab. In der hier verwendeten Geometrie befinden sich beide Vektoren in der  $(x, y)$ -Ebene, die  $y$ -Achse halbiert den Winkel  $\gamma$  zwischen ihnen. Da Moleküle in Lösung und Gasphase zufällig im Raum orientiert sind, muss im Allgemeinen über alle möglichen Winkel zwischen der Molekülausrichtung und dem Polarisationsvektor des Feldes gemittelt werden. Wir benutzen allerdings eine starre Geometrie, in der das  $(x, y)$ -polarisierte elektrische Feld den Polarisationsvektor  $\vec{e} = (1, 1, 0)^t$  besitzt und vernachlässigen die Winkelmittlung. Für eine Absorption von einem Photon ist das in dieser Geometrie berechnete Spektrum (bis auf einen globalen Faktor) identisch mit dem durch eine Winkelmittlung erhaltenen [58]. Für einen Multiphotonenprozess (2D-Spektrum) ergeben sich Abweichungen der Peakintensitäten [59],

die hier allerdings nicht betrachtet werden. Die Lage der Peaks wird nicht beeinflusst. Im Rahmen dieser starren Geometrie erhält man die Geometriefaktoren [57, 60]

$$f_{\pm}(\gamma) = \cos \frac{\gamma}{2} \pm \sin \frac{\gamma}{2}. \quad (7.9)$$

Der Großteil unserer Betrachtungen beschränkt sich auf parallele ( $\gamma = 0^\circ$ ) und antiparallele ( $\gamma = 180^\circ$ ) Dipolanordnungen. Das entspricht bei der hier verwendeten positiven elektronischen Kopplung einem H-Aggregat ( $0^\circ$ ) bzw. einem J-Aggregat ( $180^\circ$ ).

Der Trimer-Hamiltonoperator (T) beinhaltet neben dem gemeinsamen Grundzustand drei einfach und drei doppelt angeregte Zustände der Form  $|s_1 s_2 s_3\rangle = |s_1(1), s_2(2), s_3(3)\rangle$  mit den zugehörigen Vibrationshamiltonoperatoren

$$H_{s_1 s_2 s_3} = H_{s_1}(x_1) + H_{s_2}(x_2) + H_{s_3}(x_3), \quad (s_1, s_2, s_3) \in (g, e). \quad (7.10)$$

Der dreifach angeregte Zustand  $|eee\rangle$  muss nicht berücksichtigt werden, da er unter den getroffenen Annahmen (siehe Abschnitt 3.3) nicht zum Signal beiträgt. Bei jedem einfach angeregten Zustand befinden sich zwei Monomereinheiten im Grundzustand. Eines dieser beiden Monomere kann ein Photon absorbieren, so dass aus jedem einfach angeregten Zustand zwei der drei doppelt angeregten Zustände erreichbar sind. Der Hamiltonoperator lautet dann

$$H^T = \begin{pmatrix} H_{ggg} & W(1) & W(2) & W(3) & 0 & 0 & 0 \\ W(1) & H_{egg} & J & B & W(2) & W(3) & 0 \\ W(2) & J & H_{geg} & J & W(1) & 0 & W(3) \\ W(3) & B & J & H_{gge} & 0 & W(1) & W(2) \\ 0 & W(2) & W(1) & 0 & H_{eeg} & J & B \\ 0 & W(3) & 0 & W(1) & J & H_{ege} & J \\ 0 & 0 & W(3) & W(2) & B & J & H_{gee} \end{pmatrix}. \quad (7.11)$$

Wir betrachten sowohl lineare als auch zyklische Kopplungsgeometrien der Monomereinheiten. Die Nomenklatur linear/zyklisch bezieht sich hier nicht auf die Orientierung der Monomerübergangsdipolmomente zueinander, sondern auf die elektronischen Kopplungen zwischen den Monomeren. Im Rahmen einer Nächste-Nachbar-Kopplung ist in der zyklischen Geometrie das

erste mit dem letzten Monomer gekoppelt (einem Ring entsprechend,  $B = J$ ), in der linearen Geometrie nicht (einer Kette entsprechend,  $B = 0$ ). Wir nehmen an, dass die Kopplung zwischen den einfach angeregten Zuständen genauso groß wie die Kopplung zwischen den doppelt angeregten Zuständen ist.

Die Orientierung der Monomerübergangsdipolmomente im Trimer wird analog der Dimergeometrie behandelt [58]. Im Rahmen der planaren Geometrie zeigt  $\vec{\mu}_2$  in Richtung der  $y$ -Achse und die Vektoren  $\vec{\mu}_1$  und  $\vec{\mu}_3$  sind um den Winkel  $\pm\gamma$  bezüglich  $\vec{\mu}_2$  in der  $(x, y)$ -Ebene verdreht. Dann ergeben sich die Vektoren

$$\vec{\mu}_1 = \begin{pmatrix} \sin \gamma \\ \cos \gamma \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mu}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mu}_3 = \begin{pmatrix} -\sin \gamma \\ \cos \gamma \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7.12)$$

aus denen mit dem Polarisationsvektor  $\vec{e} = (1, 1, 0)^t$  des elektrischen Feldes die Wechselwirkungsterme

$$W(m) = -\mu f_m(\gamma) E(t, T_n, \phi_{s,n}) \quad (7.13)$$

mit den Geometriefaktoren

$$f_1(\gamma) = \cos \gamma + \sin \gamma, \quad f_2(\gamma) = 1, \quad f_3(\gamma) = \cos \gamma - \sin \gamma \quad (7.14)$$

resultieren. Zum Vergleich werden auch rein elektronische Systeme betrachtet. Dies entspricht den Ersetzungen  $H_g(x) = 0$  und  $H_e(x) = \Delta E$ .

## 7.2 Berechnung der Spektren

Die 2D-Spektren werden mit der in Abschnitt 3.3 beschriebenen nichtstörungstheoretischen Methode berechnet. Die in die Photonenecho-Richtung emittierte Polarisation wird extrahiert und danach entlang beider Zeitvariablen mit einer Gaußfunktion von 110 fs Halbwertsbreite gefaltet, was zu einer spektralen Auflösung von 0.033 eV führt. Dadurch muss entlang der beiden Zeiten  $\tau$  und  $t'$  bei einem Zeitschritt von 0.8 fs nur für jeweils 200 fs propagiert werden, bis die Polarisation auf null abfällt. Um glattere

Spektren zu erhalten, wird die Polarisierung für Zeiten größer als 200 fs mit Nullen aufgefüllt, bevor die Fouriertransformation (Gleichung (3.7)) durchgeführt wird. Diese als *zero filling* bezeichnete Methode kommt auch in der NMR-Spektroskopie zum Einsatz [61]. Wenn nicht anders angemerkt, sind die hier betrachteten Spektren auf den intensivsten Peak normiert und der Realteil (absorptiver Teil) ist gezeigt.

Die Feldstärken werden so gewählt, dass das Maximum der Dipolkopplung ( $\mu g_n(0)$ ) 0.03 eV beträgt. Das entspricht für  $\mu = 1$  a.u. einer Feldstärke von etwa  $3.5 \times 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>. Es wurde numerisch überprüft, dass für diese Parameter Beiträge zur Polarisierung vernachlässigbar sind, die höher als dritter Ordnung sind. Die Pulseinhüllenden  $g_n$  sind Gaußfunktionen mit einer zeitlichen Halbwertsbreite von 5.4 fs. Die Photonenenergien aller Pulse sind identisch und betragen  $\omega = 1.0$  eV im rein elektronischen Fall bzw.  $\omega = 1.15$  eV im vibronischen Fall. Durch diese Werte ergeben sich resonante Übergänge zwischen den elektronischen Niveaus. Als Anfangszustand ist in allen Fällen der Grundzustand besetzt.

Die Propagation wird mit der MCTDH-Methode (Abschnitt 1.4) durchgeführt. Jeder Vibrationsfreiheitsgrad wird durch eine DVR (engl. *discrete variable representation*) von harmonischen Oszillatoren mit 15 Gridpunkten beschrieben. Die Anzahl der SPFs wurde so gewählt, dass die erhaltenen Spektren konvergieren und ist für alle Freiheitsgrade gleich. Für das Dimer werden 3, 5, 5, 4 SPFs für den ersten, zweiten, dritten und vierten elektronischen Zustand verwendet. Im Trimer kommen 3 SPFs für den Grundzustand und je 5 SPFs für die sechs angeregten Zustände zum Einsatz.

## 7.3 Ergebnisse

### 7.3.1 Elektronische 2D-Spektren

Zunächst betrachten wir 2D-Spektren des rein elektronischen Trimers. Die Lage der Peaks ergibt sich, indem die elektronischen Hamiltonmatrix ohne

die System-Feld-Wechselwirkungen

$$H_{el}^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta E & J & B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J & \Delta E & J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & J & \Delta E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\Delta E & J & B \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J & 2\Delta E & J \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B & J & 2\Delta E \end{pmatrix} \quad (7.15)$$

nach

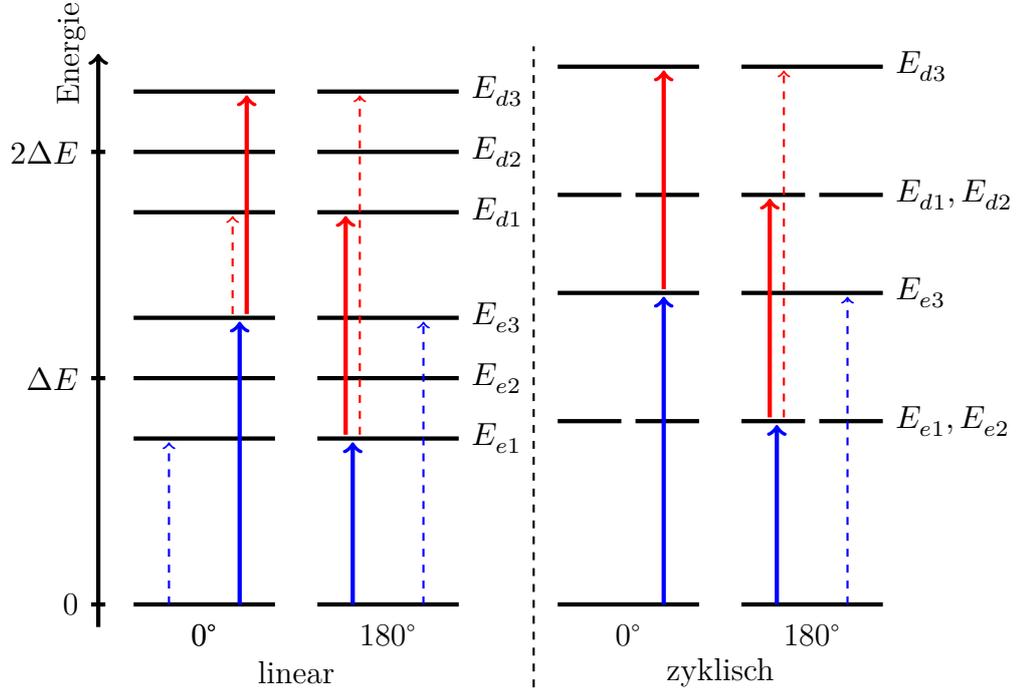
$$H_{el,a}^T = S^{-1} H_{el}^T S \quad (7.16)$$

diagonalisiert wird. Dabei ist  $S$  eine Transformationsmatrix und  $S^{-1}$  die dazu inverse Matrix. Das resultierende Energieniveaudiagramm für lineare und zyklische Trimere ist jeweils für parallele und antiparallele Geometrien in Abb. 7.1 gezeigt. Die Kopplung  $J$  nimmt dabei stets positive Werte an.

Neben dem Grundzustand bei  $E_0 = 0$  sind im linearen Fall ( $B = 0$ ) drei einfach angeregte Zustände bei den Energien  $E_{e1} = \Delta E - \sqrt{2}J$ ,  $E_{e2} = \Delta E$  und  $E_{e3} = \Delta E + \sqrt{2}J$  sowohl drei doppelt angeregte Zustände mit identischer Aufspaltung bei  $E_{d1} = 2\Delta E - \sqrt{2}J$ ,  $E_{d2} = 2\Delta E$  und  $E_{d3} = 2\Delta E + \sqrt{2}J$  vorhanden. Die Transformationsmatrix lautet dann

$$S_l = S_l^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (7.17)$$

Im zyklischen Fall sind jeweils die zwei niedrigsten Zustände entartet. Die einfach angeregten Zustände liegen bei  $E_{e1} = E_{e2} = \Delta E - J$  und  $E_{e3} = \Delta E + 2J$ , die doppelt angeregten Zustände bei  $E_{d1} = E_{d2} = 2\Delta E - J$



**Abbildung 7.1:** Niveauschema des elektronischen Trimers in linearer und zyklischer Geometrie mit positiver Kopplung. Der Grundzustand liegt bei  $E_0 = 0$  und die Anregungsenergie eines Monomers beträgt  $\Delta E$ . Drei einfach und drei doppelt angeregte Zustände mit den Energien  $(E_{e1}, E_{e2}, E_{e3})$  und  $(E_{d1}, E_{d2}, E_{d3})$  sind zu sehen. In der parallelen Geometrie der Übergangsdipolmomente ( $\gamma = 0^\circ$ ) sind Übergänge in das höchste Level der Bänder bevorzugt (durchgezogene Pfeile). Schwache Übergänge in den jeweils niedrigsten Zustand sind in der linearen Geometrie auch möglich (gestrichelte Pfeile). Dieses Verhalten kehrt sich in der antiparallelen Konfiguration ( $\gamma = 180^\circ$ ) um. In der zyklischen Geometrie sind die beiden niedrigsten Niveaus jeden Bandes entartet.

und  $E_{d3} = 2\Delta E + 2J$ . Die Transformationsmatrix lautet

$$S_c = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}. \quad (7.18)$$

Ihr Inverses entspricht in diesem Fall der transponierten Matrix,  $S_c^{-1} = S_c^T$ .

Im Allgemeinen treten Peaks im 2D-Spektrum an Stellen auf, die entlang  $E_\tau$  Energiedifferenzen ( $E_{en} - E_0$ ) und entlang  $E_{t'}$  Energiedifferenzen ( $E_{en} - E_0$ ) und ( $E_{dm} - E_{en}$ ) entsprechen. Abhängig vom Winkel  $\gamma$  sind nicht alle dieser Übergänge erlaubt. Um zu sehen, welche Peaks bei den hier relevanten Geometrien im Spektrum sichtbar sind betrachten wir die Intensitäten  $I_n$  der Absorptionsübergänge vom Grundzustand zu den einfach angeregten Zuständen der Energien  $E_{en}$ . Diese werden durch eine Transformation der Übergangsdipolmatrix mit der Matrix  $S$  und anschließendem Quadrieren der Übergangsmomente erhalten.

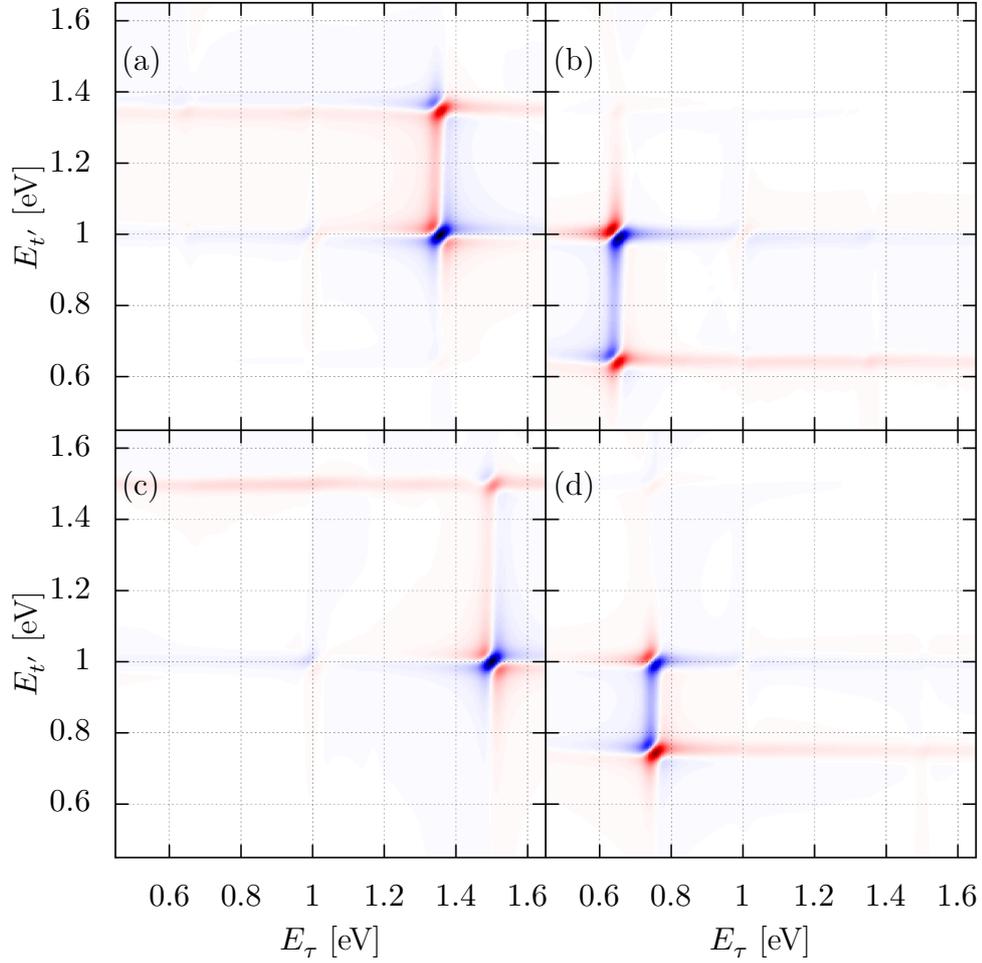
In der linearen Anordnung ergeben sich abgesehen von einem globalen Faktor [58] die Intensitäten

$$I_1 = 1 + \frac{1}{2} \cos(2\gamma) - \sqrt{2} \cos(\gamma), \quad (7.19)$$

$$I_2 = 1 - \cos(2\gamma), \quad (7.20)$$

$$I_3 = 1 + \frac{1}{2} \cos(2\gamma) + \sqrt{2} \cos(\gamma). \quad (7.21)$$

Für  $\gamma = 0^\circ$  erhält man  $I_1 = 3/2 - \sqrt{2}$ ,  $I_2 = 0$  und  $I_3 = 3/2 + \sqrt{2}$ . Neben einem schwachen Übergang in den niedrigsten angeregten Zustand bei  $E_{e1}$  ist also ein intensiver Übergang ins höchste Level bei  $E_{e3}$  vorhanden. Die relativen Intensitäten der Übergänge von den einfach zu den doppelt angeregten Zuständen verhalten sich ähnlich, was durch die Pfeile in Abb. 7.1 angedeutet wird. Mit den verwendeten Parametern  $\Delta E = 1$  eV und  $J = 0.25$  eV ist im 2D-Spektrum ein Diagonalpeak bei  $E_\tau = E_{t'} = 1.35$  eV und ein Außerdiagonalpeak bei  $(E_\tau, E_{t'}) = (1.35, 1.0)$  eV zu erwarten. Obwohl sich diese Intensitäten nicht eins-zu-eins mit den tatsächlich auftretenden Intensitäten im 2D-Spektrum decken, erlauben sie eine sehr gute Abschätzung, wie im Vergleich zum numerisch berechneten Spektrum in Abb. 7.2 (a) zu sehen ist. Ein Winkel von  $\gamma = 180^\circ$  führt zu den Intensitäten  $I_1 = 3/2 + \sqrt{2}$ ,  $I_2 = 0$  und  $I_3 = 3/2 - \sqrt{2}$ , Übergänge in die niedrigsten Niveaus der Bänder sind bevorzugt (siehe Abb. 7.1). Die Lage der Peaks ergibt sich dann zu  $(E_\tau, E_{t'}) = (0.65, 0.65)$  eV und  $(0.65, 1.0)$  eV, im Einklang mit dem berechneten Spektrum in Abb. 7.2 (b).



**Abbildung 7.2:** Normierte 2D-Spektren des elektronischen Trimers in linearer (oben) und zyklischer (unten) Geometrie. Die H-Aggregate ( $\gamma = 0^\circ$ ) sind links ((a) und (c)) und die J-Aggregate ( $\gamma = 180^\circ$ ) rechts ((b) und (d)) abgebildet (vgl. Abb. 7.1). In der Farbskala entspricht blau positiven und rot negativen Werten.

Eine entsprechende Analyse der zyklischen Geometrie liefert die Intensitäten

$$I_{c,1} + I_{c,2} = 2 - \frac{2}{3} \cos(2\gamma) - \frac{4}{3} \cos(\gamma), \quad (7.22)$$

$$I_{c,3} = 1 + \frac{2}{3} \cos(2\gamma) + \frac{4}{3} \cos(\gamma). \quad (7.23)$$

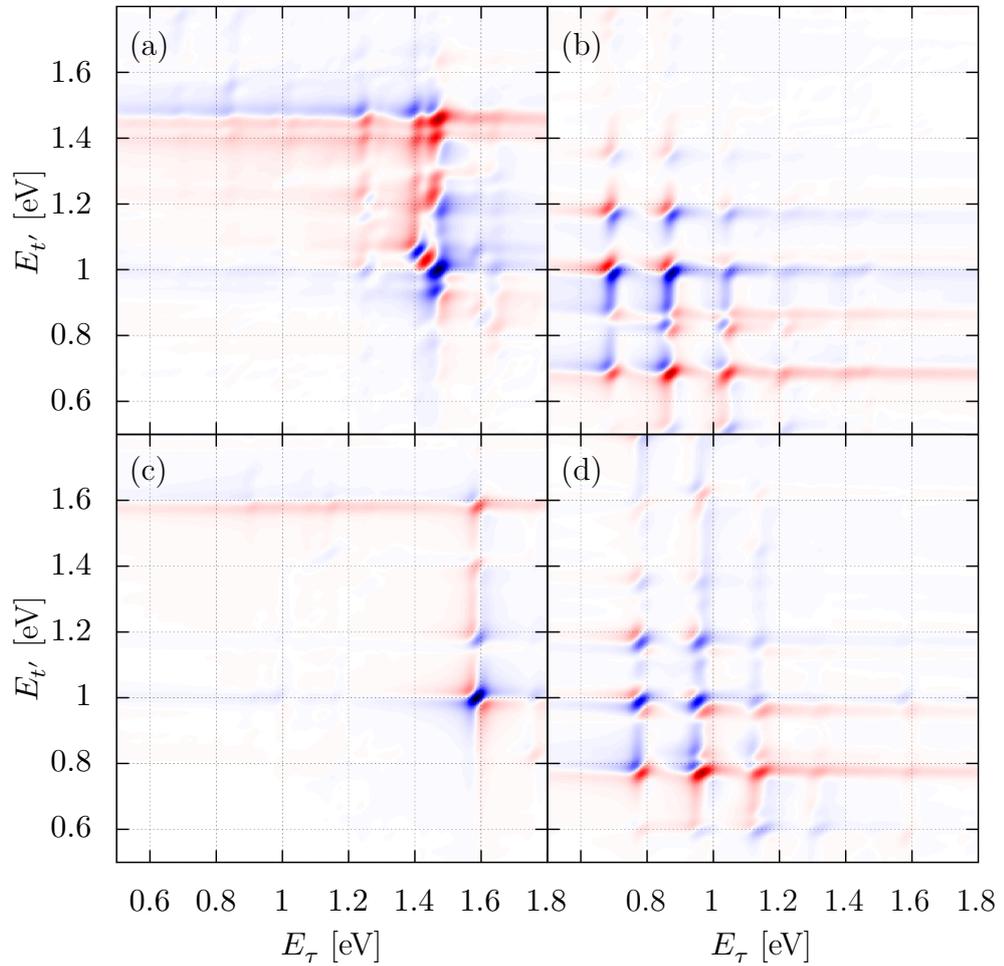
Die angeregten Zustände 1 und 2 sind entartet und können deshalb im Spek-

trum nicht separiert werden. Für  $\gamma = 0^\circ$  erhält man  $I_{c,1} + I_{c,2} = 0$  und  $I_3 = 3$ , nur der höchste einfach angeregte Zustand wird besetzt. Davon ausgehend ist nur der höchste doppelt angeregte Zustand erreichbar. Die Peaks liegen damit in der parallelen Anordnung ( $\gamma = 0^\circ$ ) bei  $(E_\tau, E_{t'}) = (1.5, 1.5)$  eV und  $(1.5, 1.0)$  eV. Die geringe Intensität des Peaks bei  $(1.5, 1.5)$  eV ist durch die bei dieser Energie kleinen Feldstärke des um 1.0 eV zentrierten Feldes bedingt. In der antiparallelen Anordnung mit  $\gamma = 180^\circ$  erhält man  $I_{c,1} + I_{c,2} = \frac{8}{3}$  und  $I_3 = \frac{1}{3}$ , die Peaks liegen bei  $(E_\tau, E_{t'}) = (0.75, 0.75)$  eV und  $(0.75, 1.0)$  eV. Dies deckt sich mit den Spektren in Abb. 7.2 (c) und (d).

### 7.3.2 Vibronische 2D-Spektren

Im Folgenden werden 2D-Spektren unter Einbeziehung der Vibrationen betrachtet. Im Monomer ist das bekannte schachbrettförmige Muster zu sehen [57, 62], das durch eine Vibrationsprogression entsteht und äquidistante Abstände gleich  $\omega_{vib}$  besitzt (Abb. 7.5 oben). In Abb. 7.3 sind Spektren der Trimere gezeigt, die Geometrien entsprechen denen der elektronischen Spektren aus Abb. 7.2. Verglichen mit dem Monomer resultiert ein komplizierteres Muster der Vibrationsstruktur. Man erhält wieder Vibrationsprogressionen um die Peakpositionen der entsprechenden elektronischen Spektren, zusätzlich führt die elektronische Kopplung allerdings zu unregelmäßigen Aufspaltungen der Vibrationsniveaus, wie im 2D-Spektrum des linearen H-Aggregats (Abb. 7.3 (a)) zu sehen. Beispielsweise spaltet der Peak bei  $(E_\tau, E_{t'}) = (1.45, 1.45)$  eV in mehrere Peaks auf. Dies ist ein bekanntes Phänomen, das durch eine elektronische Kopplung zu einem weiteren dunklen Zustand [63] oder das Vorhandensein mehr als eines hellen Zustandes [9] verursacht wird.

Im Fall des J-Aggregats (Abb. 7.3 (b)) sind unterhalb von  $E_\tau = 0.65$  eV keine Peaks zu sehen, da vom Grundzustand ausgehend das niedrigst erreichbare angeregte Energieniveau bei dieser Energie liegt. Entlang  $E_{t'}$  sind Peaks bei kleineren Energien vorhanden, da Übergänge (Stimulierte Emission) vom angeregten Zustand in höher liegende Vibrationsniveaus des Grundzustandes möglich sind [62]. Bei den verwendeten Parametern ist der Abstand zwischen den elektronischen Leveln (0.354 eV) fast identisch zum



**Abbildung 7.3:** Wie Abb. 7.2, aber für das vollständige vibronische Trimer mit einem Vibrationsfreiheitsgrad je Monomer.

zweifachen Vibrationsniveauabstand (0.350 eV). Dadurch lassen sich Peaks nicht eindeutig zu Übergängen unter Beteiligung von Vibrationsniveaus eines bestimmten angeregten Zustandes zuordnen [10]. Das dadurch entstehende reguläre Muster beim J-Aggregat ähnelt einem Monomerspektrum.

Die Spektren der zyklischen Geometrie in Abb. 7.3 (c) und (d) zeigen erneut Vibrationsprogressionen um die entsprechenden elektronischen Peakpositionen. Es fällt auf, dass beim H-Aggregat im Gegensatz zum linearen H-Aggregat keine zusätzliche Aufspaltungen der Peaks auftreten. Dadurch resultiert ein geordneteres Spektrum.

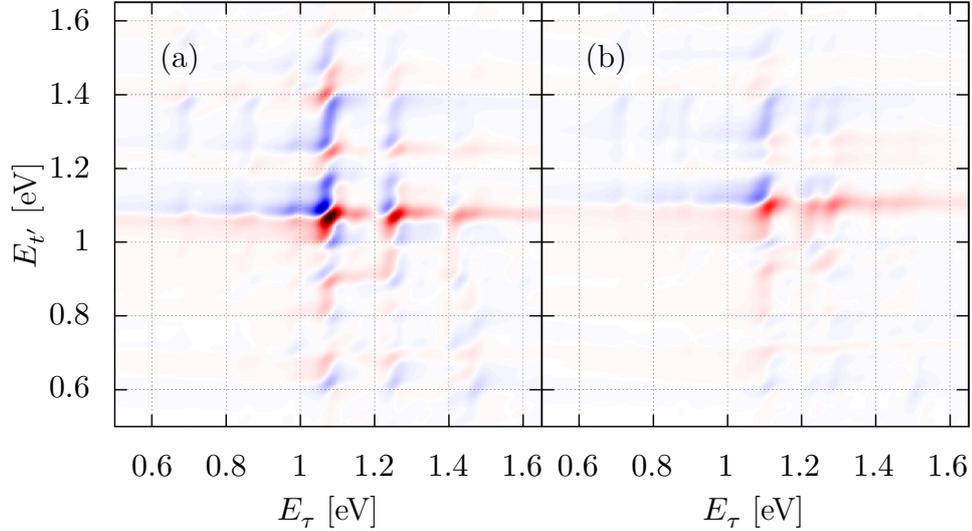
Bis jetzt wurden nur reine H- und J-Aggregate betrachtet. Für einen Winkel von  $\gamma = 90^\circ$  zwischen den Dipolmomenten können vom Grundzustand ausgehend alle drei einfach angeregte Zustände erreicht werden, so dass zusätzliche Peaks im Spektrum zu erwarten sind. Außerdem wird die Detailstruktur der Spektren dadurch beeinflusst, wie dicht die Vibrationszustände zusammenliegen. Um ein Beispiel einer hohen Dichte an Zuständen zu geben, betrachten wir die orthogonale Dipolgeometrie mit einer zusätzlichen Vibrationsmode pro Monomer, also insgesamt sechs Freiheitsgraden. Die Monomerhamiltonoperatoren lauten in diesem Fall

$$H_g(x, y) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \omega_{vib,x}^2 x^2 + \frac{1}{2} \omega_{vib,y}^2 y^2, \quad (7.24)$$

$$H_e(x, y) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \omega_{vib,x}^2 (x - x_e)^2 + \frac{1}{2} \omega_{vib,y}^2 (y - y_e)^2 + \Delta E_e. \quad (7.25)$$

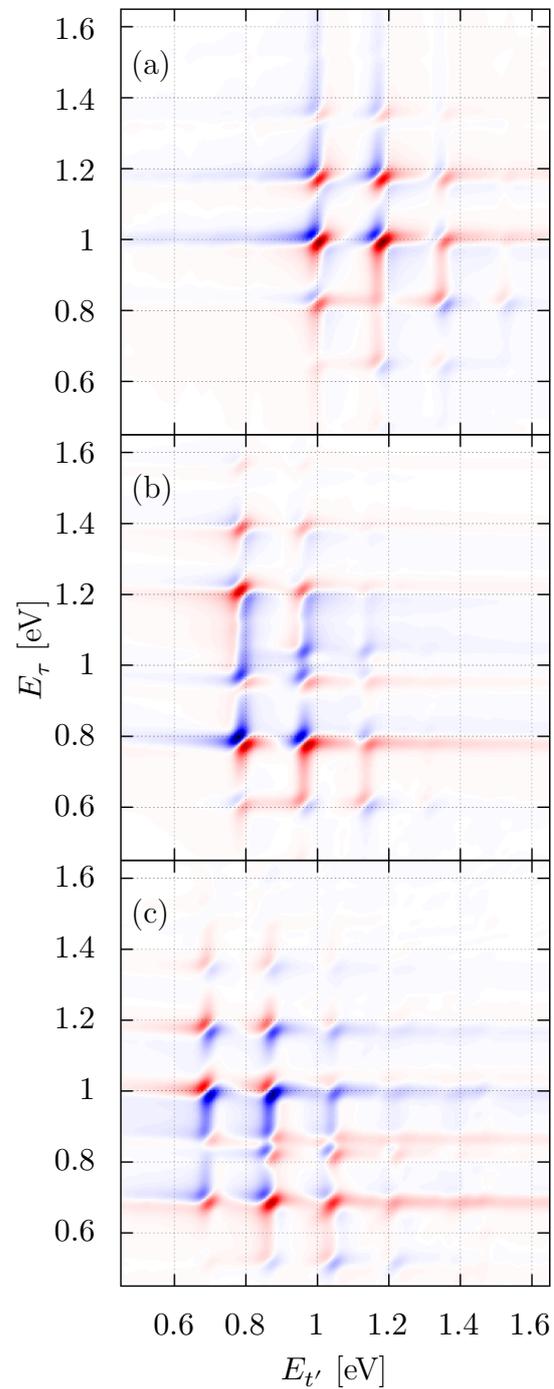
Die Parameter des ersten Oszillators entlang der  $x$ -Koordinate sind unverändert. Der zusätzliche Oszillator entlang  $y$  besitzt den selben Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand bei einer Frequenz von  $\omega_{vib,y} = 0.120$  eV. In Abb. 7.4 sind 2D-Spektren mit einer (a) und zwei (b) Vibrationsmoden je Monomer zu sehen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Intensitäten sind die Spektren hier nicht normiert. Die erwarteten zusätzlichen Peaks sind vorhanden, die höchste Intensität zeigt der Diagonalpeak bei  $E_\tau = E_{\tau'} = 1.06$  eV, der durch einen Übergang in den mittleren einfach angeregten Zustand erzeugt wird. Das Spektrum ist keine Überlagerung der Spektren bei  $0^\circ$  und  $180^\circ$ , wie das im Dimer der Fall ist [57]. Die Hinzunahme der zusätzlichen Mode führt zu einem ausgewaschenerem Spektrum. Es ist eine zweite Vibrationsprogression mit einem Abstand der Frequenz des hinzugenommenen Oszillators sichtbar, durch die weitere Außerdiagonalpeaks auftreten.

Das Aussehen der 2D-Spektren wird unter anderem von den Vibrationsfreiheitsgraden, der elektronischen Kopplung und der relativen Orientierung der Monomerübergangsdipolmomente beeinflusst. Zusätzlich stellt sich die Frage, wie sich die Spektren abhängig vom Aggregationsgrad verändern. Dazu vergleichen wir in Abb. 7.5 Monomer-, Dimer- und Trimer-2D-Spektren. Die Spektren wurden mit einem einzelnen Freiheitsgrad pro Monomer und, im Falle des Dimers und Trimers, in linearer Geometrie mit einem Win-



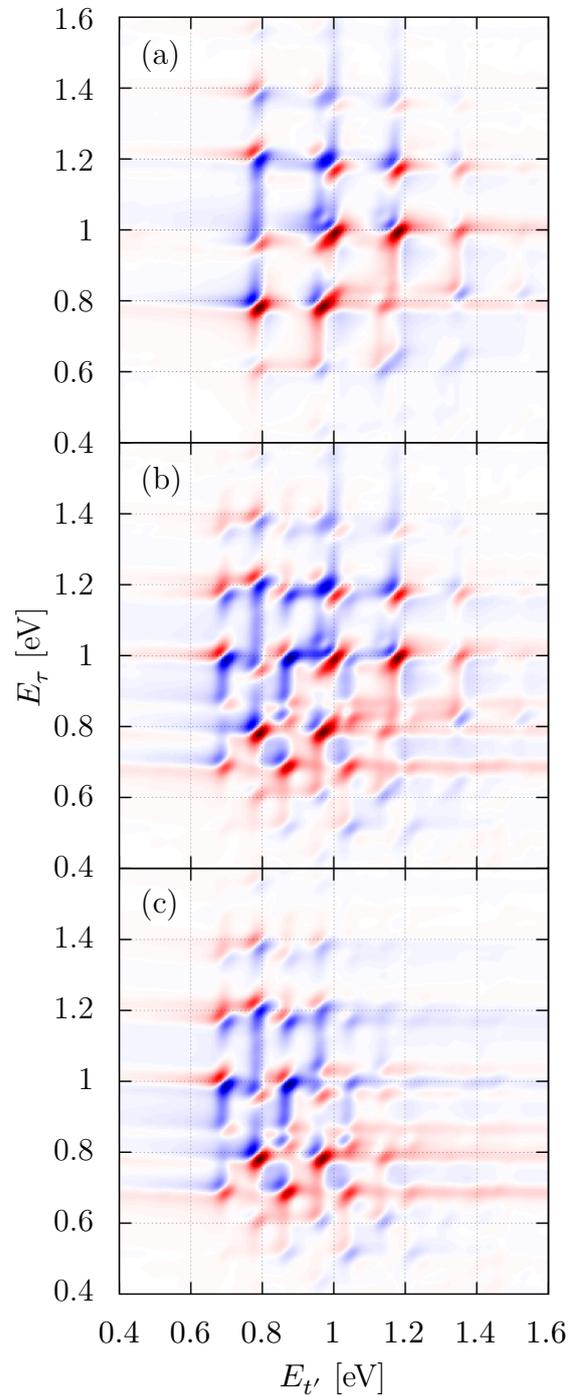
**Abbildung 7.4:** Vergleich von vibronischen 2D-Spektren eines linearen Trimers mit einem Winkel von  $90^\circ$  zwischen den Übergangsdipolmomenten. Feld (a) zeigt den Fall einer einzelnen Vibrationsmode je Monomer der Frequenz  $\omega_{vib,x} = 0.175 \text{ eV}$ . Eine zusätzliche Monomermode der Frequenz  $\omega_{vib,y} = 0.120 \text{ eV}$  führt zu dem Spektrum in (b).

kel von  $\gamma = 180^\circ$  berechnet. Das Monomerspektrum zeigt Diagonal- und Außerdiagonalpeaks an Stellen, die Energiedifferenzen zwischen den Vibrationsniveaus des Grund- und angeregten Zustandes entsprechen [62]. Ein Dimer mit kleiner elektronischer Kopplung wird ein sehr ähnliches Spektrum besitzen. Größere Kopplungen heben die Quasi-Entartung zwischen den Vibrationsniveaus der angeregten Zustände auf, was zu einer Änderung der Niveaustuktur im Vergleich zum Monomer führt, siehe Abb. 7.5 (b). Außerdem ist die für J-Aggregate typische Rotverschiebung zu sehen. Das Trimerspektrum ist noch weiter rotverschoben als das Dimer, da hier das niedrigste einfach angeregte Niveau bei einer Energie von  $\Delta E - \sqrt{2}J$  liegt und nicht wie im Fall des Dimers bei  $\Delta E - J$ . Zusätzlich ändert sich die vibronische Struktur verglichen mit dem Dimer merklich. Im Experiment ist es nicht immer möglich, die einzelnen Vibrationsniveaus aufzulösen. Dennoch kann durch das Betrachten ausgewählter Bereiche die durch die Aggregation veränderte spektrale Struktur (z. B. Rotverschiebung) beobachtet werden.



**Abbildung 7.5:** Vibronische Monomer- (a), Dimer- (b) und Trimerspektren (c) mit je einer Vibrationsmode je Monomereinheit. Dimer und Trimer befinden sich in der linearen J-Aggregat-Konfiguration ( $\gamma = 180^\circ$ ).

Der Grad der Aggregation hängt von experimentellen Parametern wie Temperatur und Konzentration ab [64]. Deshalb ist es wünschenswert, 2D-Spektren als Funktion dieser Parameter zu messen. Bei fallender Temperatur bzw. steigender Konzentration ist ein höherer Aggregationsgrad zu erwarten, eine Entwicklung vom Monomer- zum Trimerspektrum wie in Abb. 7.5 könnte die Folge sein. Im Allgemeinen wird eine Mischung von Aggregaten verschiedener Größen vorliegen, so dass im Spektrum Überlagerungen aller dieser Beiträge vorhanden sind. Um ein Beispiel zu geben, betrachten wir verschiedene Mischungen des Monomer-, Dimer- und Trimerspektrums. Abb. 7.6 (a) zeigt das aus einer 1:1-Mischung von Monomer und Dimer resultierende Spektrum. Im Vergleich mit den Monomer- und Dimerspektren aus Abb. 7.5 erkennt man die unterschiedlichen Beiträge. Die Hinzunahme der Trimerspektren (Abb. 7.6 (b)), einer Temperaturerniedrigung entsprechend, führt zu einem komplizierten Muster. Wenn nur Dimer- und Trimer vorliegen (Abb. 7.6 (c)) ändert sich das Gesamtspektrum erneut. Eine zusätzliche Rotverschiebung ist sichtbar, besonders entlang  $E_t'$  verschwinden die Beiträge höherer Energie. Andere Temperaturen oder Konzentrationen resultieren in anderen Mischungsverhältnissen. Dies spiegelt sich in abweichenden relativen Intensitäten im Gesamtspektrum wider (nicht gezeigt). Interferenzeffekte treten dabei mit den hier verwendeten Parametern nicht auf.



**Abbildung 7.6:** 2D-Spektren verschiedener Mischungen der Aggregate. (a): 1:1 Monomer und Dimer; (b): 1:1:1 Monomer, Dimer und Trimer; (c): 1:1 Dimer und Trimer.



# Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit zeitaufgelösten Prozessen in molekularen Systemen. Dabei wurde sowohl die Wellenpaketdynamik nach Photoanregung betrachtet als auch spektrale Eigenschaften mittels Absorptions- und zweidimensionaler Spektroskopie untersucht.

Zunächst widmet sich die Arbeit der Wellenpaket- und Populationsdynamik in zwei diabatischen, gekoppelten Zuständen. Nach impulsiver Anregung aus dem zu Beginn besetzten Zustand treten in der Populationsdynamik zwei deutlich verschiedene Oszillationen auf. Der langsamer variierende Populationstransfer besitzt die Periodendauer der Vibrationsbewegung und ist auf einen Wechsel der Zustände beim Durchlaufen des Wellenpakets durch die Kreuzungsregion der diabatischen Potentiale zurückzuführen. Die ultraschnelle Komponente mit einer Periodendauer von etwa 4 fs lässt sich als eine Art Rabi-Oszillation beschreiben, die durch die (zeitunabhängige) Kopplung hervorgerufen wird. Sie wurde mit Hilfe von analytischen Berechnungen ausführlich charakterisiert. Damit dieser Prozess auftreten kann müssen mehrere Bedingungen erfüllt werden: Das Wellenpaket muss über die Dauer der Oszillationen annähernd örtlich lokalisiert bleiben; dies ist an den Umkehrpunkten der Wellenpaketsbewegung der Fall. Die Amplitude der Oszillationen in den Populationen ist proportional zum Verhältnis der Kopplung zum Energieabstand der Zustände. Deshalb muss an den stationären Stellen die Kopplung groß im Vergleich zum Energieabstand sein. Die Amplitude der Oszillationen hängt außerdem von dem Populationsverhältnis und den Phasen der Komponenten des Wellenpakets in den beiden Zuständen ab. Die ultraschnellen Oszillationen bleiben auch in mehrdimensionalen Systemen mit unterschiedlichen Vibrationsfrequenzen je Freiheitsgrad erhalten.

Das gleiche Modell wurde benutzt, um Ladungstransferprozesse mittels linearer und 2D-Spektroskopie zu untersuchen. Eine Kopplung an die Umgebung wurde, aufbauend auf einer Quanten-Master-Gleichung in Markov-Näherung, wellenfunktionsbasiert mittels eines Quantum-Jump-Algorithmus mit expliziter Dephasierung beschrieben. Dabei findet mit vorher definierten Wahrscheinlichkeiten zu jedem Zeitschritt einer von drei stochastischen Prozessen statt. Neben kohärenter Propagation können Sprünge in einen anderen Eigenzustand des Systems und Dephasierungen auftreten. Zwei Dissipationsparameter spielen dabei eine Rolle. Dies ist zum einen die Stärke der System-Bad-Kopplung, welche die Gesamtrate der Energierelaxation beschreibt. Weiterhin beeinflusst die Dephasierungskonstante den Verlust kohärenter Phasen ohne Energieänderung. Fallenzustände wurden identifiziert, die durch sehr geringe Sprungraten in niedrigere Zustände charakterisiert sind. Die Langlebigkeit kann durch die Form der Eigenfunktionen erklärt werden, die eine deutlich andere Wahrscheinlichkeitsverteilung als die der Nicht-Fallenzustände besitzen. Dadurch werden die in die Sprungraten eingehenden Matrixelemente klein. Das Absorptionsspektrum zeigt Peaks an der Stelle der Fallenzustände, da nur die Eigenfunktionen der Fallenzustände große Franck-Condon-Faktoren mit der Anfangswellenfunktion besitzen. Verschiedene Kombinationen der Dissipationsparameter führen zu Änderungen der relativen Peakintensitäten und der Peakbreiten.

Die 2D-Spektren des Ladungstransfersystems werden störungstheoretisch über die Polarisation dritter Ordnung berechnet. Sie zeigen viele eng nebeneinander liegende Peaks in einer schachbrettmusterförmigen Anordnung, die sich auf Übergänge unter Mitwirkung der Fallenzustände zurückführen lassen. Höhere System-Bad-Kopplungen führen aufgrund der effizienten Energiedissipation zu einer Verschiebung zu kleineren Energien. Peaks, die mit schneller zerfallenden Fallenzuständen korrespondieren, bleichen schneller aus. Höhere Dephasierungskonstanten resultieren in verbreiterten Peaks. Um den Einfluss der Dissipation genauer zu charakterisieren, wurden gefilterte 2D-Spektren betrachtet. Dazu wurden Ausschnitte der Polarisation dritter Ordnung zu verschiedenen Zeiten fouriertransformiert. Längere Zeiten führen zu einer effektiveren Energierelaxation entlang der entsprechenden Zeitvariablen. Die Entvölkerung der höher liegenden Zustände lässt

sich somit zeit- und energieaufgelöst betrachten. Weiterhin wurde gezeigt, dass sich der Zerfall eines einzelnen Peaks mit dem Populationsabfall des damit korrespondierenden Eigenzustandes in Einklang bringen lässt, obwohl die Zuordnung der Peaks im 2D-Spektrum zu Übergängen zwischen definierten Eigenzuständen nicht eindeutig ist.

Mit dem benutzten eindimensionalen Modell können auch Ladungstransferprozesse in organischen gemischtvalenten Verbindungen beschrieben werden. Es wurde die Frage untersucht, welche Prozesse nach einem optisch induzierten Energietransfer in solchen Systemen ablaufen. Experimentelle Daten (aufgenommen im Arbeitskreis von Prof. Lambert) deuten auf eine schnelle interne Konversion (IC) gefolgt von Thermalisierung hin. Um dies theoretisch zu überprüfen, wurden Absorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen berechnet und mit den gemessenen transienten Spektren verglichen. Es findet sich, abhängig von der Stärke der elektronischen Kopplung, eine sehr gute bis gute Übereinstimmung, was die Annahme eines schnellen ICs stützt.

Im letzten Teil der Arbeit wurden vibronische 2D-Spektren von molekularen Aggregaten betrachtet. Dazu wurde die zeitabhängige Schrödingergleichung für ein Monomer-, Dimer- und Trimersystem mit der Multi-Configuration Time-Dependent Hartree-Methode gelöst und die Polarisation nicht-störungstheoretisch berechnet. Der Hamiltonoperator des Trimers umfasst hierbei sieben gekoppelte elektronische Zustände und drei bzw. sechs Vibrationsfreiheitsgrade. Der betrachtete Photonenecho-Beitrag der Polarisation wurde mittels phasencodierter Laserpulse extrahiert. Die resultierenden Spektren sind geometrieabhängig, ein Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten der Monomere von  $0^\circ$  ( $180^\circ$ ) resultiert in einem H-Aggregat (J-Aggregat). Die Lage und Intensität der Peaks im rein elektronischen Trimer wurde analytisch erläutert. Die Spektren unter Einbeziehung der Vibration zeigen eine ausgeprägte vibronische Struktur. Es wurde gezeigt, wie die Spektren für höhere Aggregationsgrade durch die höhere Dichte an vibronischen Zuständen komplexer werden. Im J-Aggregat ist mit zunehmender Aggregation eine stärkere Rotverschiebung zu sehen. Das Spektrum des H-Aggregats zeigt eine im Vergleich zum J-Aggregat kompliziertere Struktur. Die Verwendung zweier Vibrationsfreiheitsgrade je Mono-

mer führt zu Spektren mit überlappenden Peaks und einer zusätzlichen vibronischen Progression. Der Vergleich von Spektren verschiedener Mischungen von Monomer, Dimer und Trimer, entsprechend einem von Temperatur und Konzentration abhängigen Aggregationsgrad, zeigt den Einfluss dieser experimentellen Faktoren. Schließlich wurden mögliche Ansätze aufgezeigt, anhand der Spektren auf den Aggregationsgrad zu schließen.

# Summary

This work studies time-resolved phenomena in molecular systems. Both, the wave-packet dynamics after photoexcitation and the spectral properties, examined via absorption and two-dimensional spectroscopy, are regarded.

First, the wave-packet and population dynamics in two coupled diabatic states are considered. After an impulsive excitation from the initially populated state, two significantly different oscillatory features are visible in the population dynamics. The slower varying population transfer follows the oscillation period of the vibrational motion and results from the diabatic transition when the wave-packet passes through the crossing region of the respective potentials. The ultrafast oscillatory component with an oscillation period of about 4 fs can be described as a Rabi-like oscillation induced by the (time-independent) coupling. It is characterized in detail via analytic calculations. For this contribution to be visible, some conditions have to be met: The wave-packet needs to be spatially localized during the duration of the oscillations. This is the case at the classical turning points of the wave-packet motion. The oscillations' amplitude seen in the populations is proportional to the ratio between the coupling and the energetic gap between the involved states. This means that the coupling needs to be large compared to the energy separation at the points where the wave-packet is stationary. Additionally, the amplitude depends on the relative populations and the phases of the wave-packet components in the two states. The ultrafast oscillations persist in systems of higher dimensionality with different vibrational frequencies in each degree of freedom.

The same model is used to examine charge-transfer processes via linear and 2D spectroscopy. A coupling to the environment is described by a quantum-jump algorithm with explicit treatment of dephasing, based on

a quantum-master equation in Markov approximation. At each time step, one of three stochastic processes takes place with a pre-defined probability. Besides coherent propagation, jumps into other eigenstates of the system and dephasing occur. Two dissipation parameters are of relevance. The first is the value of the system-bath coupling which influences the overall energy relaxation rate while, additionally, the dephasing constant causes a loss of phase coherence without energy relaxation. Trap states are identified, which are characterized by very low jump rates to lower states. Their slow decay can be explained by the shape of their respective eigenfunctions, which possess a vastly different probability density than eigenstates of the non-trap states. This results in small matrix elements entering in the equations for the jump rates. The absorption spectrum exhibits peaks at the energies of the trap states because only the trap states' eigenfunctions lead to large Franck-Condon factors with the initial wave function. Different values of the dissipation parameters lead to changes in the relative peak intensities and peak widths.

The 2D spectra of the charge-transfer system are calculated via the third-order polarization. They show many close lying peaks in a chessboard like distribution. The peaks can be traced back to transitions involving the trap states. Higher values of the system-bath coupling lead to a shift to lower energies because of the more efficient energy dissipation. Peaks corresponding to faster decaying trap states show more substantial loss in intensity as compared to other peaks. Higher values of the dephasing constant result in broader peaks. To better characterize the influence of the dissipation, we consider filtered 2D spectra. Therefore, cuts of the third-order polarization at different times are Fourier-transformed separately. Cuts at later times map the more effective energy relaxation along the respective time-variable. Via this technique the de-population of higher lying states can be monitored both in time and energy. Additionally it is shown that the decay of a specific peak can be related to the population decay of the corresponding eigenstate, even though the assignment of peaks in the 2D spectrum to transitions between eigenstates is not unique.

The one-dimensional model can also be used to examine charge-transfer processes in organic mixed-valence compounds. Here, the question is, which

processes take place after an optically induced energy transfer. Transient absorption spectra, recorded in the group of Prof. Lambert, hint to a fast internal conversion (IC) followed by thermalisation. To check this theoretically, absorption spectra at different temperatures are calculated and compared to the measured transient spectra. Depending on the value of the electronic coupling element, a very good to good agreement is found, supporting the existence of a fast IC process.

The last part of this work considers vibronic 2D spectra of molecular aggregates. Therefore, the time-dependent Schrödinger equation is solved with the Multi-Dimensional Time-Dependent Hartree-method for a monomer, dimer and trimer system, and the polarization is calculated via a non-perturbative scheme. The trimer Hamiltonian consists of seven coupled electronic states and three or six vibrational degrees of freedom, respectively. The photon-echo contribution of the polarization is extracted via phase-coded laser pulses. This results in geometry dependent spectra: An angle between the monomer transition dipole moments of  $0^\circ$  ( $180^\circ$ ) leads to an H-aggregate (J-aggregate). In the purely electronic system, the location and intensities of the peaks are explained analytically. The spectra including vibrations show a rich vibronic structure. It is shown that spectra for higher degrees of aggregation are more complex because of the higher density of vibronic states. The J-aggregate is stronger red shifted in larger aggregates. The spectrum of the H-aggregate possesses a more complicated structure as compared to the J-aggregate spectrum. The inclusion of a second vibrational degree of freedom into each monomer results in spectra with overlapping peaks and an additional vibrational progression. Spectra of different mixtures of monomer, dimer and trimer are compared. Because the level of aggregation depends on temperature and concentration, this documents the influence of the experimental conditions on the 2D spectra. Finally, possible approaches to infer the degree of aggregation from the spectra are discussed.



# Anhang A

## Matrizelemente der Redfieldgleichung

In Abschnitt 2.1 ist der Weg zu Gleichung (2.26) dargestellt. Dabei handelt es sich um die Bewegungsgleichung der reduzierten Dichtematrix in Born-Markov-Näherung für ein System, das in Kontakt zu seiner Umgebung steht. Ausgehend davon ergibt sich nach Auflösen der Kommutatoren ein Ausdruck, der vier Terme mit je drei Operatoren und einer Badkorrelationsfunktion enthält. Nimmt man davon Matrizelemente zwischen den Eigenzuständen  $|n\rangle$  und fügt zwischen den Operatoren passend Identitäten der Art  $\mathbf{1} = \sum_n |n\rangle\langle n|$  ein, damit auf der rechten Seite immer Matrizelemente  $\langle n' | \rho_I(t) | n \rangle$  stehen, ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle m' | \dot{\rho}_I(t) | m \rangle = & - \sum_{ij} \int_0^\infty dt'' \{ \\ & + \sum_{kn'n} \langle m' | Q_i(t) | k \rangle \langle k | Q_j(t-t'') | n' \rangle \langle n' | \rho_I(t) | n \rangle \langle n | m \rangle \langle F_i(t'') F_j \rangle \\ & - \sum_{n'n} \langle m' | Q_j(t-t'') | n' \rangle \langle n' | \rho_I(t) | n \rangle \langle n | Q_i(t) | m \rangle \langle F_i(t'') F_j \rangle \\ & - \sum_{n'n} \langle m' | Q_i(t) | n' \rangle \langle n' | \rho_I(t) | n \rangle \langle n | Q_j(t-t'') | m \rangle \langle F_j F_i(t'') \rangle \\ & + \sum_{kn'n} \langle m' | n' \rangle \langle n' | \rho_I(t) | n \rangle \langle n | Q_j(t-t'') | k \rangle \langle k | Q_i(t) | m \rangle \langle F_j F_i(t'') \rangle. \end{aligned} \tag{A.1}$$

Nun werden die Operatoren  $Q_i$  ins Schrödingerbild zurücktransformiert und man erhält mit  $\omega_{mn} = E_m - E_n$

$$\begin{aligned}\langle m | Q_i(t) | n \rangle &= \langle m | e^{iH_s t} Q_i e^{-iH_s t} | n \rangle \\ &= e^{i\omega_{mn} t} \langle m | Q_i | m \rangle\end{aligned}\quad (\text{A.2})$$

$$\langle m | Q_j(t - t'') | n \rangle = e^{i\omega_{mn} t} e^{-i\omega_{mn} t''} \langle m | Q_j | m \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Einsetzen dieser Beziehungen in Gleichung (A.1), Ausklammern der Matrixelemente von  $\rho_I(t)$  und Umgruppieren führt zu

$$\begin{aligned}\langle m' | \dot{\rho}_I(t) | m \rangle &= \sum_{n'n} \langle n' | \rho_I(t) | n \rangle \left\{ \right. \\ &- \sum_k \delta_{nm} \left[ \sum_{ij} \langle m' | Q_i | k \rangle \langle k | Q_j | n' \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-i\omega_{kn'} t''} \langle F_i(t'') F_j \rangle \right] e^{i\omega_{m'n'} t} \\ &+ \left[ \sum_{ij} \langle n | Q_i | m \rangle \langle m' | Q_j | n' \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-i\omega_{m'n'} t''} \langle F_i(t'') F_j \rangle \right] e^{i(\omega_{m'n'} + \omega_{nm}) t} \\ &+ \left[ \sum_{ij} \langle n | Q_j | m \rangle \langle m' | Q_i | n' \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-i\omega_{nm} t''} \langle F_j F_i(t'') \rangle \right] e^{i(\omega_{m'n'} + \omega_{nm}) t} \\ &- \sum_k \delta_{m'n'} \left[ \sum_{ij} \langle n | Q_j | k \rangle \langle k | Q_i | m \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-i\omega_{nk} t''} \langle F_j F_i(t'') \rangle \right] e^{i\omega_{nm} t} \left. \right\}.\end{aligned}\quad (\text{A.4})$$

Mit den Definitionen der  $\Gamma_{mkl n}^\pm$ , Gleichungen (2.27) und (2.28), ergibt sich

$$\begin{aligned}\langle m' | \dot{\rho}_I(t) | m \rangle &= \sum_{n'n} \langle n' | \rho_I(t) | n \rangle \left\{ \right. \\ &- \sum_k \delta_{nm} \Gamma_{m' k k n'}^+ e^{i\omega_{m'n'} t} + \Gamma_{n m m' n'}^+ e^{i(\omega_{m'n'} + \omega_{nm}) t} \\ &+ \Gamma_{n m m' n'}^- e^{i(\omega_{m'n'} + \omega_{nm}) t} - \sum_k \delta_{m'n'} \Gamma_{n k k m}^- e^{i\omega_{nm} t} \left. \right\}.\end{aligned}\quad (\text{A.5})$$

Nun sollen noch die zeitabhängigen Exponentialfunktionen ausgeklammert werden. Dafür macht man sich zu Nutze, dass der erste Term in den geschweiften Klammern mit  $e^{i\omega_{nm} t}$  multipliziert werden kann, da dieser Faktor bedingt durch das im Term vorhandene Kronecker-Delta  $\delta_{nm}$  gleich eins

wird. Gleiches gilt für den letzten Term in den geschweiften Klammern mit  $e^{i\omega_{m'n'}t}$ . Damit erhält man

$$\begin{aligned}
 \langle m' | \dot{\rho}_I(t) | m \rangle &= \\
 &= \sum_{n'n} \langle n' | \rho_I(t) | n \rangle \\
 &\times \left\{ - \sum_k \delta_{mn} \Gamma_{m'kkn'}^+ + \Gamma_{nmm'n'}^+ + \Gamma_{nmm'n'}^- - \sum_k \delta_{n'm'} \Gamma_{nkkm}^- \right\} \\
 &\times e^{i(\omega_{m'n'} + \omega_{nm})t}, \tag{A.6}
 \end{aligned}$$

was Gleichung (2.30) entspricht.



# Anhang B

## Revivals

In Abschnitt 4.3.2 wurden Oszillationen der Population beschrieben, die durch die Diskretisierung des Ortsgrids zu einem späteren Zeitpunkt  $T_1$  erneut auftreten können. Dieser den *revivals* [39] ähnliche Effekt wird hier mathematisch erläutert.

Auf einem diskretisierten Ortsgrid erhält man für die Population von Zustand  $|1\rangle$  (Gleichung (4.37)):

$$P_1(t) = \sum_{x_i=x_a}^{x_e} \frac{4J^2}{\Omega(x_i)^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega(x_i)t\right) |\phi_{10}^d(x_i)|^2 dx, \quad (\text{B.1})$$

wobei  $x_a$  der Anfangs- und  $x_e = x_a + (N-1)dx$  der Endpunkt des Ortsgrids mit  $N$  Stützstellen ist und für  $x_i$  gilt

$$x_i = x_a, x_a + dx, x_a + 2dx, \dots, x_a + (N-1)dx. \quad (\text{B.2})$$

Der Abstand der Stützstellen ist gegeben als

$$dx = \frac{x_e - x_a}{N-1}. \quad (\text{B.3})$$

Um auf einen Ausdruck für  $T_1$  zu kommen, benötigen wir einen Ausdruck für  $\Omega$ , in dem die diskretisierten Funktionswerte einen Abstand von eins zueinander haben. Wir führen

$$x_n = n \cdot dx, \quad n = \frac{x_a}{dx}, \frac{x_a}{dx} + 1, \frac{x_a}{dx} + 2, \dots, \frac{x_a}{dx} + N - 1 \quad (\text{B.4})$$

ein und erhalten damit

$$P_1(t) = \sum_{x_n = \frac{x_a}{dx}}^{\frac{x_e}{dx}} \frac{4J^2}{\Omega(x_n)^2} \sin^2 \left( \frac{1}{2} \Omega(n)t \right) |\phi_{10}^d(x_n)|^2 dx \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{1}{2} \Omega(n) = \sqrt{\lambda^2 dx^2 n^2 + J^2}. \quad (\text{B.6})$$

Nun kann an der Stelle  $n_{max} = x_{max}/dx$  die Funktion  $1/2 \Omega(n)$  taylorentwickelt werden. Die charakteristischen Zeiten der Glieder 0. bis 2. Ordnung ( $T_{0,1,2}$ ) sind gegeben durch

$$T_0 = \frac{\pi}{\frac{1}{2} \Omega(n_{max})}, \quad T_1 = \frac{\pi}{\frac{1}{2} |\Omega'(n_{max})|}, \quad T_2 = \frac{2\pi}{\frac{1}{2} |\Omega''(n_{max})|}. \quad (\text{B.7})$$

$T_0$  entspricht einer Periode der Oszillation. Durch Einsetzen der Beziehung  $\frac{1}{2} \Omega(n_{max}) = \sqrt{\lambda^2 dx^2 n_{max}^2 + J^2}$  in den Ausdruck von  $T_0$  erhält man

$$T_0 = \frac{\pi}{\sqrt{\lambda^2 x_{max}^2 + J^2}} \quad (\text{B.8})$$

und sieht, dass  $T_0$  nicht von der Wahl des Gridabstands  $dx$  abhängt. Für  $T_1$  ergibt sich mit

$$\frac{1}{2} \Omega'(n_{max}) = \lambda^2 dx^2 n [\lambda^2 dx^2 n_{max}^2 + J^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{B.9})$$

die charakteristische Zeit

$$T_1 = \left| \frac{\pi \sqrt{\lambda^2 x^2 + J^2}}{\lambda^2 dx \cdot x_{max}} \right|. \quad (\text{B.10})$$

Sie ist umgekehrt proportional zu  $dx$ , für den Grenzwert eines unendlich feinen Grids treten die Oszillationen zu einem späteren Zeitpunkt also nicht erneut auf.

# Literatur

- [1] W. Domcke und G. Stock, „Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time“, *Adv. Chem. Phys.* **100**, 1 (1997) 10.1002/9780470141595.ch1.
- [2] W. P. Aue, E. Bartholdi und R. R. Ernst, „Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance“, *J. Chem. Phys.* **64**, 2229 (1976) 10.1063/1.432450.
- [3] M. Khalil, N. Demirdöven und A. Tokmakoff, „Coherent 2D IR spectroscopy: Molecular structure and dynamics in solution“, *J. Phys. Chem. A* **107**, 5258 (2003) 10.1021/jp0219247.
- [4] P. Hamm, *Concepts and methods of 2D infrared spectroscopy* (Cambridge University Press, Cambridge New York, 2011).
- [5] M. Cho, „Coherent two-dimensional optical spectroscopy“, *Chem. Rev.* **108**, 1331 (2008) 10.1021/cr078377b.
- [6] D. M. Jonas, „Two-dimensional femtosecond spectroscopy“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 425 (2003) 10.1146/annurev.physchem.54.011002.103907.
- [7] S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy* (Oxford University Press, 1995).
- [8] S. Meyer und V. Engel, „Non-perturbative wave-packet calculations of time-resolved four-wave-mixing signals“, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **71**, 293 (2000) 10.1007/s003400000342.

- [9] J. Krčmář, M. F. Gelin und W. Domcke, „Calculation of third-order signals via driven Schrödinger equations: General results and application to electronic 2D photon echo spectroscopy“, *Chem. Phys.* **422**, 53 (2013) 10.1016/j.chemphys.2013.01.002.
- [10] J. Albert, M. Falge, M. Keß, J. G. Wehner, P.-P. Zhang, A. Eisfeld und V. Engel, „Extended quantum jump description of vibronic two-dimensional spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **142**, 212440 (2015) 10.1063/1.4919870.
- [11] J. Wehner, M. Falge, W. T. Strunz und V. Engel, „Quantum diffusion wave-function approach to two-dimensional vibronic spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **141**, 134306 (2014) 10.1063/1.4896705.
- [12] F. T. Smith, „Diabatic and adiabatic representations for atomic collision problems“, *Phys. Rev.* **179**, 111 (1969) 10.1103/PhysRev.179.111.
- [13] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë, *Quantenmechanik. Band 1* (De Gruyter, 2009).
- [14] J. J. Sakurai, *Modern quantum mechanics* (Addison-Wesley, Boston, 2011).
- [15] K. Blum, *Density matrix theory and applications* (Springer, Berlin New York, 2012).
- [16] P. Dirac, „Note on exchange phenomena in the Thomas atom“, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376 (1930) 10.1017/S0305004100016108.
- [17] A. Raab, „On the Dirac–Frenkel/McLachlan variational principle“, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 674 (2000) 10.1016/S0009-2614(00)00200-1.
- [18] M. Beck, A. Jäckle, G. Worth und H.-D. Meyer, „The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method: a highly efficient algorithm for propagating wavepackets“, *Phys. Rep.* **324**, 1 (2000) 10.1016/S0370-1573(99)00047-2.
- [19] W. Press, *Numerical recipes: the art of scientific computing* (Cambridge University Press, Cambridge, UK New York, 2007).

- 
- [20] V. May und O. Kühn, *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [21] P. Saalfrank, „Stochastic wave packet vs. direct density matrix solution of Liouville-von Neumann equations for photodesorption problems“, *Chem. Phys.* **211**, 265 (1996) 10.1016/0301-0104(96)00178-4.
- [22] D. E. Makarov und H. Metiu, „Quantum dynamics with dissipation: A treatment of dephasing in the stochastic Schrödinger equation“, *J. Chem. Phys.* **111**, 10126 (1999) 10.1063/1.480390.
- [23] K. Mølmer, Y. Castin und J. Dalibard, „Monte Carlo wave-function method in quantum optics“, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 524 (1993) 10.1364/JOSAB.10.000524.
- [24] D. Egorova, M. Thoss, W. Domcke und H. Wang, „Modeling of ultrafast electron-transfer processes: Validity of multilevel Redfield theory“, *J. Chem. Phys.* **119**, 2761 (2003) 10.1063/1.1587121.
- [25] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship und G. R. Fleming, „Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis“, *Nature* **434**, 625 (2005) 10.1038/nature03429.
- [26] P. Kjellberg, B. Brüggemann und T. Pullerits, „Two-dimensional electronic spectroscopy of an excitonically coupled dimer“, *Phys. Rev. B* **74**, 024303 (2006) 10.1103/PhysRevB.74.024303.
- [27] G. Ebel und R. Schinke, „Molecular spectroscopy with light pulses of arbitrary pulse shape and field strength: A nonperturbative approach“, *J. Chem. Phys.* **101**, 1865 (1994) 10.1063/1.467697.
- [28] H.-S. Tan, „Theory and phase-cycling scheme selection principles of collinear phase coherent multi-dimensional optical spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **129**, 124501 (2008) 10.1063/1.2978381.
- [29] L. Seidner, G. Stock und W. Domcke, „Nonperturbative approach to femtosecond spectroscopy: General theory and application to multidimensional nonadiabatic photoisomerization processes“, *J. Chem. Phys.* **103**, 3998 (1995) 10.1063/1.469586.

- [30] M. Kess, C. Brüning und V. Engel, „Multiple time scale population transfer-dynamics in coupled electronic states“, *Chem. Phys.* **442**, 26 (2014) 10.1016/j.chemphys.2014.01.011.
- [31] R. A. Marcus, „Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment“, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 599 (1993) 10.1103/RevModPhys.65.599.
- [32] C. Lambert, S. Amthor und J. Schelter, „From valence trapped to valence delocalized by bridge state modification in bis(triarylamine) radical cations: Evaluation of coupling matrix elements in a three-level system“, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6474 (2004) 10.1021/jp048449s.
- [33] J. Seibt, A. Schaumlöffel, C. Lambert und V. Engel, „Quantum study of the absorption spectroscopy of bis(triarylamine) radical cations“, *J. Phys. Chem. A* **112**, 10178 (2008) 10.1021/jp804779s.
- [34] J. Fleck, J. Morris und M. Feit, „Time-dependent propagation of high energy laser beams through the atmosphere“, *Appl. Phys.* **10**, 129 (1976) 10.1007/BF00896333.
- [35] M. Feit, J. Fleck und A. Steiger, „Solution of the Schrödinger equation by a spectral method“, *J. Comp. Phys.* **47**, 412 (1982) 10.1016/0021-9991(82)90091-2.
- [36] M. Feit und J. Fleck, „Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II: Vibrational energy levels of triatomic molecules“, *J. Chem. Phys.* **78**, 301 (1983) 10.1063/1.444501.
- [37] B. Wolfseder und W. Domcke, „Multi-mode vibronic coupling with dissipation. Application of the Monte Carlo wavefunction propagation method“, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 370 (1995) 10.1016/0009-2614(95)00134-P.
- [38] D. Tannor, *Introduction to quantum mechanics; A time-dependent perspective* (University Science Books, 2007).
- [39] R. Robinett, „Quantum wave packet revivals“, *Phys. Rep.* **392**, 1 (2004) 10.1016/j.physrep.2003.11.002.

- 
- [40] A. Heckmann und C. Lambert, „Organic mixed-valence compounds: A playground for electrons and holes“, *Angew. Chem. Int. Edit.* **51**, 326 (2012) 10.1002/anie.201100944.
- [41] O. Kühn, V. May und M. Schreiber, „Dissipative vibrational dynamics in a curve-crossing system“, *J. Chem. Phys.* **101**, 10404 (1994) 10.1063/1.467921.
- [42] M. Keß und V. Engel, „Two-dimensional femtosecond optical spectroscopy of trapping dynamics in a charge-transfer process“, *Chem. Phys. Lett.* **650**, 41 (2016) 10.1016/j.cplett.2016.02.046.
- [43] K.-M. Chen und C.-C. Pei, „An analytic formula of one-dimensional Franck-Condon factors for linear harmonic oscillators“, *J. Mol. Spectrosc.* **140**, 401 (1990) 10.1016/0022-2852(90)90150-0.
- [44] J. Albert, A. Schubert und V. Engel, „Two-dimensional vibronic spectroscopy of molecular predissociation“, *New J. Phys.* **15**, 025008 (2013) 10.1088/1367-2630/15/2/025008.
- [45] C. Kreisbeck, T. Kramer und A. Aspuru-Guzik, „Disentangling electronic and vibronic coherences in two-dimensional echo spectra“, *J. Phys. Chem. B* **117**, 9380 (2013) 10.1021/jp405421d.
- [46] C. Lambert, M. Moos, A. Schmiedel, M. Holzapfel, J. Schäfer, M. Kess und V. Engel, „How fast is optically induced electron transfer in organic mixed valence systems?“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, eingereicht (2016).
- [47] P. Sulzer und K. Wieland, „Intensitätsverteilung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums in Abhängigkeit von Temperatur und Wellenzahl“, *Helv. Phys. Acta* **25**, 653 (1952) 10.5169/seals-112329.
- [48] C. Weinert, B. Wezislá, J. Lindner und P. Vöhringer, „Ultrafast primary processes of the stable neutral organic radical, 1,3,5-triphenylverdazyl, in liquid solution“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 13659 (2015) 10.1039/C5CP01383F.

- [49] R. Kosloff und H. Tal-Ezer, „A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the schrödinger equation on a grid“, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 223 (1986) 10.1016/0009-2614(86)80262-7.
- [50] M. B. Robin und P. Day, „Mixed valence chemistry - A survey and classification“, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **10**, 247 (1968) 10.1016/S0065-2792(08)60179-X.
- [51] H. van Amerongen, L. Valkunas und R. van Grondelle, *Photosynthetic excitons* (World Scientific, Singapore River Edge, N.J, 2000).
- [52] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu und J. Cornil, „Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture“, *Chem. Rev.* **104**, 4971 (2004) 10.1021/cr040084k.
- [53] A. S. Davydov, *Theory of molecular excitons* (Springer Media, LLC, Berlin, 1971).
- [54] M. Schröter, S. Ivanov, J. Schulze, S. Polyutov, Y. Yan, T. Pulle-rits und O. Kühn, „Exciton–vibrational coupling in the dynamics and spectroscopy of Frenkel excitons in molecular aggregates“, *Phys. Rep.* **567**, 1 (2015) 10.1016/j.physrep.2014.12.001.
- [55] D. A. L. Valkunas und T. Mančal, *Molecular excitation dynamics and relaxation* (Wiley-VCH, Weinheim, 2013).
- [56] J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, Z. Chen, V. Dehm und F. Würthner, „On the geometry dependence of molecular dimer spectra with an application to aggregates of perylene bisimide“, *Chem. Phys.* **328**, 354 (2006) 10.1016/j.chemphys.2006.07.023.
- [57] J. Seibt, K. Renziehausen, D. V. Voronine und V. Engel, „Probing the geometry dependence of molecular dimers with two-dimensional-vibronic spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **130**, 134318 (2009) 10.1063/1.3086935.
- [58] J. Seibt und V. Engel, „Absorption and emission spectroscopy of molecular trimers: Cyclic versus linear geometries“, *Chem. Phys.* **347**, 120 (2008) 10.1016/j.chemphys.2007.10.014.

- 
- [59] J. Wehner und V. Engel, *in Vorbereitung* (2016).
- [60] A. Eisfeld, L. Braun, W. T. Strunz, J. S. Briggs, J. Beck und V. Engel, „Vibronic energies and spectra of molecular dimers“, *J. Chem. Phys.* **122**, 134103 (2005) 10.1063/1.1861883.
- [61] Y. P. Du, D. L. Parker, W. L. Davis und G. Cao, „Reduction of partial-volume artifacts with zero-filled interpolation in three-dimensional MR angiography“, *J. Magn. Reson. Imaging* **4**, 733 (1994) 10.1002/jmri.1880040517.
- [62] D. Egorova, M. F. Gelin und W. Domcke, „Analysis of cross peaks in two-dimensional electronic photon-echo spectroscopy for simple models with vibrations and dissipation“, *J. Chem. Phys.* **126**, 074314 (2007) 10.1063/1.2435353.
- [63] D. Egorova, „Detection of electronic and vibrational coherences in molecular systems by 2D electronic photon echo spectroscopy“, *Chem. Phys.* **347**, 166 (2008) 10.1016/j.chemphys.2007.12.019.
- [64] J. Seibt, T. Winkler, K. Renziehausen, V. Dehm, F. Würthner, H.-D. Meyer und V. Engel, „Vibronic transitions and quantum dynamics in molecular oligomers: A theoretical analysis with an application to aggregates of perylene bisimides“, *J. Phys. Chem. A* **113**, 13475 (2009) 10.1021/jp904892v.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben. Mein Betreuer Prof. Dr. Volker Engel hat sich stets für Diskussionen, Fragen und Probleme viel Zeit genommen. Er hat mir zahlreiche Konferenzteilnahmen und insbesondere einen halbjährigen Auslandsaufenthalt in England ermöglicht. All das ist nicht selbstverständlich, ich bedanke mich sehr herzlich dafür.

Vielen Dank geht auch an alle Mitglieder des AK Engel, die mir eine sehr angenehme Zeit bereitet haben. Besonders sind hier meine Bürokollegen Johannes Wehner und Christoph Brüning zu nennen, die jederzeit für fachliche (und auch weniger fachliche) Diskussionen zur Verfügung standen, stets eine große Hilfe waren und mir immer Süßigkeiten angeboten haben. Genauso Dank gilt allen weiteren Arbeitskreismitgliedern Julian Albert, Kilian Hader, Klaus Renziehausen, Mirjam Falge, Alexander Schubert und Robert Eisner. All die Kaffeepausen, Mensabesuche und spaßigen Konferenzteilnahmen sind in guter Erinnerung geblieben.

Danken möchte ich auch Uschi Rüppel, sowohl für die Hilfe bei der Überwindung bürokratischer Hürden als auch für all die netten Anekdoten, die in den Kaffeepausen für Erheiterung gesorgt haben.

Nicht zu vergessen sind alle Mitglieder des AK Engels. Prof. Dr. Bernd Engels danke ich für die Sommerfeste, Skiseminare und für die Anfertigung des Zweitgutachtens. Allen Mitglieder des Arbeitskreises ist für die gute Zeit und angenehme Atmosphäre am Hubland Nord gedankt, sei es in der Kochgruppe, Pestogruppe, beim Grillen oder bei einer der vielen weiteren Unternehmungen.

Prof. Dr. Graham Worth hat mich sehr herzlich in Birmingham empfangen und beim Erlernen von MCTDH unterstützt. Die Gruppe um Iakov

Polyak, Gareth Richings, Chris Robertson, Eryn Spinlove und Marcus Taylor hat mir eine angenehme Zeit in England bereitet. Vielen Dank dafür.

Dank gebührt auch der DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs 1221 und der Forschergruppe 1809.

Schlussendlich möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die für die nötige Abwechslung von der täglichen Routine gesorgt haben. Ganz besonderer Dank gilt hier meiner Freundin Paula, die während dieser Arbeit und insbesondere in den schwierigeren Zeiten eine riesige Unterstützung für mich war.